

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ

ИЗВЕСТИЯ  
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ  
ЗАВЕДЕНИЙ

---

*Лесной журнал*

Материалы исследований по государственной научно-технической  
программе «Комплексное использование и воспроизводство  
древесного сырья»

Издается с февраля 1958 г.

Выходит 6 раз в год

2—3

1993

АРХАНГЕЛЬСК

АРХАНГЕЛЬСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. В. В. КУЙБЫШЕВА

Главный редактор — акад. **И. С. Мелехов**.  
 Заместители главного редактора:  
 акад. **О. М. Соколов**,  
 проф. **Е. С. Романов**, проф. **С. И. Морозов**.

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

Проф. **Ю. Г. Бутко**, проф. **А. В. Веретенников**, проф. **Е. Д. Гельфанд**,  
 проф. **И. И. Гусев**, проф. **Р. Е. Калитеевский**, проф. **А. Н. Кириллов**,  
 проф. **Н. П. Коваленко**, акад. **В. А. Кучерявый**, проф. **Н. В. Лившиц**,  
 проф. **Е. Г. Мозолевская**, доц. **О. А. Неволли**, акад. **А. Н. Обливин**,  
 акад. **В. И. Онегин**, акад. **А. Р. Родин**, д-р биол. наук **Л. П. Рысин**,  
 проф. **В. П. Рябчук**, проф. **Е. Д. Сабо**, проф. **В. И. Санев**, акад. **О. А. Терентьев**,  
 проф. **Н. И. Федоров**, проф. **В. Я. Харитонов**, д-р с.-х. наук  
**Г. А. Чибисов**, акад. **Г. М. Шутов**, проф. **В. В. Щелкунов**, проф.  
**А. А. Эльберт**.

Ответственный секретарь **Р. В. Белякова**.

«Лесной журнал» публикует научные статьи по всем отраслям лесного дела, сообщения о внедрении законченных исследований в производство, о передовом опыте в лесном хозяйстве и лесной промышленности, информации о научной жизни высших учебных заведений, рекламные материалы и объявления. Предназначается для научных работников, аспирантов, инженеров лесного хозяйства и лесной промышленности, преподавателей вузов и техникумов, студентов старших курсов лесотехнических институтов.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ  
 «ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ» № 2—3

Редакторы **Н. П. Бойкова**, **Л. С. Окулова**. Корректор **Л. Л. Аксенова**.

Сдан в набор 23.07.93. Подписан в печать 26.10.93.  
 Форм. бум. 70 × 108<sup>1/16</sup>. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая.  
 Усл. печ. л. 19,872. Усл. кр.-отг. 19,872. Уч.-изд. л. 24,11. Тираж 1 000 экз. Заказ 3596. Цена 50 р.  
 Архангельский орден Трудового Красного Знамени лесотехнический институт  
 им. В. В. Куйбышева

Адрес редакции: 163007, Архангельск, 7, наб. Сев. Двины, 17, тел. 44-13-37.

Типография издательства «Правда Севера», 163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, 32

## ЛЕСНОЕ ХОЗЯЙСТВО

УДК 630\*187

ЦЕЛЕВОЕ ВОСПРОИЗВОДСТВО ЛЕСОВ  
НА ОСНОВЕ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТИПОЛОГИИ ЛЕСА

Г. А. ЧИБИСОВ

Архангельский институт леса и лесохимии

Лесам Европейского Севера присущи естественные (эндогенные) и антропогенные (экзогенные) сукцессии. Вследствие длительного и интенсивного воздействия рубок, лесных пожаров формирование антропогенных лесов остается здесь ведущим, основным географическим явлением в пространстве и во времени.

В зависимости от характера лесовозобновления, его продолжительности и интенсивности складываются лесообразовательные процессы, морфоструктура формирующихся лесов и деревьев в фитоценозах, внутри- и межвидовые отношения древесных пород, эколого-фитоценологические особенности. В хозяйственном отношении, с позиций определения путей лесовыращивания, тенденций продукционных процессов, наиболее важен начальный период формирования производных лесов.

Все антропогенные леса можно объединить в три группы в зависимости от лесообразующих факторов: рубок и лесных пожаров; выборочных, постепенных, комплексных рубок главного пользования; лесокультурного производства. В зависимости от лесорастительных условий, породного состава, строения в пределах каждой группы выделяются различные производные фитоценологические формации.

Наибольшим разнообразием сукцессионных рядов, начиная с типов вырубков, отличается первая группа лесообразования. После сплошных рубок здесь формируются лиственно-еловые (березовые, осиновые со вторым ярусом ели) насаждения; смешанные сосняки с разным участием лиственных (береза и осина свыше 20 % по числу стволов, сосна не менее 1 тыс. шт./га), а также ели в составе (более 1 тыс. шт./га) или с еловым ярусом; чистые хвойные и лиственные. Эти формации, вызванные последующим лесовозобновлением, наиболее полно представлены в лесном фонде. После лесных пожаров на вырубках лесообразование идет ускоренным темпом через этап пирогенных вырубков. Сюда относятся также насаждения, созданные посевом (преобладающим в лесокультурном производстве Севера) и посадкой сосны и ели, не пройденные своевременными рубками ухода (смешанные сосновые и лиственно-еловые) и не отличающиеся от формаций естественного происхождения.

В отдельную подгруппу следует выделять насаждения, формирующиеся из подроста предварительной генерации. Это елово-лиственная формация, имеющая отличительные черты по подзонам тайги, особенно северной и средней, вследствие различной высоты, возраста, густоты. В южной подзоне эти насаждения близки к лиственно-еловым с елью последующей генерации. В зависимости от количества и высоты сохраненной ели при рубках состав может быть разным: смешанные с преобладанием лиственных, елово-лиственные, чистые ельники (последние формируются редко).

История концентрированных рубок свидетельствует, что, как правило, при наличии на вырубках источников обсеменения, оставляемых стихийно или целенаправленно, лесообразование шло за счет хвойных как предварительной, так и последующей генерации.

После различных способов несплошных рубок главного пользования (вторая группа лесов) производные насаждения формируются в результате сопутствующего, последующего и предварительного возобновления (при равномерно- и неравномерно-постепенных рубках) или только предварительного (при длительно-постепенных, выборочных). В любом случае период лесовозобновления и формирования короткой, а породный состав ограниченный.

В третью группу входят лесные культурфитоценозы.

Возникновение вторичных лесов полностью отражает историю и интенсивность лесоэксплуатации спелых коренных древостоев. В биологическом и хозяйственном аспектах следует различать смену пород, зависящую от типа леса и подзоны тайги (длительно-производные типы), и породного состава (коротко-производные).

Устойчивая смена пород происходит в незначительных масштабах, в ограниченных лесорастительных условиях, как правило, при смене сосняков на ельники (брусничные, лишайниковые); ельников избыточно увлажненных (травяно-болотные) на лиственные. При несплошных рубках смена пород и породного состава наблюдается редко.

В среднем по всем типам леса смена сосняков на ельники в северной подзоне происходит на 7 % площади, в средней — 25 %; ельников на сосняки соответственно 6 и 1 %.

Типичное, наиболее распространенное явление в лесах Европейского Севера — смена породного состава: формирование смешанных лесов с участием коренной породы. Закономерно увеличение участия лиственных пород от исходных сосняков к ельникам и от северной подзоны к средней (от 31 до 51 и от 43 до 68 % соответственно). При естественном ходе развития этих временно-производных формаций восстанавливаются коренные исходные древостой. Наибольшее распространение и хозяйственную ценность имеют лиственно-еловые, елово-лиственные и смешанные сосняки. В пределах типа леса их представленность в зависимости от возраста существенно меняется.

Смена породного состава — динамичный лесообразовательный процесс, определяемый зонально-типологическими особенностями, характером рубок и лесовозобновления. И хотя он продолжителен по времени, но, как правило, к смене пород не приводит. Однородность состава сохраняется лишь на отдельных возрастных этапах.

В оценке процессов лесообразования и формирования вторичных лесов нельзя обойти развитие типа леса. Недостаточная разработанность классификации производных лесов не всегда позволяет эффективно использовать типологические принципы как в теории, так и в практике хозяйства. Остро ощущается необходимость типизации производных лесов с учетом их происхождения, лесообразовательных процессов, формирования леса. Как отмечал И. С. Мелехов, «Большое значение имеет рассмотрение типов леса не только в пространстве, но и во времени. При этом фактор времени в типологическом изучении лесов приобретает все более первостепенное не только теоретическое, но и практическое значение» [7].

До сих пор ни одна классификация типов леса не дает не только количественных, но и качественных критериев определения типа леса в возрастной динамике или по этапам его формирования. Тип леса как тип биогеоценоза не является постоянным, однородным в течение всего времени существования. С этих позиций большие возможности открывает динамическая типология ([3—9] и др.). При изучении типов

леса, их использовании на практике необходимо учитывать происхождение типа леса, этапы его формирования и происшедшие смены, определять тенденции дальнейшего развития при естественном ходе событий и вмешательстве человека.

Динамическая типология должна выявлять наиболее существенные этапы [7]. При лесовыращивании, обеспечении устойчивости лесных экосистем, целенаправленном формировании лесообразовательных процессов это этап молодняков. Имеется мнение [2, 13], что все разнообразие молодняков в пределах типа леса следует рассматривать как типы формирования молодняков (типы молодняков), насаждений, вкладывая в определение типа леса главным образом происхождение (например беспожарные, послепожарные, смешанные). Считается, что процесс формирования молодняков не может быть однозначно детерминирован типом леса, хотя признается, что общие пределы их разнообразия и особенно дальнейший рост и развитие определяются именно типом леса.

Поскольку при выделении временных (по Г. Ф. Морозову) или производных (по В. Н. Сукачеву) типов леса констатируется лишь фактическое состояние выдела и неизвестна динамика дальнейших его превращений, важно для каждого производного типа леса определить, на преобладание какого насаждения проектируется ведение лесного хозяйства [1].

В схеме типов леса по подзонам тайги Европейского Севера [12] предусматривается тенденция лесообразовательных процессов. Основные группы типов производных лесов, их характеристика и связь с коренными наиболее полно представлены в «Руководстве по выделению групп производных типов леса в лесной зоне европейской части РСФСР» [11]. Однако схемы групп разработаны для устойчиво- и длительно-производных березняков и осинников; другие породы, в том числе и главные, рассматриваются как сопутствующие.

В лесообразовательных процессах большая роль принадлежит образованию чистых, смешанных, простых и сложных форм, интенсивности и характеру взаимоотношений между древесными породами в лесных сообществах. Иначе говоря, состав формирующегося насаждения является не только важным показателем для хозяйственного воздействия, но и основным критерием лесообразования.

Оценка лесообразования, определение типов производных лесов на первых возрастных этапах по одной лесообразующей породе или по исходному коренному типу леса недостаточны для текущего, перспективного планирования и управления лесовыращиванием, лесопользованием. Понятие «тип формирования» (молодняков, насаждений) неадекватно понятию «тип леса»: в одном типе леса может быть несколько типов формирования, а в одном типе формирования — несколько типов леса.

С учетом общих признаков для выделения типов леса и в зависимости от типа лесообразовательного процесса целесообразно классифицировать производные молодые леса как типы лесных биогеоценозов, положив в основу состав древесных пород. Тип биогеоценоза в большей степени отражает структурно-функциональные особенности молодняков, как их динамизм в целом, так и тенденции и скорость смены породного состава, характер взаимоотношений составляющих пород. При этом упрощается и дифференцируется обоснование, выбор хозяйственного воздействия и его интенсивности, цели лесовыращивания в соответствии с конкретными условиями среды и роста. В названии биогеоценозов должна быть отражена эдифицирующая роль древесной породы на данном этапе. По официально действующим в настоящее время схемам групп типов леса производных лесов [10, 11] из-под ельников черничных, например, выделяется березняк чернично-крупно-

травный (средняя подзона) с сопутствующими породами осиной, березой, елью, сосной. Этого явно недостаточно для понимания границ существования типа, его происхождения, напряженности роста, природы взаимоотношений древесных пород, доли и значения их участия в формировании, динамики развития, а главное, определения степени хозяйственного воздействия и путей лесовыращивания.

Уточняя тенденции лесообразовательных процессов [12], для первого типа лесообразования динамику типов биогеоценозов можно представить следующей схемой (табл. 1).

Таблица 1

Коренной тип леса	Динамика типов леса по подзонам тайги		Производный тип леса
	Этап лесообразовательного процесса		
	Тип вырубки	Тип лесного биогеоценоза	
	Северная подзона		
Сосняки: лишайниковый брусничный черничный свежий	Лишайниковая	Сосняк лишайниковый Ельник »	Сосняк лишайниковый Ельник »
	Луговиковая, кипрейно-паловая, вересковая	Сосново-березовый брусничный То же со вторым ярусом ели Ельник брусничный	Сосняк брусничный Сосново-еловый брусничный Ельник брусничный*
	Луговиковая, кипрейно-паловая	Листоვნно-сосновый черничный Березово-сосновый черничный Листоვნно-сосновый черничный со вторым ярусом ели Ельник черничный	Сосняк черничный То же Сосново-еловый черничный
долгомoшный	Долгомoшная, сфагно-паловая	Сосново-березовый долгомoшный, сосняк долгомoшный Сосново-березовый черничный влажный	Ельник черничный свежий* Сосняк долгомoшный Сосняк черничный влажный
Ельнички: кисличный	Крупнотравная	Сосняк сфагновый Березняк сфагновый	Сосняк сфагновый Березняк сфагновый**
	Луговиковая, кипрейно-паловая	Березово-еловый кисличный Осново-еловый кисличный Елово-лиственный кисличный То же, черничный	Ельник кисличный То же » Ельник черничный свежий
черничный свежий долгомoшный	Луговиковая, сфагно-паловая	Березняк долгомoшный Березово-еловый долгомoшный Березово-еловый черничный влажный Березово-еловый долгомoшный Елово-березовый долгомoшный Елово-березовый черничный влажный	Березняк долгомoшный** Ельник долгомoшный Ельник черничный влажный Ельник долгомoшный То же Ельник черничный влажный

В пределах подзон тайги могут формироваться одноименные биогеоценозы. Они различны по производительности, густоте. Отмечено закономерное снижение класса бонитета и увеличение густоты при продвижении с юга на север.

Важен вопрос о продолжительности, границах существования производных смешанных по составу фитоценозов при сохранении постепенности перехода из одного качественного состояния в другое. Применяющаяся градация по возрастным этапам не отражает эндогенных процессов. Некоторые классификации ориентируются на периоды роста.

сфагновый	Сфагновая	Березняк сфагновый Березово-еловый сфагновый Елово-березовый сфагновый	Березняк сфагновый** Ельник сфагновый То же
Сосняки: лишайниковый	Лишайниковая	Средняя подзона Сосняк лишайниковый Ельник лишайниковый	Сосняк лишайниковый Ельник лишайниковый**
брусничный	Вересковая, вейниковая, кипрейно-паловая	Сосняк вересковый Сосново-березовый брусничный То же со вторым ярусом ели Ельник брусничный	Сосняк вересковый** Сосново-еловый брусничный Ельник брусничный**
черничный свежий	Вейниковая, луговиковая, кипрейно-паловая	Сосново-лиственный черничный Березово-сосновый черничный Ельник черничный	Сосняк черничный свежий То же Ельник черничный**
кисличный	Вейниковая, крупнотравная, кипрейно-паловая	Сосново-лиственный кисличный То же со вторым ярусом ели	Сосняк кисличный Сосново-еловый кисличный
долгомощный	Долгомощная	Сосняк долгомощный Сосново-березовый долгомощный (черничный влажный) с участием ели	Сосняк долгомощный Сосняк долгомощный, черничный влажный
сфагновый	Сфагновая	Сосняк сфагновый Березняк сфагловый	Сосняк сфагновый Березняк сфагловый**
Ельники: кисличный	Крупнотравная, кипрейно-паловая, ряблениковая	Листоново-еловый кисличный (крупнотравный) Елово-лиственный кисличный	Ельник кисличный То же
черничный свежий	Вейниковая, луговиковая, малинниковая, кипрейно-паловая	Листоново-еловый черничный Елово-лиственный черничный Осинник черничный	Ельник черничный свежий То же Осинник черничный**
долгомощный черничный влажный	Долгомощная	Березняк долгомощный (черничный влажный) Березово-еловый (елово-лиственный) долгомощный (черничный влажный)	Березняк долгомощный** Ельник долгомощный (черничный влажный)
сфагновый	Сфагновая	Березняк сфагловый Березово-еловый (елово-лиственный) сфагловый	Березово-сфагловый** Ельник сфагловый

\* При наличии семенников сосны возможно формирование ельников с разной долей участия сосны (смешанные ельники, сосняки). \*\* Смена пород, смена типов леса.

При естественном, спонтанном, развитии биогеоценозов их относительная устойчивость зависит от роли (эдифицирующая, индикационная) составляющих древесных пород, их толерантности, напряженности роста. Длительность перехода, напряженность смены, роста зависят от подзоны, лесорастительных (прежде всего эдафических) условий, густоты, доли участия лесообразующей породы в составе, происхождения.

Формирование производных лесов имеет зонально-типологические закономерности, проявляющиеся в скорости лесовозобновительных процессов, породном составе, густоте, напряженности эколого-фитоценологических факторов.

Для формаций последующей генерации общей характерной чертой является увеличение густоты, периода возобновления, наступления фазы кульминации и стагнации роста, дифференциации в направлении с юга на север, а в пределах подзон тайги — от лучших лесорастительных условий к худшим. Степень проявления биоэкологических свойств древесных пород зависит от конкретных эдафических условий.

В формациях предварительной генерации (елово-лиственные) исходное начало заложено в коренных древостоях, где все закономерные процессы изменения густоты, возраста, роста пройдены под пологом в течение длительного периода времени. Этим определяются пути и особенности формирования производных биогеоценозов.

Концепция причинно-следственных связей процесса формирования производных биогеоценозов может быть выражена следующей схемой: климат → почва → тип биогеоценоза ⇌ густота ⇌ конкуренция ⇌ дифференциация ⇌ сукцессия.

Классификация формирования биогеоценозов по фитоценологическому признаку имеет существенное практическое значение. Хозяйственная оценка лесов в сопоставимых лесорастительных условиях показывает, что запас и выход ликвидной древесины при смене пород (хвойных на лиственные) и породного состава выше, чем в коренных древостоях. Однако таксовая стоимость производных формаций значительно ниже (в относительных единицах: сосняки — 1,0; ельники — 0,51; березняки — 0,21; осинники — 0,29; лиственно-еловые древостои — 0,26; елово-лиственные — 0,27; смешанные сосняки — 0,58), следовательно, такая смена в лесах Европейского Севера нежелательна.

В динамике лесных экосистем важна оценка биологической продуктивности. На Европейском Севере ежегодно при сплошных концентрированных рубках выносятся около 65 млн т органической массы в абс. сухом состоянии, в том числе кроновой части более 18 млн т. В связи с длительностью лесообразовательных процессов, различной их интенсивностью и неравномерностью по площади не происходит компенсации вынесенной органической массы. Наблюдается прогрессирующее снижение производительности лесных почв.

Густота, определяемая лесорастительными условиями, обеспечивает на первых возрастных этапах становление и дальнейшие качественные превращения биогеоценозов. От нее зависят рост древесных пород, напряженность внутри- и межвидовых взаимоотношений, самоизреживание. Густота является не только наиболее важным фитоценологическим показателем, но и хозяйственным критерием, особенно при целевом лесовыращивании. Устойчивость экосистемы, обеспечивающая реализацию хозяйственных целей, качественную и количественную продуктивность, зависит от системности и интенсивности рубок ухода. Например, характеристика сосняков и ельников оптимального состояния, формируемых рубками ухода из сосново-лиственных и лиственно-еловых насаждений в средней подзоне тайги при доле лиственных 20 %, дана в табл. 2, 3. Они позволяют ориентироваться не только на лесовыращивание, но и на регламентацию параметров рубок ухода и оценку их качества.

Таблица 2

## Характеристика сосняков

Возраст, лет	Кисличный				Черничный				Брусничный			
	Средняя высота, м	Площадь поперечных сечений, м <sup>2</sup> /га	Число стволов, шт./га	Запас, м <sup>3</sup> /га	Средняя высота, м	Площадь поперечных сечений, м <sup>2</sup> /га	Число стволов, шт./га	Запас, м <sup>3</sup> /га	Средняя высота, м	Площадь поперечных сечений, м <sup>2</sup> /га	Число стволов, шт./га	Запас, м <sup>3</sup> /га
10	3,2	2,39	3580	7,9	2,7	1,64	4319	5,8	2,3	1,08	5156	4,2
20	9,0	13,44	1361	6,7	7,4	10,77	1722	4,7	6,1	8,51	2172	3,3
30	12,7	18,79	879	12,2	10,7	15,88	1086	9,0	9,0	13,34	1351	6,7
40	15,5	21,99	666	16,8	13,7	19,48	771	13,4	11,7	16,83	943	10,2
50	17,2	23,65	572	19,7	15,5	21,26	644	16,2	13,6	18,83	758	12,9
60	19,2	25,37	485	23,3	17,0	22,58	560	18,6	15,1	20,21	647	15,1
70	21,0	26,75	423	26,5	18,5	23,76	492	21,1	16,4	21,27	570	17,0
80	22,5	27,79	380	29,3	19,6	24,55	450	22,9	17,5	22,09	515	18,7
90	23,9	28,68	345	31,9	20,9	25,42	406	25,1	18,6	22,85	468	20,4
100	25,0	29,34	321	34,0	21,8	25,98	380	26,6	19,4	23,36	437	21,6

Таблица 3

## Характеристика ельников

Возраст, лет	Кисличный				Черничный				Чернично-долгомошный			
	Средняя высота, м	Площадь поперечных сечений, м <sup>2</sup> /га	Число стволов, шт./га	Запас, м <sup>3</sup> /га	Средняя высота, м	Площадь поперечных сечений, м <sup>2</sup> /га	Число стволов, шт./га	Запас, м <sup>3</sup> /га	Средняя высота, м	Площадь поперечных сечений, м <sup>2</sup> /га	Число стволов, шт./га	Запас, м <sup>3</sup> /га
10	1,8	0,37	5650	2,2	3,8	4,08	3648	14	3,1	2,77	4580	9,1
20	4,5	5,37	3000	18	6,3	9,29	2190	36	5,3	7,46	2709	27
30	7,8	12,00	1692	53	9,1	14,14	1396	70	7,8	12,04	1700	54
40	11,4	17,62	1046	103	11,8	17,80	979	107	10,4	15,76	1149	86
50	14,6	21,43	739	153	14,4	20,61	732	145	12,5	18,15	879	114
60	17,0	23,74	589	192	16,3	22,31	606	174	14,5	20,03	701	142
70	18,9	25,32	501	224	17,5	23,27	543	193	15,7	21,02	619	159
80	20,3	26,35	448	249	18,7	24,14	489	212	16,7	21,77	561	173
90	21,5	27,17	409	270	19,7	24,81	449	228	17,4	22,26	526	184
100	22,5	27,80	380	287								

Для управления динамикой лесных экосистем, лесовыращиванием необходимо разработать эколого-биофизическую модель как фитоценозов, так и отдельных деревьев. Ее составной частью должно стать определение общего баланса биологической продуктивности, выноса и накопления органики и влияние на плодородие лесных почв.

Изучение формирования антропогенных лесов, сукцессионных типов леса как единого динамического процесса позволяет осуществить мониторинг за ходом воспроизводства лесных ресурсов, планирование организации и ведения лесного хозяйства, а также лесопользования в целом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Атрохин В. Г. Формирование высокопродуктивных насаждений. — М.: Лесн. пром-сть, 1980. — 230 с. [2]. Бабинцева Р. М., Бузыккин А. И., Ермоленко Л. Г. Изменение факторов среды и реакция сосны в связи с рубками ухода в смешанных сосново-лиственных молодняках Красноярского Приангарья // Возобновление и формирование лесов Сибири. — Красноярск: АН СССР, СО Ин-та леса и древесины, 1969. — С. 110—135. [3]. Буш К. К. Пути развития советской лесной типологии // Лесоведение. — 1974. — № 6. — С. 3—11. [4]. Буш К. К., Иевницкий И. К. Некоторые аспекты развития динамической типологии леса // Современные исследования ти-

пологин и пиропогин леса.—Архангельск: АИЛиЛХ, 1976.—С. 3—6. [5]. Колесников Б. П. Некоторые вопросы развития лесной типологии // Типы и динамика лесов Урала и Зауралья.—Свердловск, АН СССР, Ин-т экологии растений и животных, 1967.—С. 3—11. [6]. Мелехов И. С. Динамическая типология леса // Лесн. хоз-во.—1968.—№ 3.—С. 15—21. [7]. Мелехов И. С. Лесоведение.—М.: Лесн. пром-сть, 1980.—346 с. [8]. Мелехов И. С., Корконосова Л. И., Чертовской В. Г. Руководство по изучению типов концентрированных вырубок.—М.: Наука, 1965.—80 с. [9]. Набатов Н. М. Об этапах образования типа леса // Лесн. журн.—1975.—№ 4.—С. 13—16.—(Изв. высш. учеб. заведений). [10]. Рекомендации по выделению коренных и производных групп типов леса лесной зоны европейской части РСФСР / Ю. А. Лазарев, А. В. Побединский, Р. И. Ханбеков и др.—М.: ВНИИЛМ, 1982.—41 с. [11]. Руководство по выделению групп производных типов леса в лесной зоне европейской части РСФСР / Ю. А. Лазарев, А. В. Побединский, А. В. Письмеров и др.—М.: ВНИИЛМ, 1981.—19 с. [12]. Система лесного хозяйства на зонально-типологической основе / В. Ф. Цветков, В. Г. Чертовской, Г. А. Чибисов, А. А. Листов.—Архангельск, АИЛиЛХ, 1983.—88 с. [13]. Цветков В. Ф. Формирование сосновых насаждений Кольской лесорастительной области и система ведения в них хозяйства: Автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук.—Л., 1987.—40 с.

Поступила 14 апреля 1993 г.

УДК 630\*232

## ТИПОЛОГИЯ ЛЕСНЫХ КУЛЬТУР

Л. П. РЫСИН, С. Л. РЫСИН

Институт лесоведения РАН  
Московский государственный университет леса

Лесокультурное дело в нашей стране имеет многолетнюю историю. Искусственные насаждения занимают значительную территорию. Они исключительно разнообразны по местообитанию, породному составу, схемам смешения и т. д. Без систематизации этого многообразия невозможно обобщить и проанализировать огромный «натурный» материал и накопленный опыт. Теоретической и методологической основой такой систематизации должна стать типология лесных культур — наука о типах искусственных насаждений, базирующаяся на принципах лесной типологии — науки о типах леса.

Одним из основоположников отечественной лесной типологии был Г. Ф. Морозов. Если вначале при выделении типов насаждений он, как и А. А. Крюденер, приоритетное значение придавал почвенно-грунтовым условиям, принимая в качестве дополнительного критерия способ возобновления, то позже в числе основных лесообразователей, наряду с почвенно-грунтовыми условиями, он назвал климат, рельеф, влияние человека и лесоводственные свойства лесообразующих пород. Тип насаждения есть всегда явление и биологическое, и географическое, и социальное, и историческое — такова последняя позиция Г. Ф. Морозова в вопросе о сути понятия «тип леса». Этот подход, впоследствии развитый В. Н. Сукачевым, сейчас принято называть биогеоценотическим. Идеи, высказанные корифеями отечественного лесоведения, полностью сохраняют свое значение и в настоящее время.

Понятие «тип лесных культур» существует давно, но до сих пор не имеет однозначного определения. Различные авторы вкладывают в этот термин неодинаковое содержание.

В 1937 г. в нескольких номерах журнала «В защиту леса» была опубликована статья Н. Н. Степанова «Типы лесных культур» [11]. Однако автор не выделил и не описал типы уже существующих культур, а дал рекомендации по их созданию, основываясь на особенностях условий местообитания, биологической и экологической специфике лесообразующих пород.

Согласно ГОСТ 17559—82 под типом лесных культур следует понимать искусственные насаждения, характеризующиеся общими особенностями технологии создания, породного состава, размещения и густоты посадок [5]. Но есть и другие признаки [7]. М. В. Рубцов [8] для зоны смешанных лесов европейской части СССР использовал большое число показателей: состав древостоев, возраст, бонитет, полноту, тип местообитания, способ создания, время посадки и т. д., но при этом не выделил самих типов лесных культур, каждый из которых был бы очерчен определенными параметрами, достоверно отличающими его от других типов.

Еще Г. Н. Высоцкий [2] считал, что исходным моментом при изучении типов искусственных лесов должны быть различия в лесорастительных условиях; он же говорил о необходимости указывать типы лесных культур для каждого типа леса (типа условий местообитаний). На этих же позициях стоял другой известный лесовод Е. В. Алексеев, отмечавший в своих работах культуры, наиболее пригодные для того или иного типа леса. Эти взгляды были положены А. Л. Бельгардом в основу разработанной им концепции, предусматривающей создание стройной системы дифференциации лесорастительных условий с расчленением их на типы, каждый из которых обозначался соответствующим индексом, отражающим уровень поймы, механический состав почв, степень засоления и увлажнения. В общей сложности на территории степной зоны было выделено 64 типа лесорастительных условий. Эти идеи получили дальнейшее развитие в монографии А. Л. Бельгарда «Степное лесоведение» [1]. По мнению автора, каждый участок искусственного леса должен быть охарактеризован по лесорастительным условиям, а также типу экологической структуры и типу древостоя.

Необходимость выделения типов лесных культур на естественной основе — с учетом условий местопроизрастания — отмечали и другие авторы. Так, В. Е. Шмидт [12] направления лесокультурных работ связывал с типами местообитаний, используя в качестве основы известную эдафическую сетку Е. В. Алексеева — П. С. Погребняка.

Э. А. Репшас [6], изучавший особенности роста и формирования культур сосны на приморских дюнах южной Прибалтики, при дифференциации посадок опирался на различия в лесорастительных условиях и исходных типах леса. Вначале он учитывал генезис субстрата, рассматривая культуры на древних эоловых, перевейных древних эоловых и современных песках. В пределах этих групп в качестве следующего критерия принимали орографические условия: вершина дюны, ее склоны, равнинная низина, межбугровое понижение. В статье Э. А. Репшаса нет четко определенных типов лесных культур, но они «просматриваются» на общем фоне.

Е. Д. Годнев и С. Г. Русанов [4] для дифференциации типов лесных культур на равнинных территориях европейской части СССР также использовали типы лесорастительных условий. Кроме этого они принимали во внимание породный состав насаждений и способ посадки.

С нашей точки зрения тип лесных культур это тип искусственных лесных экосистем с определенным составом древостоя, созданных в однотипных условиях местопроизрастания. Главный показатель — состав древостоя и условия местопроизрастания, прочие показатели (способ посадки и др.) учитываются при выделении подтипов, вариантов и других более мелких градаций в пределах одного и того же типа лесных культур.

Вряд ли будут категорические возражения против использования типов условий местопроизрастания в качестве естественной основы типизации лесных культур. Вопрос в другом: как достаточно однозначно выделять и идентифицировать эти типы?

Известно, что каждый природный компонент континуален, меняется постепенно и в пространстве, и во времени; его состояние определяется действием некоторого множества факторов. Для того чтобы огромное многообразие условий среды подразделить на отдельные типы, мы предлагаем использовать несколько показателей с условно принятыми градациями, очерченными определенными параметрами. Совокупность последних дает целостную, достаточно разностороннюю характеристику типа условий местообитания.

Ранее [9, 10] при выделении и идентификации типов условий местообитания центральных областей Русской равнины принимали во внимание генетический тип рельефа, форму мезорельефа, почвообразующие породы, доминирующую генетическую разновидность почвы, степень оглеения, уровень грунтовых вод и карбонатность. Два первых показателя характеризуют рельеф, остальные — почвенные условия. Эти показатели подходят также к лесным культурам и типам условий местообитания, но их число можно сократить, приняв следующие категории:

1) генетический тип рельефа (моренные всхолмления, моренные равнины, задровые равнины, речные террасы и т. д.);

2) форма мезорельефа (повышенные, выровненные и пониженные участки водораздельных территорий, дюнные и грядовые всхолмления, замкнутые впадины, приручьевые ложбины и т. д.);

3) почвообразующие породы (пески, супеси, легкие и средние суглинки, пески и супеси с суглинистыми прослойками и т. д.);

4) доминирующая генетическая разновидность почв;

5) степень дренированности почв (хорошо дренированные, с временно избыточным увлажнением, с постоянным переувлажнением).

Альтернативная выборка признаков, в наибольшей степени соответствующих тому или иному местообитанию, дает совокупность параметров, характеризующих тип условий местообитания. Таким методом можно достаточно однозначно отнести конкретный участок лесных культур к определенному типу условий местообитания. Поскольку параметры по каждому показателю выбираются из сравнительно небольшого числа четко разграниченных признаков, двойственность в принятии решений становится минимальной.

Поскольку в тип лесных культур входят две составляющие: тип лесорастительных условий (условий местообитания) и состав насаждения, ассортимент входящих в него древесных и кустарниковых пород, соответственно из двух компонентов складывается и название типа лесных культур. Его первая часть характеризует породный состав насаждения, вторая — тип лесорастительных условий. Породный состав культур определяется по их состоянию на момент обследования. На первое место помещают название главной или преобладающей в составе насаждения породы. Далее указывают названия пород сопутствующих или представленных меньшим числом экземпляров. На последнее место ставят название кустарника (или кустарников), введенного в состав культур при их создании и сохранившегося в достаточном количестве. Породы деревьев и кустарников, возобновившихся естественным путем, в название типа культур включать не следует. При формировании второй части названия типа лесных культур сначала характеризуют генетическую форму рельефа, затем мезорельеф и, наконец, почвенные условия. Пример названия — культуры сосны с дубом на выровненных участках речных террас со среднеподзолистыми песчаными, хорошо дренированными почвами.

Многообразие типов лесных культур в значительной степени определяется плодородием местообитания, которое существенно влияет на рост тех или иных пород, возможности введения их в состав насаждений, применения более сложных форм смешения.

Перечень выделенных типов лесных культур может стать основой регионального лесокультурного кадастра, построенного на принципах региональных кадастров типов леса [3]. В свою очередь, кадастр позволит создать банк данных о лесных культурах, который послужит информационной базой при разработке и проведении лесохозяйственных мероприятий, а также при организации мониторинга лесных культур, для оценки состояния посадок и прогнозирования их развития.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бельгард А. Л. Степное лесоведение.— М.: Лесн. пром-сть, 1971.— 336 с.  
 [2]. Высоцкий Г. Н. О степном лесоразведении и степном лесоустройстве.— Киев, 1916. [3]. Гельтман В. С., Ловчий Н. Ф. Основные положения по составлению региональных кадастров типов леса // Региональные кадастры типов леса.— М.: Наука, 1990.— С. 5—11. [4]. Годнев Е. Д., Русанов С. Г. Типы лесных культур для равнинных лесов европейской части СССР.— М.; Л.: Гослесбумиздат, 1956.— 32 с.  
 [5]. ГОСТ 17559—82. Лесные культуры. Термины и определения.— Взамен ГОСТ 17559—72; Введ. с 01.07.1983.— М.: Изд-во стандартов, 1982.— 11 с. [6]. Репшас Э. А. Культуры сосны на приморских песках Южной Прибалтики и их рост в зависимости от степени развития почв, механического и минералогического состава песков // Биол. науки.— 1973.— № 9.— С. 116—122. [7]. Родни А. Р., Родни С. А. Лесные культуры и мелiorация.— М.: Агропромиздат, 1987.— 320 с. [8]. Рубцов М. В. Лесные культуры для зоны смешанных лесов.— М.: ЦБНТИ, 1971.— 46 с. [9]. Рысин Л. П. Концепция биогеоценоза и современная лесная типология // Структурно-функциональная организация биогеоценозов.— М.: Наука, 1980.— С. 23—38. [10]. Рысин Л. П. Опыт составления кадастра типов леса Подмосковья // Региональные кадастры типов леса.— М.: Наука, 1990.— С. 123—136. [11]. Степанов Н. Н. Типы лесных культур // В защиту леса.— 1937.— № 2.— С. 7—17; № 3.— С. 28—32; № 4.— С. 9—20. [12]. Шмидт В. Э. Лесные культуры в главнейших типах леса.— М.; Л.: Гослесбумиздат, 1948.— 132 с.

Поступила 16 марта 1993 г.

УДК 630\*85

## ПРОДУКТИВНОСТЬ СОСНЯКОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В СУМСКОЙ ОБЛАСТИ

А. П. РЯБОКОНЬ

УкрНИИЛХА

Для естественных сосняков Сумской области (ПЛО Сумылес) характерны высокие товарные свойства древесины. Так, на лесозаготовках в Литовском бору Тростянецкого лесхозага в 30-е гг. текущего столетия из одного хлыста получали по три девятиметровых пиловочных бревна. В районах с давними лесокультурными традициями в главную рубку начинают вовлекаться спелые древостой лесных культур. Процессу выращивания сосняков уделялось значительное внимание в лесоводственной литературе. Конечный же результат изучен недостаточно. Ранее проведенные исследования [2] свидетельствуют о существенном различии в качестве древесины культур и естественных сосняков. В условиях интенсификации лесовыращивания сосновых культур актуально исследовать их лесорастительный эффект в связи с различными лесоводственно-биологическими факторами, в частности изучить сортиментную структуру.

Из табл. 1 видно, что в I группе лесов (зеленая зона, защитные полосы вдоль рек) Лебединского лесхозага (ПЛО Сумылес) культуры сосны в главную рубку еще не поступают. Естественные сосняки в возрасте 100...110 лет имеют среднюю плотность 310 шт./га, диаметр 33 см (изменчивость 26 %), объем хлыста 1,0 м<sup>3</sup> (колебания от 0,6 до 1,5 м<sup>3</sup>),

Таблица 1

## Характеристика древостоев сосны на главном пользовании (1988—1990 гг.)

Тип лесорастительных условий	Густота сосны, шт./га	Диаметр		Полнота	Зас. м <sup>3</sup> /га	В том числе деловой древесины, %				Средний объем стволов, сосны, м <sup>3</sup>
		M ± m, см	v, %			сосны			других пород	
						Крупная	Средняя	Мелкая		
I группа лесов, естественные сосняки										
Возраст 100 лет										
C <sub>2</sub>	299	30,0 ± 0,2	21	0,4	288	34	37	1	22	1,0
B <sub>2</sub>	241	30,0 ± 0,3	33	0,3	218	37	29	1	110	0,9
	215	36,0 ± 0,2	20	0,4	301	50	24	—	33	1,4
	293	36,0 ± 0,9	28	0,6	381	50	26	—	39	1,3
	240	37,0 ± 0,3	23	0,5	349	52	23	—	72	1,4
	245	39,0 ± 0,5	22	0,6	340	59	23	—	—	1,4
	363	34,0 ± 0,3	38	0,6	285	41	36	2	—	0,8
	289	33,0 ± 0,4	29	0,5	347	45	25	1	105	1,2
Возраст 105 лет										
A <sub>2</sub>	562	29,0 ± 0,3	25	0,8	375	26	38	4	—	0,7
Возраст 110 лет										
A <sub>2</sub>	448	31,0 ± 0,1	22	0,7	440	35	37	2	—	1,0
B <sub>2</sub>	305	26,0 ± 0,3	33	0,3	182	47	25	—	62	0,6
	271	31,0 ± 0,3	28	0,4	229	41	38	1	10	0,8
	266	36,0 ± 0,4	21	0,5	305	53	29	—	—	1,1
	303	32,0 ± 0,4	27	0,5	279	45	37	1	—	0,9
	377	31,0 ± 0,4	32	0,6	333	46	33	1	—	0,9
	321	30,0 ± 0,2	15	0,5	267	29	53	2	—	0,8
	328	35,0 ± 0,4	23	0,6	425	48	28	—	—	1,3
	213	36,0 ± 0,5	25	0,4	292	50	26	—	—	1,4
II группа лесов										
Естественные сосняки										
Возраст 80 лет										
A <sub>2</sub>	337	29,0 ± 0,2	24	0,5	237	29	48	3	—	0,7
	455	23,0 ± 0,2	37	0,4	375	38	38	8	—	0,8
B <sub>2</sub>	439	30,0 ± 0,4	28	0,5	329	40	35	3	30	0,7
	490	25,0 ± 0,3	25	0,5	289	16	50	6	36	0,6
	235	29,0 ± 0,2	26	0,3	219	21	29	1	—	0,9
Возраст 85 лет										
B <sub>2</sub>	491	26,0 ± 0,3	26	0,6	194	19	45	5	—	0,4
	449	27,0 ± 0,2	23	0,6	246	21	44	5	6	0,5
Возраст 90 лет										
B <sub>2</sub>	524	28,0 ± 0,2	27	0,7	244	43	27	5	1	0,5
	312	25,0 ± 0,3	9	0,3	191	26	43	13	39	0,6
	279	32,0 ± 0,2	20	0,5	192	30	50	3	39	0,7
	335	30,0 ± 0,2	16	0,5	243	37	39	2	16	0,7
Лесные культуры										
Возраст 80 лет										
A <sub>2</sub>	543	24,0 ± 0,1	32	0,6	240	19	46	9	—	0,5
	406	25,0 ± 0,6	36	0,5	252	25	40	4	—	0,6
	571	25,0 ± 0,3	32	0,6	170	41	9	9	—	0,3
	306	29,0 ± 0,5	27	0,5	201	26	34	3	—	0,6
B <sub>1</sub>	808	23,0 ± 0,1	27	0,7	349	14	57	10	—	0,4
B <sub>2</sub>	422	26,0 ± 0,2	28	0,5	283	28	49	5	—	0,7
	443	26,0 ± 0,3	38	0,5	265	24	28	4	—	0,6
Возраст 85 лет										
B <sub>2</sub>	317	32,0 ± 0,6	70	0,6	182	14	52	7	12	0,6
	371	27,0 ± 0,1	19	0,4	241	16	52	5	34	0,6
	245	31,0 ± 0,3	25	0,4	232	46	34	2	89	0,9

запас 316 м<sup>3</sup>/га при относительной полноте 0,5. Сортиментная структура представлена крупной (44 %) и средней (30 %) древесиной при незначительной доле мелкой (до 1 %). Естественные сосняки II группы срублены в возрасте 80...90 лет при средней густоте 395 шт./га. По среднему диаметру (28 см) они заметно уступают соснякам лесов I группы, но изменчивость практически такая же (24 %). Средняя полнота 0,5 обеспечивает невысокие запасы — 252 м<sup>3</sup>/га. Процент крупной деловой древесины 29, средней 41 при наличии мелкой.

Вовлекаемые в главное пользование лесные культуры (80...85 лет) имеют по сравнению с естественными сосняками несколько большую густоту (433 шт./га) при равных диаметрах (27 см), но большей их вариации (33 %). Они практически не отличаются от естественных сосняков по запасам (в среднем 242 м<sup>3</sup>/га) и сортиментной структуре древесины (крупная — 25, средняя — 40, мелкая — 6 %) при равных средних объемах стволов (0,6 м<sup>3</sup>).

Одной из причин относительно низкой продуктивности сосняков [3] является их большая перегущенность в стадиях чащи и жердняка, вследствие чего древостой к возрасту спелости без своевременных рубок ухода превращаются в низкополнотные насаждения (с полнотой 0,5 и ниже). Вторая существенная причина низких запасов — чрезмерная вырубка деревьев при проходных рубках с целью получить дополнительный прирост на деревьях, предназначенных в главную рубку. Однако из-за потери пластичности сосны в возрасте проходной рубки и деформации крон в процессе предшествующей конкурентной борьбы древостой не восстанавливаются до состояния нормальных (с полнотой 1,0). В рассмотренных древостоях наблюдался регресс в накоплении запасов в течение оборота рубки, что нашло отражение в разнице между эффективной (242...316 м<sup>3</sup>/га) и потенциальной (до 780 м<sup>3</sup>/га) продуктивностью.

Для изучения особенностей выхода конкретных сортиментов были заложены две пробные площади при главном пользовании в Тростянецком и Шосткинском лесхозагах (ПЛО Сумылес). Проектная сортиментация моделей проведена с учетом требований ГОСТ 9463—72\*. Первая пробная площадь заложена нами совместно с А. П. Богомоловым в 80-летних культурах сосны Тростянецкого лесхозага, созданных в 1892 г. на свежем сугрудке С<sub>2</sub> в плужные борозды; вторая — с В. А. Игнатенко в 70-летнем естественном сосняке Шосткинского лесхозага на свежей субори В<sub>2</sub>. Таксационная характеристика (здесь и далее в числителе — для культур, в знаменателе — для естественного сосняка): густота 545/472 шт./га; средний диаметр — 33/32 см; средняя высота — 26/27 м; абсолютная полнота — 40/38 м<sup>2</sup>/га; запас — 417/422 м<sup>3</sup>/га; средний объем хлыста — 0,85/0,87 м<sup>3</sup>; изменчивость диаметров 20/30, высот 10/16, объемов хлыстов 53/62 %. Связь диаметром на высоте 1,3 м (*d*, см) с объемом стволов (*v*, м<sup>3</sup>) определяется уравнениями

$$v = -0,308 + 0,012d + 0,000694d^2 \quad (d = 15 \dots 50 \text{ см}; r = 0,854);$$

$$v = -0,036 - 0,00016d + 0,000867d^2 \quad (d = 10 \dots 50 \text{ см}; r = 0,926).$$

На первой пробной площади проектная сортиментация проведена для 151, на второй — для 177 срубленных модельных деревьев. Согласно [1] при рубке 150 модельных деревьев и их обмерах в целях определения запасов древесины достигается точность  $\pm 0,8$ , поэтому можно говорить о достаточной репрезентативности наших моделей.

\* ГОСТ 9463—72 использован как средство для сопоставления продуктивности естественных и искусственных сосняков, так как он предъявляет более жесткие требования к качеству сортиментов, чем вновь изданный ГОСТ 9463—88 (Ред.).

Рассматриваемые древостой различаются по климатическим условиям роста, типам леса, возрастам, режиму выращивания. Подобрать участки в идентичных условиях местопроизрастания и аналогичных режимах выращивания не представилось возможным из-за отсутствия необходимых сведений о развитии насаждений сосны, поступающих в рубку главного пользования. Поэтому при сравнительной оценке насаждений разного происхождения с точки зрения удовлетворения потребности в древесине мы стремились упомянутые факторы элиминировать, а сравнивали лишь относительные значения (процент выхода сортиментов от общего запаса древостоев).

Из табл. 2 видно, что в 80-летних культурах сосны 79 % составляет деловая древесина (II класс товарности). Сортиментную структуру определяет крупный пиловочник I сорта (30 %) и средний пиловочник II и III сортов (11 %). В 70-летнем естественном сосняке выход деловой древесины достиг 92 % (I класс товарности). Здесь получено не-

Таблица 2  
Выход сортиментов при главном пользовании, м<sup>3</sup>/га

Порода	Число створов, шт./га	Пиловочник (без коры)						Строительные бревна (без коры)	Дрова (в коре)	Отходы	Всего	
		I сорт, 26 см		II сорт, < 26 см		III сорт, < 26 см						Всего
		и >	и <	и >	и <	и >	и <					
Тростянецкий лесхоззаг												
С	422	113,7	17,7	83,0	12,4	41,3	20,5	15,7	46,8	34,2	385,3	
Я	37	2,8	—	3,8	1,1	1,6	—	1,8	5,1	0,7	16,9	
Кл. о. Д	52	—	—	1,2	—	1,1	—	2,5	3,2	0,4	8,4	
Б, Ид	34	—	—	0,2	—	1,9	—	1,8	2,1	0,6	6,6	
Итого	545	116,5	17,7	88,2	13,5	45,9	20,5	21,8	57,2	35,9	417,2	
Шосткинский лесхоззаг												
С	472	97,7	69,7	65,6	29,1	72,3	32,1	23,6	8,6	23,2	422,0	

сколько меньше крупного пиловочника I сорта (13 %) и среднего II и III сортов (16 и 17 %). Выход дров выше в культурах (12 % против 2 % в естественном древостое).

Главным сортоопределяющим пороком на обеих пробных площадях были сучья, реже — кривизна стволов. Ядровая гниль отсутствовала. Выход пиловочника наиболее ценных высших сортов (I—II) в культурах составил 26, в естественном сосняке 37 %. В плантационных культурах свежей субори В<sub>2</sub> Балаклейского лесхоззага Харьковской области [4, 5] для 50-летних древостоев с обрезкой сучьев до высоты 6...7 м этот показатель равен 45 %, а без обрезки 29 %, т. е. близок к культурам с естественным очищением сучьев, но 80-летнего возраста. Это свидетельствует о том, что одним из резервов повышения качества древесины является плантационное выращивание сосны с обрезкой сучьев на стволах у деревьев, предназначенных в главную рубку.

Автор предпринял попытку выявить математические зависимости диаметров на высоте 1,3 м (в коре) с выходом определенных сортимен-

Таблица 3  
Коэффициент корреляции между диаметрами стволов и выходом сортиментов

Показатели	Диаметр на высоте 1,3 м	Пиловочник сортов				Строительные бревна	Дрова (в коре)
		I	II	III	IV		
Тростянецкий лесхоззаг							
Диаметр на высоте 1,3 м (в коре)	1,0	—	—	—	—	—	—
Пиловочник сортов:							
I	0,757	1,0	—	—	—	—	—
II	-0,021	-0,321	1,0	—	—	—	—
III	0,277	-0,062	0,236	1,0	—	—	—
IV	0,281	0,209	-0,214	0,214	1,0	—	—
Строительные бревна	-0,012	0,081	0,021	-0,106	-0,105	1,0	—
Дрова	0,160	0,065	-0,141	0,088	-0,050	-0,091	1,0
Шосткинский лесхоззаг							
Диаметр на высоте 1,3 м (в коре)	1,0	—	—	—	—	—	—
Пиловочник сортов:							
I	0,667	1,0	—	—	—	—	—
II	0,641	0,155	1,0	—	—	—	—
III	0,448	-0,065	0,179	1,0	—	—	—
IV	0,426	0,291	0,156	0,110	1,0	—	—
Строительные бревна	-0,542	-0,313	-0,466	-0,197	-0,369	1,0	—
Дрова	-0,051	0,009	0,064	-0,072	-0,098	-0,002	—

тов. Из табл. 3 видно, что в культурах сосны наблюдается высокая тесная связь диаметра на высоте 1,3 м с выходом пиловочника I сорта ( $r = 0,757$ ). Слабая связь диаметра стволов отмечается с выходом пиловочника III и IV сортов и дровяной древесины ( $r = 0,160 \dots 0,281$ ). Между отдельными сортиментами не выявлено связи, которая представляла бы практический интерес ( $r < 0,5$ ). В естественном сосняке связь разрушается от значительной для диаметра стволов с выходом пиловочника I и II сортов ( $r = 0,641 \dots 0,667$ ) до умеренной для пиловочника III и IV сортов ( $r = 0,426 \dots 0,448$ ). Выход пиловочника I сорта ( $y, \text{м}^3$ ) в культурах сосны в зависимости от диаметра ( $d, \text{см}$ ) определяется уравнением

$$y = 0,417 - 0,0526d + 0,00143d^2 \quad (\text{при } d = 28 \dots 50 \text{ см});$$

в естественном сосняке для пиловочника I сорта:

$$y = 0,283 - 0,345d + 0,000956d^2 \quad (\text{при } d = 24 \dots 50 \text{ см});$$

для пиловочника II сорта

$$y = 0,451 + 0,0325d - 0,000259d^2 \quad (\text{при } d = 18 \dots 50 \text{ см});$$

для строительных бревен

$$y = 0,163 - 0,00513d + 0,0000429d^2 \quad (\text{при } d = 10 \dots 50 \text{ см}).$$

Приведенные уравнения дают возможность прогнозировать качество древесины в аналогичных насаждениях сосны и могут быть использованы как экспресс-метод для оценки растущих деревьев (табл. 4).

Для решения вопросов о преимуществах и недостатках сосняков естественного и искусственного происхождения необходимо накопить фактический материал и дать его комплексную оценку, учитывающую как количественные, так и качественные показатели древостоев. Полученные нами результаты позволяют судить о качестве древостоев сосны различного происхождения и дать сравнительную оценку при проведении аналогичных исследований в сходных климатических и лесорастительных условиях. Качественный уровень древостоев следует поддерживать с момента закладки культур до возраста главной рубки, используя лесохозяйственные уходы.

Таблица 4

Выход сортиментов,  $\text{м}^3$ , в зависимости от толщины стволов

Ступень толщины, см	Пиловочник сортов		Строительные бревна	Ступень толщины, см	Пиловочник сортов		Строительные бревна
	I	II			I	II	
12	—	—	0,108	32	$\frac{0,158}{0,198}$	0,324	0,042
16	—	0,003	0,092	36	$\frac{0,280}{0,377}$	0,383	0,034
20	—	0,095	0,077	40	$\frac{0,433}{0,601}$	0,435	0,026
24	$\frac{0,006}{—}$	0,180	0,064	44	$\frac{0,616}{0,871}$	0,478	0,020
28	$\frac{0,006}{0,065}$	0,255	0,053	48	$\frac{0,830}{1,187}$	0,512	0,016

Примечание. По пиловочнику I сорта в числителе — данные для естественного сосняка, в знаменателе — для культур; по пиловочнику II сорта и строительным бревнам — данные для естественного сосняка.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Дворецкий М. Л., Рябokonь А. П. Динамика изменчивости и взаимосвязи таксационных показателей и строения 60-летнего соснового древостоя // Учет лесного фонда и организация лесного хозяйства; Межвуз. сб. науч. тр.— Красноярск: СибТИ, 1976.— Вып. 5.— С. 3—8. [2]. Кожухов Н. И. Макроскопическое строение и физико-механические свойства древесины сосны обыкновенной в культурах на супесчаных почвах Бузулукского мехлесхоза Оренбургской области // Сб. тр. Моск. лесотехн. ин-та.— 1968.— Вып. 23.— С. 127—145. [3]. Рябokonь А. П. Определение биологического оптимума густоты сосновых древостоев в условиях свежей субори // Лесоведение.— 1979.— № 3.— С. 16—23. [4]. Рябokonь А. П. Режимы густоты сосновых древостоев при ускоренном выращивании пиловочной и балансовой древесины // Новое в науке и технике лесного хозяйства.— 1980.— № 14.— С. 7—8. [5]. Рябokonь А. П. Взаимосвязь физико-механических свойств древесины в культурах сосны различного целевого назначения // Строение, свойства и качество древесины: Симпозиум координационного совета по современным проблемам лесоведения. Москва — Мытищи (13—17 ноября 1990 г.) — С. 71—76.

Поступила 16 декабря 1992 г.

УДК 630\*187

## ДИНАМИКА ЕЛЬНИКОВ-ЧЕРНИЧНИКОВ ДАРВИНСКОГО ЗАПОВЕДНИКА ПОД ВЛИЯНИЕМ ВОДОХРАНИЛИЩА

В. С. ПИСАНОВ

Дарвинский государственный заповедник

Рыбинское водохранилище, созданное в 1946 г., оказывает заметное влияние на гидрологический режим почв прибрежных территорий. Происходящие в лесных биогеоценозах изменения свидетельствуют о нарушении естественной способности к саморегуляции в них. Эти процессы и сдвиги лучше видны в заповедных лесах. Их закономерности следует искать в рамках динамической типологии И. С. Мелехова.

Применительно к нашим лесам тип-этап является типом леса по В. Н. Сукачеву, рассматриваемым в конкретном временном интервале [8], когда фактор времени играет существенную роль. Особенности динамики грунтовых вод изучены нами в связи с типом леса и режимом водоема [6].

Наши исследования сосновых биогеоценозов [2—7] позволяют убедиться в быстротечности происходящих изменений. В сосняках зеленомошной группы все типы леса очень динамичны и за 20—30-летний период изменяются в сторону более гигрофитного типа. Сосняки-черничники свежие заболачиваются, в напочвенный покров интенсивно внедряются сфагнумы. Во всех зеленомошных сосняках, особенно черничных, хорошо выражено возобновление ели, т. е. налицо тенденция смены сосны елью.

В данной статье рассмотрена динамика ельников. На территории заповедника еловые леса встречаются довольно редко (около 6 % покрытой лесом площади). До образования водохранилища на пойменных террасах Молого-Шекснинской низменности ельники были распространены довольно широко. А. А. Корчагин [1] в составленную им эколого-фитоценологическую схему лесов низины включил 19 типов ельников. Он отмечал, что еловые леса района являются коренными типами и только по причине периодических пожаров, полностью уничтоживших еловый подрост, они уступили место соснякам. Коренные еловые леса сменились длительно-временными сосновыми.

Многолетние наблюдения за процессами возобновления в сосняках свидетельствуют об обилии и хорошем состоянии елового подроста в

типах, произрастающих на свежих почвах, особенно в черничниках. Зеленомошные сосняки на участках с нормальным увлажнением в следующем поколении трансформируются в сосново-еловые, елово-сосновые и чистые еловые.

Ельники-черничники зеленомошные или свежие представлены четырьмя пробными площадями (№ 4, 8, 30 и 35), две первые заложены и описаны в 1946 г., две другие — в 1955 г.

Все пробные площади расположены на равнинных участках с отметками поверхности 102,7...103,5 м абс. (нормальный подпорный уровень водохранилища 102,0 м абс.), как правило, вблизи лесных ручьев, ручьев или заливов. Микрорельеф на пробных площадях кочковатый, в период снеготаяния и обильных дождей грунтовые воды поднимаются к поверхности, но близость естественных водотоков способствует устранению застойного переувлажнения почвы.

Почвы на стационарах от слабо- до сильноподзолистых, слабо- и среднеоглеенные пылевато-песчаные, иногда выражен торфянистый горизонт.

При первом описании древостои на всех стационарах были спелыми (90...110 лет), смешанными по составу. На долю ели приходилось от 60 до 80 % запаса, к ней примешивались сосна, осина и береза (соответственно 30, 30 и 10 %). Полнота древостоев 0,9...1,2, средний класс бонитета II,6 — II,8 и лишь на одной пробной площади, расположенной на наиболее низком участке, III,7.

Возобновление представлено в основном елью (2...6 тыс. шт. на 1 га). Как правило, это мелкий подрост, более высокие деревья усыхали или уже усохли. К ели примешивались в небольшом количестве береза, осина, редко сосна и ольха серая.

В подлеске немногочисленные кусты можжевельника, крушины и рябины, на некоторых участках довольно много засохших кустов можжевельника.

Напочвенный покров типичен для черничника зеленомошного. Фон в травяно-кустарничковом ярусе создавала черника, покрывавшая 20...60 % площади, к ней примешивались кислица, линнея, грушанка, майник, седмичник и др. На большинстве стационаров моховой покров почти сплошной с преобладанием плеуроциума и гилокомиума.

В 1986 г. на всех четырех стационарах выполнено повторное описание нижних ярусов фитоценоза, а в 1991 г. проведен пересчет древостоев. Сравнение исходной информации с новой, характеризующей современное состояние изучаемых лесов, показало следующую картину.

На пробной площади № 4 за 40 лет травяно-кустарничковый ярус существенно не изменился. По-прежнему фон создает черника (70 %). Моховой покров поредел: доля плеуроциума снизилась с 50 до 15 %, а гилокомий, который покрывал 40 % площади, исчез, разросся дикранум волнистый (до 15 %).

Из подлеска исчез немногочисленный можжевельник, остались кусты рябины (0,1 тыс. шт. на 1 га) высотой до 2 м и хорошего состояния, а также единично крушина и малина.

В возобновлении уменьшилась численность елей (на 60 %), сейчас их осталось около 600 шт. на 1 га, преобладающая высота около 1 м, состояние хорошее. Березового подростка стало в 4 раза больше, его насчитывается 0,8 тыс. шт. на 1 га, высота до 1,5 м, состояние удовлетворительное. Появился подрост осины (0,3 тыс. шт. на 1 га) высотой до 1,5 м с погрызенными лосьями вершинами.

Состав древостоя за 45 лет несколько изменился (7Е2Ос1С, ед. Б), стало больше сосны, меньше ели. Современный возраст 132 года, бонитет в последнее десятилетие возрос на 0,4 класса (II,2).

Начиная с 1976 г. древостой ускоренно разрушался: число стволов снизилось на 37, абсолютная полнота на 28, запас на 25 %. Доля сухостоя возросла с 4 до 10 %.

С учетом происшедших изменений рассматриваемый тип леса — ельник-черничник свежий — можно считать этапом относительно ускоренного формирования одноименного типа. Отмечено разрушение материнского елового древостоя (в конце 70-х гг. по пробе «прошел» вихрь, который наломал много деревьев), в подросте по-прежнему преобладает ель, но на осветленных участках появились береза и осина, которые могут сохраниться в древостое.

На пробной площади № 8 за 40 лет изменился травяно-кустарничковый ярус: возросла доля черники (с 20 до 35 %), фоновым видом стал майник (25 %). В моховом покрове господствуют зеленые мхи, но уменьшилось участие плеуроциума (с 60 до 35 %), пропал гилокомий (было 40 %), уступив место дикрануму (40 %). Из подлеска исчезли единичные кусты можжевельника, разрослась рябина (0,4 тыс. кустов на 1 га), сохранилась единично крушина. В подросте уменьшилось число елей (от 6,0 до 0,5 тыс. на 1 га), оставшийся подрост разной высоты и хорошего состояния. Засох основной подрост, очень мало осины.

Состав древесного яруса за 45 лет не изменился, так же как бонитет и полнота за последние 25 лет.

С учетом происшедших изменений рассмотренный период можно считать этапом формирования одноименного типа — ельника-черничника свежего.

Пробная площадь № 30 также представляет собой ельник-черничник свежий, период наблюдения за древостоем — 35 лет, за нижними ярусами — 30 лет. В травяно-кустарничковом ярусе увеличилось участие черники (от 25 до 45 %), уменьшилась доля майника (от 20 до 15 %). Сократились площади под зелеными мхами: плеуроциума от 50 до 25, дикранума от 20 до 10, гилокомиума от 20 до 15 %.

Из подлеска выпали кусты можжевельника, которые при первом описании были довольно многочисленными (1,5 тыс. шт. на 1 га), но на 90 % сухими и усыхающими. Остались единичные деревья рябины и небольшая куртинка малины.

Существенно изменился подрост: резко сократилась численность елей (от 5,5 до 0,1 тыс. шт. на 1 га), оставшиеся деревья имели разную высоту (0,5...4,0 м), хорошее и удовлетворительное состояние. Исчезли ольха серая и сосна.

Состав древостоя за 35 лет не изменился (6ЕЗС1Б, ед. Ос), его возраст достиг почти 150 лет, в последнее десятилетие бонитет увеличился на 0,4 класса, полнота существенно не изменилась (0,97). Запас живых деревьев за 35 лет остался прежним (было 467 — стало 460 м<sup>3</sup>/га), количество сухостоя почти удвоилось (от 27 до 51 м<sup>3</sup> на 1 га), а валежника накопилось 74 м<sup>3</sup> (было 4 м<sup>3</sup>).

С учетом происшедших изменений рассмотренный ельник-черничник можно считать этапом ускоренного формирования одноименного типа. За исследованный период произошла трансформация напочвенного покрова, возобновления.

На пробной площади № 35 за исследованный 30-летний период в травяно-кустарничковом ярусе возросло участие черники (от 10 до 30 %), разросся вейник лесной (до 10 %). Поредел и без того редкий моховой покров: плеуроциум от 10 до 5, гилокомиум от 20 до 5 %. На почве преобладают мертвопокровные участки.

В подлеске разрослась рябина (0,5 тыс. шт. на 1 га) высотой до 1 м, удовлетворительного состояния, единичны кусты крушины.

Изменилась картина возобновления, осталось 0,6 тыс. экземпляров ели разной высоты (до 4 м) и хорошего состояния, увеличилось коли-

чество осины (0,8 тыс. шт.) высотой до 1,5 м, но все деревья с погрызенными лосями вершинами, появилась береза (0,2 тыс. шт.) высотой до 1 м и удовлетворительного состояния. Отмеченные ранее немногочисленные сосенки засохли.

В составе древостоя уменьшилась доля ели до 5 единиц и возросла доля березы до единицы, его возраст достиг почти 150 лет, бонитет и полнота существенно не изменились. Запас растущего древостоя за 35 лет увеличился на 150, сухостоя на 15 и валежника на 60 м<sup>3</sup>.

Скорость и характер изменений в рассмотренном типе позволяют считать изученный период этапом формирования одноименного типа — ельника-черничника свежего.

Итак, в отличие от сосняков исследованные нами типы ельников оказались довольно устойчивыми к изменившимся условиям среды. Видимо, как коренные типы южной тайги эти леса обладают более выраженной способностью к саморегуляции и сохранению своей однотипности.

Однако на открытых участках — гривы среди болот или граница прибрежного вала с болотом — при штормовых ветрах ель как неустойчивая к таким воздействиям порода интенсивно вываливается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Корчагин А. А., Сенянинова-Корчагина М. В. Леса Молого-Шекснинского междуречья // Тр. ДГЗ.— Вологда, 1957.— Вып. 4.— С. 291—400. [2]. Писанов В. С. Рост и развитие лишайниково-зеленомошных сосняков в условиях влияния водохранилища // Структура и динамика растительности в заповедниках: Сб. ЦНИЛ Главохоты РСФСР.— М., 1982.— С. 39—51. [3]. Писанов В. С. Изменение в сосняках-черничниках, произрастающих в условиях влияния водохранилища // Ботанические исследования в заповедниках: Сб. ЦНИЛ Главохоты РСФСР.— М., 1984.— С. 78—85. [4]. Писанов В. С. Тенденции роста и развития заболачивающихся сосняков на побережье Рыбинского водохранилища // Проблемы охраны генофонда и управление экосистемами в заповедниках лесной зоны. Ч. 1.— М., 1986.— С. 158—160. [5]. Писанов В. С. Четыре десятилетия в условиях влияния водохранилища: динамика лишайниковых сосняков // Динамическая типология леса.— М.: Агропромиздат, 1989.— С. 192—197. [6]. Писанов В. С. Особенности динамики грунтовых вод в связи с типом леса и влиянием водохранилища // Лесн. журн.— 1989.— № 5.— С. 11—14.— (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. Писанов В. С. Этап формирования сосняка ягодниково-зеленомошного в условиях заповедности и влияния водохранилища // Там же.— 1991.— № 4.— С. 111—113. [8]. Писанов В. С. Тип-этап как элементарная таксономическая единица в динамической типологии // Там же.— 1992.— № 3.— С. 12—15. [9]. Писанов В. С. Динамика типов сфагновых сосняков в условиях влияния водохранилища // Там же.— 1992.— № 4.— С. 52—57.

Поступила 11 февраля 1993 г.

## ЛЕСОЭКСПЛУАТАЦИЯ

УДК 630\* 378 : 901.18

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОДНОСТИ  
И ПЕРСПЕКТИВЫ ТРАНСПОРТА ЛЕСА ПО р. ПИНЕГЕ

В. Я. ХАРИТОНОВ, И. И. ДОЛГОВА, А. Н. ВИХАРЕВ

Архангельский лесотехнический институт

В целях оптимизации водного транспорта леса в Архангельском лесотехническом институте проводятся исследования в рамках государственной программы «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья». Важная часть этих исследований — выявление гидрологических особенностей рек, тенденций в изменении водности и возможности ее прогнозирования на конкретный год. На примере р. Пинеги, одного из наиболее крупных притоков р. Северной Двины, перспективного с точки зрения лесных запасов, исследована динамика среднегодового расхода для четырех водомерных постов ниже 660 км: Согры, 660 км, 39 лет наблюдений (1953—1991 гг.); Северный, 586 км, 27 лет (1965—1991 гг.); Засурье, 394 км, 33 года (1959—1991 г.); Кулогоры, 125 км, 65 лет (1927—1991 гг.). В качестве исходных материалов использованы численные значения расходов в гидрологических ежегодниках [2] и материалы Архангельского гидрометцентра за последние годы.

Ранее выполненные исследования по прогнозированию гидрологических явлений и величин [3] показали, что учет даже важнейших климатических и физико-географических факторов стока при построении его математических моделей приводит к большим математическим трудностям и не обеспечивает требуемой надежности.

При анализе среднегодовых расходов в разных створах р. Пинеги в данной работе отыскивали наиболее тесную математическую связь между расходом и временем наблюдений

$$Q = f(t), \quad (1)$$

где  $Q$  — среднегодовой расход, м<sup>3</sup>/с;  
 $t$  — текущий год от начала наблюдений.

Для обоснования математической модели по уравнению (1) на основе наблюдений за расходами выявляли зависимость многолетних средних, максимальных и минимальных расходов от года наблюдений.

При установлении вида уравнения (1) рассматривали следующие математические зависимости:

$$Q = a + bt; \quad Q = \exp(a + bt);$$

$$Q = at; \quad 1/Q = a + bt.$$

Наиболее достоверные результаты получены при использовании уравнения

$$Q = a + bt. \quad (2)$$

В качестве примера на рис. 1 показаны графики фактических среднегодовых расходов за весь период наблюдений для водпоста Кулогоры (кривая 1), а также изменения среднегодовых расходов

$$Q_{\text{ср}} = 370,99 + 0,19t; \quad (3)$$

максимальных из них

$$Q_{\text{max}} = 468,47 - 0,38t \quad (4)$$

и минимальных

$$Q_{\text{min}} = 288,88 + 0,71t, \quad (5)$$

которым соответствуют линии 2, 3 и 4.

Установлена тенденция увеличения среднегодового расхода по всем четырем водомерным постам и уменьшение амплитуды его колебаний, причем более интенсивное за счет роста минимальных расходов.

Например, для водпоста Кулогоры за 65 лет наблюдений среднегодовой расход увеличился на  $12,35 \text{ м}^3/\text{с}$ , или на  $3,3 \%$ , а амплитуда колебаний расходов уменьшилась от  $179,59$  до  $108,74 \text{ м}^3/\text{с}$ , или на  $39,5 \%$ .

Установленный факт вносит существенные поправки к общепринятому мнению о снижении водности рек и повышении неравномерности стока. Однако нельзя абсолютизировать полученные результаты. Они могут быть использованы при прогнозировании стока и должны периодически (через 5...10 лет) корректироваться, так как за последние 10 лет интенсивность увеличения стока более заметна.

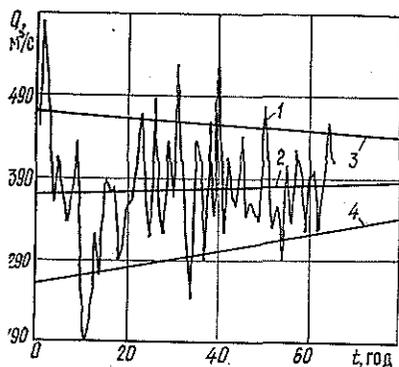


Рис. 1

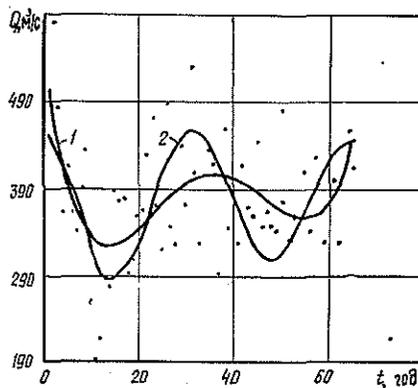


Рис. 2

Из литературных источников [1, 2, 4, 6] известно, что в многолетнем ряду годовой речной сток имеет циклические колебания, т. е. включает в себя группировки многоводных и маловодных лет, что связано с влиянием космических процессов.

Для прогнозирования расходов важно определить период циклов и характер зависимости расхода  $Q$  от времени  $t$ . Ряды фактических расходов аппроксимировали полиномами различного порядка, до девятого включительно. Когда порядок полинома был выше четвертого, среднее квадратичное отклонение незначительно уменьшалось, а коэффициент асимметрии возрастал. Поэтому при аппроксимации по всем водпостам использовали полином четвертого порядка. График полинома (рис. 2, кривая 1) для водпоста Кулогоры (наибольшее число наблюдений) близок к функции затухающих колебаний с тремя экстремумами и разными периодами. Средний период колебаний составил 33 года, что соответствует общеизвестным циклам (4, 11, 33 года). Если рассматривать колебания расходов относительно среднего многолетнего значения, т. е. за ось колебаний принять прямую линейной регрессии среднегодовых расходов, а в качестве амплитуды колебаний — разность между

максимальными и среднемноголетними расходами, то уравнение аппроксимирующей функции будет иметь вид

$$Q = Q_{\text{ср}} + (Q_{\text{max}} - Q_{\text{ср}}) \sin(\omega t + k), \quad (6)$$

где  $Q_{\text{ср}}$ ,  $Q_{\text{max}}$  — уравнения линейной регрессии соответственно средних и максимальных расходов (для водпоста Кулогоры соответственно формулы (3) и (4));  
 $\omega$  — круговая частота колебаний,  $\omega = 2\pi/T$ ;  
 $T$  — период колебаний, лет;  
 $k$  — начальная фаза.

На рис. 2 приведен также график аппроксимации для водпоста Кулогоры (кривая 2). За ноль по оси абсцисс принят 1926 г. Так, для периода цикличности 33 года прогнозируемый среднегодовой расход в 1995 г. можно ожидать  $Q = 441 \pm 76 \text{ м}^3/\text{с}$ . Доверительный интервал определен методами математической статистики [7].

Полученные математические модели позволяют определить ожидаемые расходы на ближайшие 5...10 лет по всем водомерным постам р. Пинеги.

Как показывают исследования гидрологических условий с учетом стояния уровней, гарантирующих достаточные лесосплавные глубины на лимитирующих перекатах [5] по р. Пинеге, в настоящее время можно в весенний период буксировать плоты с осадкой до 1,1 м и объемом 550 тыс.  $\text{м}^3$ .

Результаты прогнозирования водности р. Пинеги показывают улучшение судоходных условий в перспективе, возможности увеличения объемов плотовых и судовых перевозок лесоматериалов. Необходимо проведение дальнейших исследований в целях проектирования пунктов, формирования и переформирования плотов, погрузки лесоматериалов в суда, разработки четкой технологии водных перевозок по р. Пинеге.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гидрология суши / Н. А. Соломенцев, А. М. Львов, С. Л. Смирненко и др.— Л.: Гидрометеоздат, 1976.— 432 с. [2]. Государственный водный кадастр. Ежегодные данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши.— Архангельск: УГКС, 1961—1990. [3]. Корень В. И. Математические модели в прогнозах речного стока.— Л.: Гидрометеоздат, 1991.— 200 с. [4]. Кучмент Л. С., Мотовилов Ю. Г., Назаров Н. А. Чувствительность гидрологических систем.— М.: Наука, 1990.— 142 с. [5]. Перспективы лесосплава по северным рекам / В. Я. Харитонов, П. Н. Гагарин, А. Н. Вихарев и др. // Лесн. пром-сть.— 1990.— № 10.— С. 9. [6]. Толстой М. П., Малыгин В. А. Геология и гидрология.— М.: Недра, 1983.— 318 с. [7]. Шелутко В. А. Численные методы в гидрологии.— Л.: Гидрометеоздат, 1991.— 238 с.

Поступила 5 апреля 1993 г.

УДК 674-412

### РАЗМЕРНО-КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛОВЫХ ХЛЫСТОВ

Б. М. ЗАЛИВКО, С. Д. СОКОЛОВА

ЦНИИМЭ

Для выбора типов лесообрабатывающих машин и решения различных задач по оптимизации переработки леса необходимо иметь данные о размерных и качественных характеристиках хлыстов [2, 3].

Цель наших исследований — обоснование методики оценки запасов древесины и рационального ее применения.

Для построения моделей хлыстов было использовано сырье, поступающее на раскряжевку в Маймаксанский лесной порт. Оно характеризует природно-производственные условия этого и других предприятий северо-западной зоны.

Объем выборки составил 60,26 м<sup>3</sup>, или 169 хлыстов, что обеспечило получение достоверных результатов. Основные статистические данные, характеризующие поступающее на переработку сырье, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели	Среднее значение	Дисперсия	Среднее квадратичное отклонение	Асимметрия	Экцесс	Коэффициент вариации
Диаметр хлыста, см:						
комля	25,3	93,7	9,7	1,18	1,17	38
на высоте груди	19,7	35,8	5,9	0,99	1,49	30
Длина хлыста, м	15,1	13,2	3,6	0,37	0,02	24

Анализ эмпирических распределений хлыстов по длине и диаметрам позволяет сделать вывод об их нормальности по критерию А. Н. Колмогорова (уровень значимости 0,54).

К другим размерным характеристикам относятся данные о сбеге хлыста, толщине коры, диаметрах сучьев и сортообразующие пороки древесины.

Для получения этих и других данных хлыст размечали, начиная с комля, на метровые участки, на каждом измеряли диаметры и имеющиеся пороки. Результаты замеров заносили в карточки, где также указывали номер хлыста, его породу и схему раскряжевки. Измерение и запись сортообразующих пороков выполняли по ГОСТ 2140—81.

Собранный материал обрабатывали и хранили в банке данных, на основании которых для каждого хлыста строили модель, несущую полную информацию о нем. В других работах [1] информация терялась в усредненной модели. Модель хлыста представлена в виде совокупности участков определенной толщины и качества. Толщина участка соответствовала вершинному диаметру без коры. Каждому участку присваивали показатель качества в соответствии с наличием пороков древесины. Установлены следующие показатели качества: древесина 1-го, 2-го и 3-го сортов соответственно 1, 2 и 3, сырье для плит—4, сырье для ЦБП—5, дрова и отходы—6.

Полученные модели хлыстов переносили на машинные носители. С помощью компьютерной программы производили их отладку. Далее

Таблица 2

Качество древесины	Занос древесины, %, при толщине хлыстов, см				Всего
	> 26	20... 24	14... 18	6... 13	
Сорт:					
1-й	38,5	20,9	18,1	13,7	91,2
2-й	0,4	2,1	1,4	0,2	4,1
3-й	0,8	0,1	0,2	0,2	1,3
Назначение:					
Сырье для плит	—	—	—	—	0,7
» » ЦБП	—	—	—	—	1,6
Дрова и отходы	—	—	—	—	1,1

они использовались в расчетах запасов древесины. При этом исходные данные включали: параметры выборки (число моделей, длина сортиментов, объем выборки); схемы раскряжевки хлыстов; характеристику лесоматериалов (размер, сорт, цена) и модели хлыстов.

Результаты расчетов запасов древесины по сортам и группам толщины представлены в табл. 2.

Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. Распределение хлыстов по длине и диаметрам в комле и на уровне груди можно описать нормальным законом распределения.

2. В перерабатываемом сырье преобладает древесина 1-го сорта (более 90 % от общего объема); доля крупной древесины составляет 38 %.

3. Рассчитанные запасы древесины позволяют оценить выход требуемых лесоматериалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Петровский В. С. Оптимальная раскряжевка лесоматериалов.— М.: Лесн. пром-сть, 1989.— 288 с. [2]. Редькин А. К. Основы моделирования и оптимизации процессов лесозаготовок.— М.: Лесн. пром-сть, 1988.— 256 с. [3]. Редькин А. К., Чуваев А. Я. Выбор лесоскладских машин и технологии в зависимости от размерно-качественных характеристик обрабатываемого сырья: Учеб. пособие.— М.: МЛТИ, 1981.— 76 с.

Поступила 5 мая 1993 г.

УДК 629.114.456.3

### ОЦЕНКА ДИНАМИЧЕСКОЙ НАГРУЖЕННОСТИ АВТОЩЕПОВОЗОВ

А. В. ЖУКОВ, С. П. МОХОВ, А. Р. ГОРОНОВСКИЙ

Белорусский технологический институт

Основным видом транспорта для перевозки щепы является автомобильный, на долю которого приходится более половины общего объема перевозок. Специализированный автотранспорт состоит из автомобиля и полуприцепа или прицепа, включающего несущий кузов рамно-каркасного типа. Различают два основных типа конструкций кузова: безрамные, представляющие собой каркасную систему с листом обшивки, и чисто каркасные.

Один из недостатков существующих автощеповозов — их большая металлоемкость. Коэффициент тары находится в пределах 0,40... 0,84 и возрастает с увеличением базы. При этом масса несущих кузовов составляет около 70 % общей массы прицепного состава. Это отрицательно сказывается на их технических характеристиках, приводит к увеличению расхода топлива и уменьшению грузоподъемности.

Снижение массы автощеповозов при одновременном увеличении ресурса возможно только в случае использования данных о напряженно-деформированном состоянии их несущих систем на стадии проектирования.

Ввиду сложности комбинированных несущих систем — кузовов автощеповозов — задача моделирования их напряженно-деформированного состояния является сложной и трудоемкой. В данном случае наиболее предпочтителен метод конечных элементов (МКЭ) [2].

В соответствии с основными принципами МКЭ рассчитываемые конструкции кузовов представляются в виде систем конечных элементов. При разработке расчетной схемы принят ряд традиционных допу-

щений: дорожная поверхность не деформируется, движение автопоезда является прямолинейным установившимся с постоянными продольными и поперечными силами взаимодействия между тягачом и прицепным звеном [1].

При динамическом расчете каркас кузова рассматривают находящимся под воздействием возмущающих сил от неровностей дороги, передающихся через опорные точки контакта. Воздействие дорожных неровностей задают кинематически через две временные функции  $h_i(t)$  для левой и правой колеи щеповоза. При этом учитывают запаздывание воздействия между первой и второй осями. Расчетная схема как для статического, так и для динамического расчета имеет геометрическую конфигурацию, образованную продольными осями стержневых конечных элементов. В местах стыковки элементов расположены узловые точки. Их нумеруют в определенной последовательности по поперечному сечению конструкции, что позволяет получить минимальную ширину ленты матриц жесткости и масс, размер которой находится в прямой зависимости от времени решения задачи.

Следующий этап разработки расчетной схемы — моделирование подвески щеповоза, обеспечивающей контакт с дорогой. Упругие элементы подвесок условно заменяют пружинами с жесткостью  $C_{pi}$ , а шин —  $C_{ши}$ . Сопротивление колебаниям подвесок и шин характеризуется коэффициентами сопротивления  $K_{pi}$  и  $K_{ши}$  соответственно. Расчетная схема учитывает неподрессоренные массы  $m_i$ . Воздействие случайных дорожных неровностей задают вектором ординат  $\{h_i(t)\}$ .

Для расчета построена конечно-элементная модель системы в виде совокупности прямолинейных стержней постоянного сечения и пластинчатых четырехугольных элементов. Точки приложения воздействия, соединения различных стержней описаны как узлы. В выбранной системе прямоугольных координат зафиксированы координаты всех узлов. Каждые стержень и узел пронумерованы и закодированы по координатам, материалу (модуль упругости  $E$ ), сечению (площадь  $F$ ), условию закрепления. Стыковка элементов, моделирующих подвеску с каркасом, осуществляется применением конечного элемента пространственного стержня с удалением в матрице жесткости степеней свободы, связанных с тремя угловыми и двумя линейными перемещениями. В результате такой операции получается специальный конечный элемент с одной степенью свободы в узле. Он используется для моделирования упругих элементов подвески и шины, а также внешнего кинематического возмущения, связанного с неровностью дорожного полотна в вертикальном направлении. Заданная жесткость подвески и шин получается за счет варьирования параметров стержня  $E, F$ .

Расчетная схема полуприцепа-щеповоза каркасного типа представлена на рис. 1. Несущий кузов описан 169 стержневыми элементами и 102 пластинчатыми, стыкующимися в 121 узле. Подвеска моделируется 14 элементами.

Рессорная подвеска полуприцепа заменена упругими элементами с эквивалентными жесткостями  $C_{p11}, C_{p12}$  и сопротивлениями  $K_{p11}, K_{p12}$ , а также жесткими конечными элементами.

Колебательная схема полуприцепа учитывает подрессоренную массу  $M_{2т}$ , приходящуюся на заднюю ось тягача, и его неподрессоренную массу  $m_{2т}$ . Подвеска задней оси тягача учтена введением упругого элемента с эквивалентной жесткостью  $C_{pt}$  и коэффициентом сопротивления  $K_{pt}$ . Шины тягача и полуприцепа моделируются конечными элементами с параметрами соответственно  $C_{шт}, C_{шп}, K_{шт}, K_{шп}$ . Воздействие дорожных неровностей задается двумя векторами ординат под левую и правую колею щеповоза.

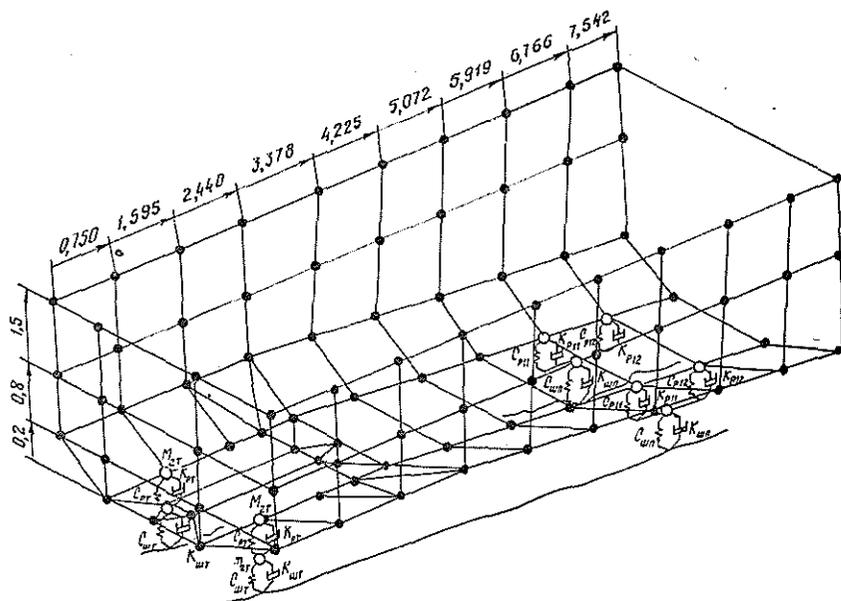


Рис. 1. Расчетная схема кузова щеповоза каркасного типа

Динамическая система дорога — транспортное средство описывается системой дифференциальных уравнений, которая в матрично-векторной форме имеет вид

$$[M]\{\ddot{X}(t)\} + [C]\{\dot{X}(t)\} + [K]\{X(t)\} = \{P(t)\}, \quad (1)$$

где  $[M]$ ,  $[C]$ ,  $[K]$  — матрицы масс, сопротивлений и жесткости динамической системы соответственно;

$\ddot{X}$ ,  $\dot{X}$ ,  $X$  — векторы ускорений, скоростей и перемещений узловых точек конечно-элементной модели кузова;

$\{P(t)\}$  — вектор внешнего воздействия.

На динамическую систему влияют не силовые внешние воздействия, а кинематические воздействия дорожных неровностей. В этом случае, выражая вектор нагрузки через вектор высот микронеровностей дорожного покрытия  $\{h(t)\}$ , получаем

$$\{P(t)\} = [\bar{K}]\{h(t)\} + [\bar{C}]\{\dot{h}(t)\},$$

где  $[\bar{K}]$  и  $[\bar{C}]$  — матрицы, характеризующие жесткостные и демпфирующие свойства подвески щеповоза.

Решение системы (1) находим в виде разложения по собственным формам колебаний, что позволяет привести систему к виду

$$[\hat{M}]\{\ddot{u}(t)\} + [\hat{C}]\{\dot{u}(t)\} + [\hat{K}]\{u(t)\} = \{\hat{P}(t)\}, \quad (2)$$

где  $[\hat{M}] = [\Phi]^T [M] [\Phi] = [E]$ ;  $[\hat{C}] = [\Phi]^T [C] [\Phi] = \text{diag} [2\psi_i \omega_i]$ ;

$$[\hat{K}] = [\Phi]^T [K] [\Phi] = \text{diag} [\omega_i^2]; \quad \{\hat{P}\} = [\Phi]^T \{P\};$$

$\{u(t)\}$  — вектор обобщенных перемещений;

$[\Phi]$  — матрица собственных векторов;

$[E]$  — единичная матрица;

$\omega_i$  —  $i$ -я собственная частота;

$\psi_i$  — коэффициент демпфирования для  $i$ -й формы.

В этом случае система (1) разделяется на независимые уравнения

$$\ddot{u}_i(t) + 2\psi_i \omega_i \dot{u}_i + \omega_i^2 u_i(t) = \hat{P}_i(t). \quad (3)$$

УДК 556.536

## ЗИМНИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

В. Е. СЕРГУТИН

Красноярский инженерно-строительный институт

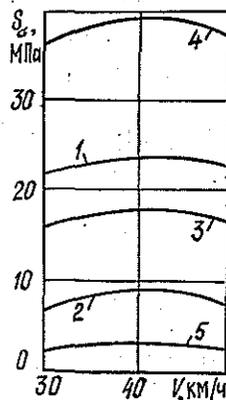
При выборе зимних плотбищ в протоках и рукавах и отстое флота в зимнее время на реке у берега, если вблизи нет затонов, представляет интерес определение так называемого зимнего коэффициента  $K_3$ , являющегося отношением расхода воды во время ледостава  $Q_3$  к расходу при том же наполнении свободного от льда русла  $Q$  ( $K_3 = Q_3/Q$ ).

После ледостава пропускная способность потока снижается, что вызвано изменением живого сечения, появлением льда в воде и его наростами у берегов и многими другими физико-географическими, гидравлическими и гидрологическими факторами, в частности шероховатостью на нижней поверхности ледяного покрова, уклонами потока до и после ледостава, шириной реки под льдом и др.

Косвенное определение  $K_3$ , например, только по относительному изменению коэффициентов шероховатости летнего и зимнего русла, представляется, с одной стороны, довольно сложным и несовершенным, а с другой, упрощенно трактующим вопрос. Поэтому необходимо обратиться к непосредственным натурным измерениям расходов естественных потоков под льдом. Описание ледового режима Нижнего Иртыша, наблюдения за которым начаты еще с 1890 г. в районе г. Тобольска и с 1891 г. в створе г. Омска, а также Средней Оби и других потоков этого бассейна Западной Сибири дано в литературе [4, 5]. Однако в этой монографии нет данных о зимнем коэффициенте. Г. В. Железняков полагает, что по гидравлическим признакам его следует относить к разряду сопротивлений в русле реки [1]. Согласно СНиПу 2.01.14—83 [7] это коэффициент, учитывающий изменение гидравлики потока во время ледостава. Его значения существенно различаются в разных районах. Для потоков в районах с суровой зимой и обедненным грунтовым питанием, например р. Енисей, этот коэффициент равен 0,22...0,43 по створу с. Подкаменной Тунгуски (расстояние от устья 1 570 км, площадь водосбора 1 760 000 км<sup>2</sup> — 15 лет наблюдений). При этом обнаруживается явная связь с суммами отрицательных температур воздуха. Для Ангары его значение равно 0,15...0,30 (с. Пашки — наблюдения 1954/55 гг.) и 0,30...0,40 (с. Богучаны, эта же зима). Образование льда и его наростов на дне (зажоров) в условиях Восточной Сибири наблюдается и в каналах, например от р. Сон в бассейне Верхнего Енисея [1]. В зоне вечной мерзлоты на территории Восточной Сибири и Дальнего Востока промерзают зимой многие крупные реки, например Индигирка у п. Майор-Крест с площадью водосбора 172 000 км<sup>2</sup>, Яна ниже впадения р. Бытантай (200 000 км<sup>2</sup>) [3, с. 242]. Для малых потоков Дальнего Востока с площадями водосборов не более 5 000 км<sup>2</sup>, кроме целиком перемерзающих рек и ручьев северо-востока региона (Яна, Индигирка, Колыма и их притоки), зимний коэффициент может иметь значения 0,001...0,500 [6, с. 67—68].

Для естественных потоков  $K_3$  проще всего найти по стандартным данным элементов потока и морфометрии русла, помещенных в табл. 3 Гидрологических ежегодников издания до 1975 г. Измеренные летние

Рис. 3. Изменение средних квадратичных напряжений от скорости движения: 1, 2, — соответственно верхняя и средняя продольные балки; 3 — лонжерон; 4, 5 — наклонное и вертикальное ребра



вниз. Наибольшее значение 39 МПа имеет величина  $S_{ср}$  для шестого наклонного ребра поперечной балки в средней части кузова конструкции. При дальнейшем увеличении скорости  $S_{ср}$  убывает до 37,4 МПа. Для данного элемента конструкции имеют место значительные средние квадратичные напряжения. Ниже расположены кривые для верхней продольной балки и лонжерона, максимальные значения  $S_{ср}$  составляют 22,9 и 17,0 МПа соответственно. Самый низкий уровень  $S_{ср}$  приходится на среднюю продольную балку и вертикальное ребро.

Анализ расчетных данных показал, что максимальные напряжения имеют место при  $V = 40$  км/ч. Достаточно нагружена верхняя продольная балка кузова. Уровень нагруженности внутренней стенки достигает 110 МПа, наружной — незначителен. Меньше напряжения на верхней полке. Самый высокий уровень напряжений имеют поперечные балки: на наклонном участке 92,6, на горизонтальном 184,1 МПа. Нагруженность лонжерона невысока, лишь в месте наклона она составляет 80,2 МПа. Максимальные напряжения на внутренней стенке средней продольной балки достигают 55,8 МПа, на наружной примерно такие же. Заметно слабее нагружена верхняя полка средней продольной балки, где максимальные напряжения составляют лишь 23 МПа.

Таким образом, разработанная методика дает возможность выполнить статический и динамический анализ напряженно-деформированного состояния несущих систем автопоездов.

Адекватность модели устанавливали сравнением расчетных данных с данными тензометрирования, полученными при проведении натурного эксперимента.

Анализ соответствия расчетных и экспериментальных спектральных плотностей при различных режимах движения щеповоза показал, что значение статистики  $D^2$  находится в пределах от 15,1 до 25,7 при области принятия гипотезы  $\chi^2_{n, \alpha}$ , равной 27,59. Результаты произведенной оценки позволяют сделать вывод об удовлетворительной сходимости расчетных и экспериментальных данных.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Динамика длиннобазных автопоездов / М. С. Высоцкий, А. В. Жуков, Г. В. Мартыненко и др. — Минск: Наука и техника, 1987. — 199 с. [2]. Расчеты машиностроительных конструкций методом конечных элементов / Под общ. ред. В. И. Мясченкова. — М.: Машиностроение, 1989. — 520 с.

УДК 556.536

## ЗИМНИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

В. Е. СЕРГУТИН

Красноярский инженерно-строительный институт

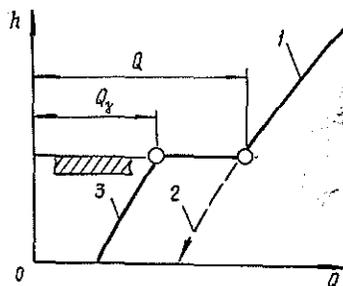
При выборе зимних плотбищ в протоках и рукавах и отстое флота в зимнее время на реке у берега, если вблизи нет затонов, представляет интерес определение так называемого зимнего коэффициента  $K_z$ , являющегося отношением расхода воды во время ледостава  $Q_z$  к расходу при том же наполнении свободного от льда русла  $Q$  ( $K_z = Q_z/Q$ ).

После ледостава пропускная способность потока снижается, что вызвано изменением живого сечения, появлением льда в воде и его наростами у берегов и многими другими физико-географическими, гидравлическими и гидрологическими факторами, в частности шероховатостью на нижней поверхности ледяного покрова, уклонами потока до и после ледостава, шириной реки под льдом и др.

Косвенное определение  $K_z$ , например, только по относительному изменению коэффициентов шероховатости летнего и зимнего русла, представляется, с одной стороны, довольно сложным и несовершенным, а с другой, упрощенно трактующим вопрос. Поэтому необходимо обратиться к непосредственным натурным измерениям расходов естественных потоков под льдом. Описание ледового режима Нижнего Иртыша, наблюдения за которым начаты еще с 1890 г. в районе г. Тобольска и с 1891 г. в створе г. Омска, а также Средней Оби и других потоков этого бассейна Западной Сибири дано в литературе [4, 5]. Однако в этой монографии нет данных о зимнем коэффициенте. Г. В. Железняков полагает, что по гидравлическим признакам его следует относить к разряду сопротивлений в русле реки [1]. Согласно СНиПу 2.01.14—83 [7] это коэффициент, учитывающий изменение гидравлики потока во время ледостава. Его значения существенно различаются в разных районах. Для потоков в районах с суровой зимой и обедненным грунтовым питанием, например р. Енисей, этот коэффициент равен 0,22...0,43 по створу с. Подкаменной Тунгуски (расстояние от устья 1 570 км, площадь водосбора 1 760 000 км<sup>2</sup> — 15 лет наблюдений). При этом обнаруживается явная связь с суммами отрицательных температур воздуха. Для Ангары его значение равно 0,15...0,30 (с. Пашки — наблюдения 1954/55 гг.) и 0,30...0,40 (с. Богучаны, эта же зима). Образование льда и его наростов на дне (зажоров) в условиях Восточной Сибири наблюдается и в каналах, например от р. Сон в бассейне Верхнего Енисея [1]. В зоне вечной мерзлоты на территории Восточной Сибири и Дальнего Востока промерзают зимой многие крупные реки, например Индигирка у п. Майор-Крест с площадью водосбора 172 000 км<sup>2</sup>, Яна ниже впадения р. Быгантай (200 000 км<sup>2</sup>) [3, с. 242]. Для малых потоков Дальнего Востока с площадями водосборов не более 5 000 км<sup>2</sup>, кроме целиком перемерзающих рек и ручьев северо-востока региона (Яна, Индигирка, Колыма и их притоки), зимний коэффициент может иметь значения 0,001...0,500 [6, с. 67—68].

Для естественных потоков  $K_z$  проще всего найти по стандартным данным элементов потока и морфометрии русла, помещенных в табл. 3 Гидрологических ежегодников издания до 1975 г. Измеренные летние

Зимний коэффициент: 1 — связь средней глубины  $h$  с расходом  $Q$  для свободного от льда русла; 2 — графическая экстраполяция этой связи в предположении снижения расхода после ледостава; 3 — связь глубины с расходом после ледостава



и зимние расходы фиксируются соответствующими средними и максимальными в сечении глубинами, что дает возможность построить связи между ними и расходами для потока под льдом, а затем в открытом русле в диапазоне меженной водности. На поле графика такие связи обычно аппроксимируются слабо изогнутыми, расположенными рядом кривыми с разбросом точек, иногда значительным. Сказанное иллюстрируется рисунком. Значения  $K_3$  для некоторых рек в восточных бассейнах представлены в таблице.

Река, створ	$K_3$	Средняя глубина, м
Обь, с. Дубровино (2876 км, 258 000 км <sup>2</sup> )	0,50... 0,60	2,0... 4,0
Омь, правобережный приток Иртыша, г. Куйбышев Омской области, г. Калачинск и с. Вознесенское	0,20... 0,60	0,5... 2,0
Чулым (Обский), с. Коммунарка (130 км, 130 000 км <sup>2</sup> )	0,10... 0,50	3,0... 4,0
Кулунда, приток в оз. Кулундинское в бассейне Оби до устья Иртыша, с. Шимолино (30 км, 12 300 км <sup>2</sup> )	0,60... 0,80	0,5... 1,0
Северная Сосьва, левобережный приток Оби, с. Няхсимволь (652 км, 3 900 км <sup>2</sup> )	0,10... 0,50	1,0... 1,5
Енисей, г. Кызыл (3 486 км, 115 000 км <sup>2</sup> )	0,10... 0,30	2,0... 4,0
Подкаменная Тунгуска, правобережный приток Енисея, п. Байкит (570 км, 160 000 км <sup>2</sup> )	0,01... 0,10	1,0... 1,5
Бурей, левобережный приток Амура, п. Гоголев Ключ (330 км, 39 000 км <sup>2</sup> )	0,20... 0,30	2,0... 4,0
Сучан, приток в залив Америка на Японском море (100 км, 517 км <sup>2</sup> )	0,10... 0,40	0,2... 0,6
Лесогорка, приток в Татарский залив Охотского моря, г. Лесогорск (3,0 км, 1000 км <sup>2</sup> )	0,20... 0,40	1,5... 2,0

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Енисей // Ресурсы поверхностных вод для Ангаро-Енисейского бассейна.— Л.: Гидрометеонздат, 1973.— Т. 16, вып. 1.— С. 472. [2]. Железняков Г. В. Пропускная способность русел каналов и рек.— Л.: Гидрометеонздат, 1981.— 312 с. [3]. Железняков Г. В. и др. Гидрология, гидрометрия и регулирование стока.— М.: Колос, 1984.— 242 с. [4]. Нижний Иртыш и Нижняя Обь // Ресурсы поверхностных вод СССР для Алтая и Западной Сибири.— Л.: Гидрометеонздат, 1973.— Т. 15, вып. 3.— С. 205—208. [5]. Средняя Обь // Там же.— Л.: Гидрометеонздат, 1972.— Т. 15, вып. 2.— С. 194—212. [6]. Панов Н. П. Зимний режим рек СССР.— Л.: ЛГУ, 1960. [7]. СНиП 2.01.14—83. Определение расчетных характеристик / Госстрой СССР.— 1983.— 97 с.

Поступила 12 мая 1992 г.

УДК 630\*375.4.001.572

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВОРОТА ГУСЕНИЧНО-КОЛЕСНОГО СОРТИМЕНТОВОЗА

В. А. ВОЛОГДИН

СевНИИП

Наметившийся в последнее время рост объемов заготовки сортиментов на лесосеке сдерживается отсутствием надежных дешевых сортиментовозов. Эту проблему можно решить, в частности, за счет создания сочлененных гусенично-колесных сортиментовозов на базе лесопромышленных тракторов. При разработке таких лесотранспортных машин необходимо обосновать параметры моторно-трансмиссионной установки, рейсовой нагрузки и производительности с учетом свойств волока.

Цель нашего исследования — разработать математическую модель поворота сочлененного гусенично-колесного сортиментовоза, позволяющую определить влияние физико-механических свойств грунта и извилистости трассы волока на суммарный коэффициент сопротивления

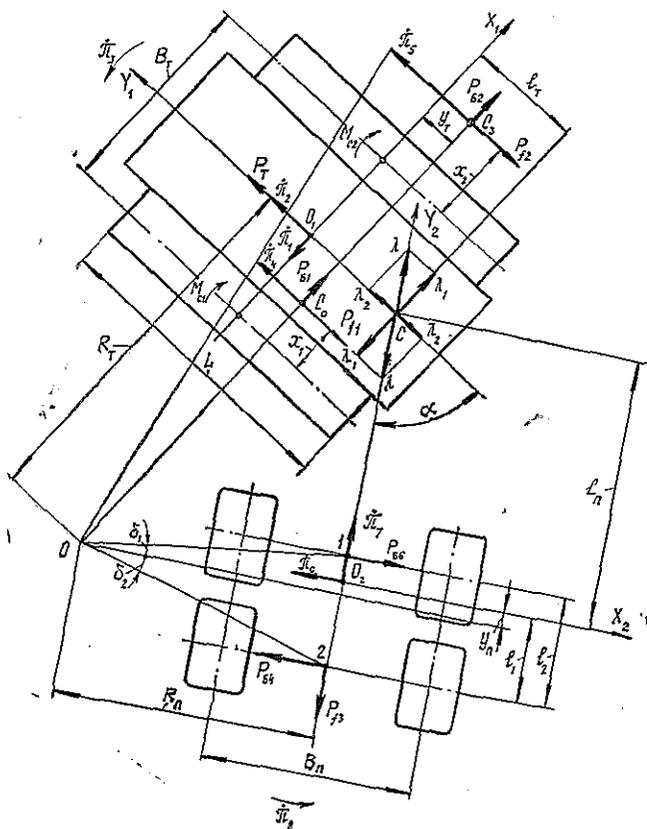


Рис. 1

движению. Существующие в настоящее время математические модели [1, 3, 4] рассматривают поворот только гусеничных сочлененных машин. Для гусенично-колесных сортиментовозов такие исследования нам неизвестны. Характерной особенностью движения этих машин на повороте является дополнительное сопротивление, возникающее при боковом уводе колес полуприцепа.

Движение гусенично-колесного сортиментовоза рассмотрено в режиме неустановившегося поворота. Примем, что тягач и полуприцеп имеют продольные плоскости симметрии. Начала координатных осей расположены в центрах масс трактора и полуприцепа (рис. 1). При составлении уравнений движения использованы квазикоординаты [1]:  $\dot{\pi}_1$  и  $\dot{\pi}_2$  — проекции скоростей центра масс тягача на оси  $O_1X_1$  и  $O_1Y_1$ ;  $\dot{\pi}_3$  и  $\dot{\pi}_8$  — угловые скорости поворота тягача и полуприцепа;  $\dot{\pi}_4$  и  $\dot{\pi}_5$  — скорости движения соответственно отстающей и забегающей гусениц относительно остова тягача;  $\dot{\pi}_6$  и  $\dot{\pi}_7$  — проекции скоростей центра масс полуприцепа на оси  $O_2X_2$  и  $O_2Y_2$ . Сочлененный гусенично-колесный сортиментовоз рассмотрен как неголономная система с восемью степенями свободы: тремя — остова тягача в плоском движении, двумя — движения гусениц трактора относительно остова и тремя — остова полуприцепа в плоском движении. При составлении уравнений движения использованы уравнения Аппеля [1]

$$\frac{\partial S}{\partial \dot{\pi}_i} = Q_i + \sum_{k=1}^2 \lambda_k \frac{\partial f_k}{\partial \dot{\pi}_i}, \quad i = 1, \dots, 8,$$

где  $S$  — энергия ускорений системы;  
 $Q_i$  — обобщенная сила, отнесенная к  $i$ -й квазиординате;  
 $\lambda_k$  — неопределенные множители Лагранжа;  
 $f_k(\dot{\pi}_1, \dot{\pi}_2, \dots, \dot{\pi}_8) = 0$  — уравнения связей;  
 $k$  — число связей.

Энергия ускорений системы складывается из энергии ускорений поступательного движения центров масс тягача ( $\dot{x}_{01}, \dot{y}_{01}$ ), полуприцепа ( $\dot{x}_{02}, \dot{y}_{02}$ ) и гусениц в движении относительно остова трактора ( $\dot{y}_0, \dot{y}_3$ )

$$S = \frac{m_T}{2} (\dot{x}_{01}^2 + \dot{y}_{01}^2 + \rho_1^2 \dot{\beta}_1^2) + \frac{m_{\Pi}}{2} (\dot{x}_{02}^2 + \dot{y}_{02}^2 + \rho_2^2 \dot{\beta}_2^2) + \frac{m_T}{2} (\dot{y}_0^2 + \dot{y}_3^2), \quad (1)$$

где  $m_T, m_{\Pi}, m_T$  — массы тягача, полуприцепа и гусеницы;  
 $\rho_1, \rho_2$  — радиусы инерции тягача и полуприцепа относительно вертикальных осей, проходящих через их центры масс;

$\ddot{\beta}_1, \ddot{\beta}_2$  — угловые ускорения тягача и полуприцепа.

Ускорения поступательного движения центра масс тягача, полуприцепа и ускорения гусениц в движении относительно остова трактора представим в следующем виде:

$$\begin{aligned} \ddot{y}_{01} &= \ddot{\pi}_2 \cos \beta_1 - \dot{\pi}_2 \dot{\beta}_1 \sin \beta_1 - \ddot{\pi}_1 \sin \beta_1 - \dot{\pi}_1 \dot{\beta}_1 \cos \beta_1; \\ \ddot{x}_{01} &= \ddot{\pi}_2 \sin \beta_1 + \dot{\pi}_2 \dot{\beta}_1 \cos \beta_1 + \ddot{\pi}_1 \cos \beta_1 - \dot{\pi}_1 \dot{\beta}_1 \sin \beta_1; \\ \ddot{y}_{02} &= \ddot{\pi}_7 \cos \beta_2 - \dot{\pi}_7 \dot{\beta}_2 \sin \beta_2 + \ddot{\pi}_6 \sin \beta_2 + \dot{\pi}_6 \dot{\beta}_2 \cos \beta_2; \\ \ddot{x}_{02} &= -\dot{\pi}_7 \sin \beta_2 - \dot{\pi}_7 \dot{\beta}_2 \cos \beta_2 + \ddot{\pi}_6 \cos \beta_2 - \dot{\pi}_6 \dot{\beta}_2 \sin \beta_2; \\ \ddot{\beta}_1 &= \ddot{\pi}_8; \quad \ddot{\beta}_2 = \ddot{\pi}_8; \quad \ddot{y}_0 = \ddot{\pi}_4; \quad \ddot{y}_3 = \ddot{\pi}_5. \end{aligned} \quad (2)$$

Подставив (2) в формулу (1), продифференцировав ее и определив обобщенные силы, отнесенные к  $i$ -й квазиординате, по принципу виртуальных перемещений, получим систему уравнений для исследования поворота сочлененного гусенично-колесного сортиментовоза:

$$\begin{aligned}
 m_{\tau}(\ddot{\pi}_1 + \dot{\pi}_2 \dot{\pi}_3) &= -P_{61} - P_{62} + \lambda_1; \\
 m_{\tau}(\ddot{\pi}_2 - \dot{\pi}_1 \dot{\pi}_3) &= \frac{M_1 + M_2}{r_{3в}} - P_{f1} - P_{f2} - \lambda_2; \\
 m_{\tau} \rho_1^2 \ddot{\pi}_3 &= \left( \frac{M_2}{r_{3в}} - P_{f2} \right) \left( \frac{B_{\tau}}{2} + x_2 \right) - \left( \frac{M_2}{r_{3в}} - P_{f1} \right) \left( \frac{B_{\tau}}{2} - x_1 \right) - \\
 &\quad - M_{c1} - M_{c2} - \lambda_1 (l_{\tau} - y_{\tau}); \\
 m_{\tau} \ddot{\pi}_4 &= \frac{M_1}{r_{3в}} - P_{f1}; \quad m_{\tau} \ddot{\pi}_5 = \frac{M_2}{r_{3в}} - P_{f2}; \\
 m_{\pi}(\ddot{\pi}_6 - \dot{\pi}_7 \dot{\pi}_8) &= -P_{63} + P_{64} - \lambda_1 \cos \alpha + \lambda_2 \sin \alpha; \\
 m_{\pi}(\ddot{\pi}_7 + \dot{\pi}_6 \dot{\pi}_8) &= -P_{f3} + \lambda_1 \sin \alpha + \lambda_2 \cos \alpha; \\
 m_{\pi} \rho_2^2 \ddot{\pi}_8 &= -P_{63} (l_2 - l_1 + y_{\pi}) - P_{64} (l_1 - y_{\pi}) - \\
 &\quad - \lambda_1 (l_{\pi} + y_{\pi}) \cos \alpha + \lambda_2 (l_{\pi} + y_{\pi}) \sin \alpha; \\
 \dot{\pi}_i(t_0) &= \dot{\pi}_i^0,
 \end{aligned} \tag{3}$$

где  $P_{61}, P_{62}$  — поперечные силы сопротивления грунта повороту гусениц;  
 $P_{63}, P_{64}$  — боковые силы, действующие на колеса полуприцепа при повороте;  
 $M_1, M_2$  — моменты на ведущих звездочках отстающей и забегающей гусениц;  
 $r_{3в}$  — радиус ведущей звездочки;  
 $P_{f1}, P_{f2}$  — силы сопротивления движению гусениц;  
 $P_{f3}$  — сила сопротивления качению колес полуприцепа;  
 $B_{\tau}$  — ширина колеи тягача;  
 $y_{\tau}, x_1, x_2$  — смещения центров вращения опорных ветвей отстающей и забегающей гусениц тягача;  
 $y_{\pi}$  — смещение центра поворота полуприцепа в продольном направлении;  
 $M_{c1}, M_{c2}$  — моменты сопротивления повороту гусениц;  
 $l_{\tau}, l_{\pi}$  — расстояния от точки сцепления до центров масс тягача и полуприцепа соответственно;  
 $l_1, l_2$  — расстояния от центра масс полуприцепа до задней оси и между осями полуприцепа;  
 $\alpha$  — угол складывания продольных осей тягача и полуприцепа.

Дополнительные уравнения связей

$$\begin{aligned}
 R_{\tau} &= \frac{(l_{\tau} - y_{\tau}) \cos \alpha + l_{\pi} + y_{\pi}}{\sin \alpha}; \\
 R_{\pi} &= \frac{(l_{\pi} + y_{\pi}) \cos \alpha + l_{\tau} - y_{\tau}}{\sin \alpha},
 \end{aligned} \tag{4}$$

где  $R_{\tau}, R_{\pi}$  — радиусы поворота тягача и полуприцепа.

Составляющие реакции связей, действующие в точке сцепления:

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 &= P_{f3} \sin \alpha + (P_{64} - P_{63}) \cos \alpha; \\
 \lambda_2 &= P_{f3} \cos \alpha + (P_{63} - P_{64}) \sin \alpha.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Моменты и силы сопротивления движению и повороту гусениц в формуле (3) можно представить как функции трения, возникающего в контакте гусеницы с опорной поверхностью. Для их определения использованы приближенные формулы, предложенные И. И. Давыдином [2]. Они справедливы для произвольного положения центра вращения и имеют следующий вид:

$$M_{ci} = f_{ck} p_i L b \frac{x_s^2}{\sqrt{x_s^2 + x_i^2 + y_T^2}};$$

$$P_{6i} = -f_{ck} p_i L b \frac{y_T}{\sqrt{x_s^2 + x_i^2 + y_T^2}};$$

$$P_{fi} = f_{ck} p_i L b \frac{x_i}{\sqrt{x_s^2 + x_i^2 + y_T^2}}, \quad i = 1, 2,$$

где  $f_{ck}$  — коэффициент трения скольжения;  
 $p_i$  — давление опорной ветви  $i$ -й гусеницы на грунт;  
 $L$  — длина опорной ветви гусеницы;  
 $b$  — ширина гусеницы;  
 $x_s$  — радиус трения опорной площадки гусеницы.

Силы, входящие в уравнение (5), можно представить как

$$P_{f3} = f G_n;$$

$$P_{63} = k_{y1} \frac{l_2 - l_1 + y_n}{R_n};$$

$$P_{64} = k_{y2} \frac{l_1 - y_n}{R_n},$$

где  $f$  — коэффициент сопротивления качению колес;  
 $G_n$  — вес, приходящийся на оси полуприцепа;  
 $k_{y1}, k_{y2}$  — коэффициент сопротивления боковому уводу передней и задней осей полуприцепа.

Как отмечалось выше, особенностью поворота полуприцепа является качение его колес с уводом даже при скорости движения, близкой к нулю, поскольку все колеса имеют единый центр поворота, а оси параллельны. В результате центр поворота полуприцепа смещается на расстояние

$$y_n = l_1 - \frac{k_{y1} l_2 (l_n + l_1 - l_2) + v_n^2 \left[ \frac{G_1}{g} (l_n + l_1 - l_2) + \frac{G_2}{g} (l_n + l_1) \right]}{k_{y1} (l_n + l_1 - l_2) + k_{y2} (l_n + l_1)},$$

где  $v_n$  — скорость движения полуприцепа;  
 $G_1, G_2$  — веса, приходящиеся на оси полуприцепа.

Адекватность данной математической модели была проверена при исследовательских испытаниях поворота гусенично-колесного сортиментовоза ТБ-1МБС на полигоне Онежского тракторного завода. Крутящий момент, действующий в трансмиссии, измеряли динамометрическим карданным валом, который устанавливали на трактор вместо штатного. Извилистость трассы волока фиксировали датчиком угла складывания продольных осей тягача и полуприцепа. Этот угол не превышал  $15^\circ$ . В результате расчетов с использованием математической модели были получены значения радиусов и смещений центров поворота тягача и полуприцепа, кривизны трассы, моментов на ведущих звездочках трактора. На рис. 2 по оси абсцисс отложены углы складывания продольных осей тягача и полуприцепа  $\alpha$  и соответствующие им радиусы  $R$  кривизны трассы волока. Кривая 1 соответствует сум

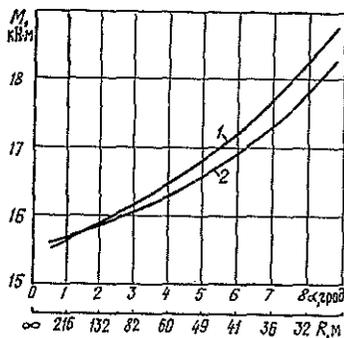


Рис. 2

марному крутящему моменту на звездочках трактора, полученному экспериментально, кривая 2 отражает зависимость суммарного момента сопротивления на звездочках от кривизны траектории движения, найденную расчетами с применением данной математической модели. На суммарный крутящий момент в кривой 1 оказывает влияние также сила инерции трактора, которая возникает ввиду релейности управления механизмами поворота и большого их серводействия. Полученные результаты позволяют сделать вывод об адекватности данной математической модели поворота сочлененного гусенично-колесного сортиментовоза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гуськов В. В., Опейко А. Ф. Теория поворота гусеничных машин.—М.: Машиностроение, 1984.—168 с. [2]. Давыдик И. И. Взаимодействие гусеницы с опорной поверхностью при повороте гусеничного самохода // Технология торфяного производства и торфяные машины.—Минск: Высшейш. шк., 1974.—Вып. 3.—С. 109—122. [3]. Лисой В. В. Прогнозирование суммарного коэффициента сопротивления движению сочлененного гусеничного сортиментовоза / Лесотехн. акад.—СПб, 1992.—10 с.—Деп. в ВНИПИЭИлеспром 16.03.92, № 2833-лб92. [4]. Фаробин Я. Е. Теория поворота транспортных машин.—М.: Машиностроение, 1970.—176 с.

Поступила 2 декабря 1992 г.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ  
И ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ

УДК 674.093.658.512

ОПЕРАТИВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ И ПЛАНИРОВАНИЕ  
ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ  
И РАСКРОЯ СЫРЬЯ НА ПИЛОМАТЕРИАЛЫ

Р. Е. КАЛИТЕЕВСКИЙ, А. С. ГУДКОВ

С.-Петербургская лесотехническая академия

В условиях централизованного планирования управление на лесопильном предприятии было в основном построено на нормировании труда и организации рабочих мест. При рыночной экономике проблема оперативного управления производством пиломатериалов выходит на одно из первых мест, так как на любом уровне носит функции руководства, планирования, учета, контроля и регулирования выпуска продукции заданных размеров, качества, объемов. В настоящее время многие лесопильные заводы имеют персональные ЭВМ, что позволяет обеспечивать минимально возможную себестоимость продукции, высокий выход пиломатериалов, экономно производственных площадей и улучшение других показателей производства при высоком экономическом эффекте выполнения заказов.

Решение этих вопросов невозможно без создания и использования специализированных, технологически ориентированных программ, которые являются основой программно-методического обеспечения автоматизированных рабочих мест (АРМ) технологов лесопильных предприятий. На их базе должны решаться также и вопросы автоматизированного проектирования (САПР) технологии лесопильных предприятий.

Оперативное управление производством пиломатериалов невозможно без четкой взаимосвязи процессов планирования раскроя сырья и его подготовки к распиловке, представленной на рисунке в программе раскроя сырья. Исходные данные — спецификация сырья и пиломатериалов. В качестве ограничений введены минимальная длина боковой доски, ширина пропила, градация длин досок и др. Анализ выполнимости спецификации пиломатериалов из определенного массива сырья проводится по методу Г. В. Власова. Перебор массива бревен идет с максимального диаметра. Здесь могут быть задействованы различные типы программ для имитации раскроя бревен: с брусковкой, вразвал, развально-сегментным способом и др. Выбор программы зависит от того, какой способ раскроя принят на предприятии.

Разработанный под руководством И. В. Соболева метод линейного программирования планирования раскроя сырья на ряде лесозэкспортных заводов Карелии применялся для распределения между ними ассортиментных заданий на уровне производственного объединения. При этом шаг управления (время, по истечении которого проводится корректировка планового задания) равен декаде. Планирование же раскроя сырья может быть направлено на выработку пиломатериалов определенных сечений и их объемов, входящих в определенный заказ (стокнот) в течение не более смены или, например, месяца. В первом случае это задача оперативного управления, так как планирование может осуществляться с учетом динамики производства, в последнем — прогнозирование возможности выполнения определенной суммы заказов из

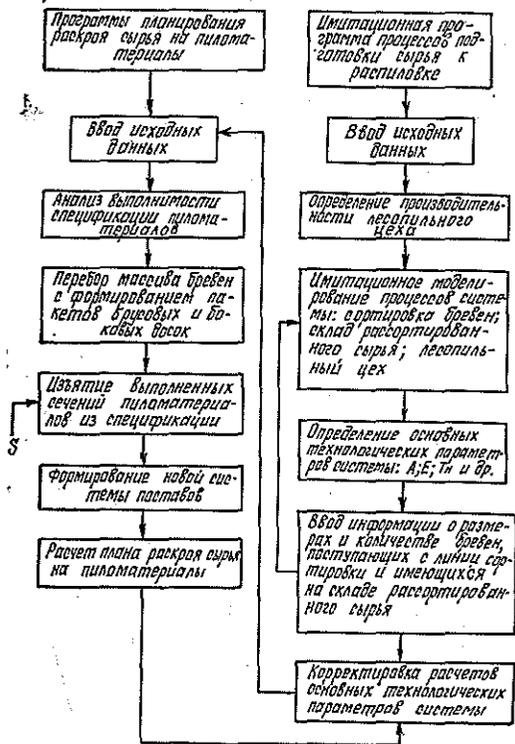


Схема взаимосвязи процессов планирования раскроя сырья на пиломатериалы с его подготовкой к распиловке ( $S$  — информация от системы учета выпиленных пиломатериалов;  $A$  — оперативный запас бревен, м<sup>3</sup>;  $E$  — емкость склада рассортированного сырья, м<sup>3</sup>;  $T_{II}$  — время накопления оперативного запаса бревен, число смен)

имеющегося (ожидаемого к поступлению сырья) в соответствии с определенной системой поставок.

При выполнении плана раскроя сырья возможны значительные отклонения. Разница между плановым и фактическим выходом пиломатериалов появляется из-за «теоретичности» расчета поставок, трудностей, связанных с учетом фактического качества сырья, наличия бревен на складе и прогноза их поступления (например, в соответствии со среднегодовой кривой сырья), колебаний во времени уровня производительности бревнопильного оборудования и др. При этом только оперативное планирование позволяет определять не суммарные, а дифференциальные показатели пиломатериалов.

Зачастую для того чтобы сформировать сравнительно небольшую отгрузочную партию бессортных досок определенных сечений, приходится перепилывать в несколько раз больше бревен, чем обычно.

Поэтому при низком качестве пиловочника и возможности иметь определенные по объему и площади склады рассортированного сырья не исключена рациональная сортировка бревен не только по диаметрам, но и, например, на две качественные группы для распиловки различными поставками.

Попытка планирования раскроя сырья на ПЭВМ, когда составление поставок, выполняемое в автоматическом режиме по специальному алгоритму, вели при исключении сечений пиломатериалов, объемы которых уже выполнены, была предпринята Т. И. Готовой под руководством Р. Е. Қалитеевского и консультативном участии Л. И. Шматкова. Рациональное использование пиловочной зоны бревна обеспечивалось выпилкой из пропиленной пласти бруса, широких и толстых спецификационных досок одного сечения из бревен определенных диаметров и раскроем боковых зон на тонкие спецификационные доски по критерию максимального объемного выхода пиломатериалов.

В настоящее время нами разработана программа автоматизированного планирования раскрытия сырья, где за пользователем остаются операции ввода очередных поставок, соответствующих принятым способам раскрытия бревен, и исключения из выпилки сечений пиломатериалов, объемы которых уже выполнены. Все остальные операции выполняются автоматически. При этом оптимальные системы поставок определяют по специальным программам, где критерием оптимизации может быть, например, не максимальный объемный выход пиломатериалов, а их стоимость. Очевидно, что при оперативном управлении и планировании во всех случаях принятие очередных решений должно производиться с учетом уже имеющихся наработок в процессах, т. е. иметь принципы не линейного, а динамического программирования. Следует иметь в виду, что на практике при окончании выпилки досок какого-либо сечения их исключают из поставок, оставляя другие поставки неизменными. Изменение всей системы поставок в этом случае может увеличить выход пиломатериалов на 1...2 %.

В имитационной программе процессов подготовки сырья к распиловке исходными являются данные о распределении бревен по диаметрам в процентах, компоновке лесопильного цеха, интенсивности работы линии для сортировки бревен и параметры режима имитации (продолжительность, число смен; шаг, мин; планируемое время периода работы лесопильных потоков, число смен). Программа предусматривает расчет производственной мощности лесопильного цеха, для чего вводится число и тип лесопильных потоков с необходимыми характеристиками. Эти и ряд других данных могут быть введены в программу один раз (применительно к структуре процесса на конкретном предприятии), при необходимости их можно корректировать. Таким образом, программа содержит своеобразную базу данных. Ввод границ сортировочных групп, обрабатываемых на определенных лесопильных потоках цеха, может производиться как при равномерной, так и неравномерной загрузке бревнопильного оборудования. Для первого случая в программе предусмотрено определение граничного (при двух лесопильных потоках) или граничных (при большем числе) диаметров. Имитация работы участков сортировки бревен, их накопления на складе рассортированного сырья и распиловки на определенных лесопильных потоках цеха ведется при поштучной сортировке, накоплении и распиловке. В графическом виде это изображено на экране монитора.

В результате реализации программы определяют следующие показатели: объем сырья на складе рассортированных бревен к концу имитации; объем сырья, обработанного в лесопильном цехе; суммарный объем рассортированного сырья за время имитации; время накопления начального оперативного запаса; время последнего включения лесопильного потока; объем сырья при последнем включении потока; производственная мощность лесопильного цеха (с учетом производительности лесопильных потоков для каждой сортировочной группы) и, наконец, емкость склада для начального оперативного запаса при последнем включении потока и на период имитации. Кроме того, отмечаются емкости каждой сортировочной группы бревен на момент последнего включения лесопильного потока.

Работа с системой взаимосвязанных моделей оперативного управления и планирования процессов подготовки и раскрытия сырья на пиломатериалы происходит следующим образом. В соответствии с условиями работы конкретного предприятия, его структуры (состава оборудования, связи между ним и систем управления), спецификацией сырья и пиломатериалов, технических параметров оборудования, режимов его работы и других необходимых сведений производится ввод исходных данных и ограничений в систему взаимосвязанных программ подготовки

сырья к распиловке и его раскрою на пиломатериалы. Сначала определяются основные технологические параметры системы сортировка бревен — склад рассортированного сырья — лесопильный цех, т. е. необходимая и возможная емкость склада рассортированного сырья, необходимый уровень превышения производительности линии для сортировки бревен над производительностью бревнопильных потоков лесопильного цеха, шт. · мин, и др. Использование данных о числе и границах сортировочных групп бревен, рациональной величине периода работы лесопильных потоков при распиловке закрепленных за ними сортировочных групп бревен производится в ходе планирования раскроя сырья на пиломатериалы. При необходимости можно корректировать основные технологические параметры системы подготовки сырья к обработке (см. рисунок). Это имеет место в случае изменения системы поставок при изъятии выполненных сечений пиломатериалов вследствие выпилки необходимых объемов; при изменении заказа, требующего других поставок, и закрепления сортировочных групп, позволяющих более рационально вести производственный процесс, и др. При необходимости эти варианты проигрываются с использованием взаимосвязанных данных в общей системе программ, находятся и принимаются рациональные решения. Имитация процессов позволяет свести к минимуму экономические потери при оперативном управлении производством пиломатериалов.

#### *Выводы*

1. Разработанная система взаимосвязанных моделей оперативного управления и планирования процессов подготовки и раскроя сырья на пиломатериалы позволяет определить как общие закономерности процессов в динамике, так и их особенности в зависимости от структуры и режимов работы конкретных лесопильных предприятий.

2. Оперативное управление на базе разработанной системы дает возможность получить годовой экономический эффект (в ценах 1991 г.) от нескольких десятков до нескольких сотен тысяч рублей в зависимости от производственной мощности предприятия и других условий.

3. С теоретической точки зрения, проведение исследований на базе этой системы моделей позволяет заложить теоретические основы технологической подготовки пиловочного сырья к раскрою на пиломатериалы, а также САПР технологии лесопиления.

Поступила 23 марта 1993 г.

УДК 674.812

### **ПОКАЗАТЕЛИ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПРЕССОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ ПРИ СЖАТИИ**

*Ю. Ф. ЧЕРНЫШЕВ, В. Ф. РЕДЬКИН*

Красноярский политехнический институт

В общем случае упругой деформации ортотропного тела имеем девять независимых упругих постоянных в главных направлениях. При их определении по [1] следует замерять деформации образцов древесины прессованной (ДП) в трех главных направлениях (вдоль и поперек волокон в радиальном и тангенциальном направлениях).

В лесной промышленности принято считать, что достаточная надежность эксперимента будет обеспечена в том случае, если показатель точности  $p$  не превышает 5 % [4].

Для определения модуля упругости при растяжении и сжатии вдоль волокон коэффициент изменчивости  $v = 20\%$ , а поперек волокон —  $30\%$  [2]. Так как при уплотнении древесины значительно уменьшается разброс ее физико-механических свойств, то можно принять коэффициент изменчивости и вдоль, и поперек волокон равным  $20\%$ .

Необходимое число образцов

$$n = \frac{v^2 t^2}{p^2} = \frac{20^2 \cdot 1^2}{5^2} = 16,$$

где  $t$  — показатель достоверности.

Заготовки для одноосного прессования в радиальном направлении получены из сердцевинных досок комлевых бревен на Красноярском лесозаводе № 4. Бревна стволов лиственницы сибирской в возрасте 100...120 лет вывезены из бассейна левых притоков р. Енисея ниже Красноярска. Условия местопроизрастания — средние, лиственничники разнотравные, класс бонитета II—III.

Серцевинные доски толщиной 100 мм, шириной 200 мм выпиливали из ядровой части бревна. Доски разделяли по длине прессформы на отрезки длиной 375 мм и хранили в герметически закрытых емкостях в течение года. Для получения древесины  $20\%$ -й влажности в емкости помещали раствор серной кислоты концентрацией  $18,7\%$  [7].

Заготовки размером  $100 \times 200 \times 375$  мм обрабатывали насыщенным паром в автоклаве под давлением  $0,5 \dots 1,0$  атм. Время пропарки, определенное по формуле Б. С. Чудинова [6], равно 3 ч 20 мин. Уплотнение проводили на гидравлическом прессе до степени прессования  $i = 32\%$ . Заготовки древесины сушили при температуре  $110 \dots 140^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу до влажности  $6 \dots 8\%$ . Высушенную заготовку постепенно охлаждали до температуры  $30 \dots 40^\circ\text{C}$ . Сушку и охлаждение бруска проводили в прессформах. Для снятия внутренних напряжений заготовку выдерживали не менее суток на стеллаже при комнатной температуре.

Из полученных брусков тонкой фрезой вырезали три партии образцов в форме призмы (размер в основании  $20 \times 20$  мм, высота 60 мм): с направлением волокон вдоль оси образца; с направлением тангенциальной и радиальной осей вдоль образца.

На каждый образец клеим БФ-2 наклеивали шесть электротензометрических датчиков сопротивления: два на противоположных гранях вдоль оси (тип ПКБ-20-200) и четыре датчика на четырех гранях поперек оси (ПКБ-10-100). Образцы с наклеенными датчиками под давлением  $0,05$  МПа выдерживали в течение двух суток при температуре  $20^\circ\text{C}$  для полимеризации клея.

Нагружали образцы на винтовой машине УМ-5 ручным приводом в соответствии с требованиями ГОСТ [1].

Для точного замера нагрузки на образцах с продольной осью вдоль и поперек волокон применяли динамометры сжатия ДОСМ-3 и ДОСМ-0,2.

Модуль упругости вдоль и поперек волокон вычисляли соответственно с точностью до 100 и 10 МПа по формуле

$$E = \frac{P}{abtn},$$

где  $P$  — нагрузка, равная разности между верхним и нижним пределом нагружения, кН;

$a, b$  — ширина и толщина образца, см;

$t$  — цена деления электронного измерителя деформации;

$n$  — разность показаний измерителя деформаций между верхним и нижним значениями нагрузки.

Коэффициент поперечной деформации

$$\mu = \frac{m'n'}{mn}$$

Здесь  $m'$ ,  $m$  — цена деления электронного измерителя деформации для датчиков в поперечном и продольном направлениях образца;

$n'$ ,  $n$  — разность показаний измерителя деформаций между верхним и нижним значениями нагрузки соответственно для датчиков в поперечном и продольном направлениях образца.

Для одного образца определяли модуль упругости вдоль его оси и два коэффициента поперечной деформации. При испытании трех партий образцов получали девять упругих постоянных ДП лиственницы сибирской:

$E_a$ ,  $E_t$ ,  $E_r$  — модули упругости соответственно вдоль волокон, поперек волокон в тангенциальном и радиальном направлениях;

$\nu_{ta}$ ,  $\nu_{ra}$ ,  $\nu_{tr}$ ,  $\nu_{rt}$ ,  $\nu_{at}$ ,  $\nu_{ar}$  — коэффициенты поперечной деформации (Пуассона), характеризующие поперечную деформацию в направлении, определяемом первым индексом, от усилия, действующего в направлении второго индекса.

Результаты определения технических упругих постоянных ДП лиственницы сибирской приведены в таблице.

Упругая постоянная	$n$	$M$	$\sigma$	$m$	$\nu$ , %	$\nu$ , %
$E_a$	16	33 400	2060	532	6,16	1,59
$E_t$	16	1 610	173	43,3	10,7	2,69
$E_r$	16	910	183	47,1	20,6	5,15
$\nu_{ra}$	16	0,512	0,104	0,0206	20,3	5,07
$\nu_{ta}$	16	0,470	0,0982	0,0245	20,9	5,20
$\nu_{rt}$	16	0,319	0,0744	0,0186	23,3	5,81
$\nu_{tr}$	16	0,155	0,0322	0,0081	20,8	5,21
$\nu_{at}$	16	0,0263	—	—	—	—
$\nu_{ar}$	16	0,0162	—	—	—	—

Здесь  $n$  — число образцов;  $M$  — средняя арифметическая величина упругой постоянной (модуль упругости измеряется в МПа, коэффициент поперечной деформации — безразмерный);  $\sigma$  — среднее квадратическое отклонение;  $m$  — средняя ошибка среднего арифметического.

Абсолютная влажность образцов во время испытаний составляла  $(7,0 \pm 0,5)$  %, плотность —  $(0,96 \pm 0,07)$  г/см<sup>3</sup>.

Величины  $E_a$  и  $E_t$  имеют высокую точность, точность  $E_r$ ,  $\nu_{ra}$ ,  $\nu_{ta}$ ,  $\nu_{rt}$  и  $\nu_{tr}$  близка к 5 %, что достаточно надежно для такого материала, как прессованная древесина. Величины коэффициентов Пуассона  $\nu_{at}$  и, особенно,  $\nu_{ar}$  очень малы, и поэтому всякие случайные ошибки имеют большой вес.

Проверкой правильности определения коэффициентов может служить соблюдение равенства упругих постоянных  $a_{12} = a_{21}$  и  $a_{13} = a_{31}$ , справедливое для любого анизотропного тела, имеющего упругий потенциал.

Основываясь на достоверности  $E_a$ ,  $E_t$ ,  $E_r$ ,  $\nu_{ta}$ ,  $\nu_{ra}$  величины  $\nu_{at}$  и  $\nu_{ar}$  исправляем так, чтобы выполнялось равенство упругих постоян-

ных  $\alpha_{at} = \alpha_{ta}$  и  $\alpha_{ar} = \alpha_{ra}$ . В соответствии с ГОСТ 11499—65 величины  $\nu_{at}$  и  $\nu_{ar}$  считаются ориентировочными и не подлежат опытному определению. Но после такого исправления  $\nu_{at} = 0,0226$  и  $\nu_{ar} = 0,0139$ .

Коэффициенты Пуассона в таблице расположены в порядке убывания. Отношение модулей упругости в продольном и поперечном направлениях данного образца также убывает. Начиная с  $\nu_{ra}$  это отношение равно: 36,7; 20,7; 1,77; 0,565; 0,0482; 0,0272. В работах [3, 5] эта зависимость плохо прослеживается, в них не подтверждено даже примерное равенство  $a_{12} = a_{21}$  и т. д.

Таким образом, проведенные испытания позволили определить три модуля упругости в главных направлениях и шесть коэффициентов Пуассона при сжатии ДП лиственницы сибирской.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. ГОСТ 21523.8—87. Древесина прессованная. Методы определения показателей упругих деформаций.— Введ. 01.07.88. до 01.01.94.— М.: Изд-во стандартов, 1989.— 6 с. [2]. ГОСТ 16483.0—89. Древесина. Общие требования к физ.-мех. испытаниям.— Введ. 01.07.90 до 01.07.95.— М.: Изд-во стандартов, 1989.— 13 с. [3]. Житков П. И. Сравнительная прочность прессованной древесины и подделочного текстолита // Вестник машиностроителя.— 1968.— № 1.— С. 45—46. [4]. Леонтьев Н. Л. Статистическая обработка результатов наблюдения.— М.; Л.: Гослесбумиздат, 1952.— 104 с. [5]. Поздняков А. А., Брюховецкая Т. М. Упругие постоянные древесины сибирской лиственницы // Лиственница.— Красноярск: СибТИ, 1968.— С. 324—327. [6]. Чудинов Б. С. Теория тепловой обработки древесины.— М.: Наука, 1968.— 255 с. [7]. Чулицкий Н. Н. Исследование факторов и характера режима сушки древесины. // Тр. / ВНИИАМ.— 1989.— Вып. 3.— С. 62—74.

Поступила 18 декабря 1992 г.

УДК 620.1

## К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ АНТИПЛОСКОМ СДВИГЕ

Л. В. СЕНЬКЕВИЧ

Архангельский лесотехнический институт

Важнейшими параметрами при решении задач, базирующихся на методах механики разрушения, которые связаны с технологическими вопросами механической обработки древесины и оценки прочности деревянных конструкций, являются характеристики трещиностойкости. Для изотропных материалов в общем случае трещиностойкость характеризуется критическими коэффициентами интенсивности напряжений ( $K_{Ic}$ ,  $K_{IIc}$ ,  $K_{IIIc}$ ), соответствующих трем типам деформаций: нормальному отрыву, плоскому и антиплоскому сдвигу. Для ортогонально анизотропных материалов, к которым принадлежит и древесина, отмеченные коэффициенты относятся к каждой из плоскостей упругой симметрии. Однако наибольший интерес для практики представляют трещины, развивающиеся вдоль волокон.

В современной литературе более полное освещение получили вопросы определения вязкости разрушения для трещин нормального отрыва ( $K_{Ic}$ ) изотропных материалов. Обширная библиография по этому вопросу содержится в работах [2, 5]. Методика проведения испытаний регламентируется требованиями ГОСТ 25.506—85 [1]. В настоящее время методы определения вязкости разрушения анизотропных материалов нельзя считать достаточно разработанными. В работе [4] излагаются основные предпосылки определения  $K_{Ic}$  лишь для композитных материалов, обладающих различными видами анизотропии. Поэтому представляется

интересным решить задачу определения вязкости разрушения древесины при антиплоской деформации  $K_{IIIC}$ . Наиболее распространенными при решении этой проблемы являются методы, базирующиеся на решении конкретных задач для тел с разрезами. Расчетные зависимости, полученные при этом, составляют основу для обработки экспериментальных данных.

При проведении испытаний представляется целесообразным использовать компактные образцы [1]. Это позволяет на стандартных испытательных машинах создавать условия антиплоской деформации. Форма и размеры образца, а также схема нагружения показаны на рис. 1.

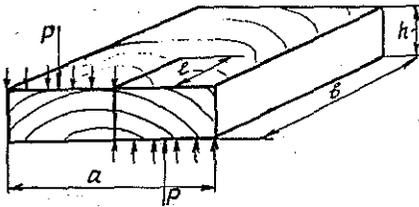


Рис. 1. Форма и схема нагружения образца ( $b = 90$  мм;  $a = 80$  мм;  $h = 18$  мм;  $l = (0,1 \dots 0,2) b$ )

В отличие от условий нормального отрыва для рассматриваемой схемы нагружения отсутствует решение задачи нахождения коэффициентов интенсивности напряжений. В этой связи возникает необходимость разработки специального решения. Наиболее простые расчетные зависимости могут быть получены на основании метода сечений, предложенного Е. М. Морозовым [3].

С достаточной для практических целей точностью можно полагать, что касательные напряжения по длине образца в плоскости развития трещины подчиняются линейному закону (рис. 2):

$$\tau = \tau_0 \left(1 - \frac{x}{b}\right), \quad (1)$$

где  $\tau_0$  — максимальное касательное напряжение, МПа.

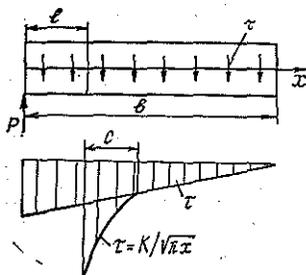


Рис. 2. Распределение напряжений в плоскости разрушения

Рассматривая сумму моментов относительно задней грани образца, получаем

$$\tau_0 = \frac{3P}{bh}, \quad (2)$$

где  $P = g \frac{a}{2}$  — нагрузка, создаваемая испытательной машиной.

Усилие, не передающееся через трещину, создает дополнительное напряжение у ее вершины. Так как распределение напряжений у вершины подчиняется асимптотическому закону, то из условия равновесия имеем

$$\int_0^l \frac{3P}{bh} \left(1 - \frac{x}{b}\right) dx = \int_0^c \frac{K_{IIIc}}{\sqrt{2\pi x}} dx, \quad (3)$$

где  $c$  — размер зоны повышения напряжений.

Значение  $c$  определяется из уравнения

$$\frac{K_{IIIc}}{\sqrt{2\pi c}} = \frac{3P}{bh} \left(1 - \frac{l}{b}\right). \quad (4)$$

Таким образом, решая совместно (3) и (4), получаем

$$K_{IIIc} = \frac{3P\sqrt{\pi l}}{bh} \sqrt{\left(1 - \frac{l}{2b}\right)\left(1 - \frac{l}{b}\right)}. \quad (5)$$

Образцы для испытания изготовляли из свежеспиленных еловых досок. Расположение годичных слоев подбирали так, чтобы плоскость развития трещины была перпендикулярна им. В целях изучения влияния влажности древесины на величину вязкости разрушения образцы делили на три партии. Одну партию испытывали в исходном состоянии, вторую — после высушивания до влажности 10...15 %, третью — после насыщения водой до влажности более 100 %. Испытания проводились на машине ИМ-200. Точность измерения нагрузки составляла 1 %. Трещины на образцах создавали пропиливанием специально заточенной пилой, радиус закругления в вершине трещины не превышал 0,3 мм. Пробными экспериментами установлено, что переход трещины в неустойчивый режим развития происходит без заметного подрастания трещины в устойчивом режиме. При этом длину трещины перед моментом разрушения принимали равной длине пропила, а нагрузку, соответствующую полному разрушению образца, оценивали как критическую. Вязкость разрушения  $K_{IIIc}$  вычисляли по формуле (5).

Полученные результаты и статистические характеристики представлены в таблице.

Состояние свежеспиленной древесины	Влажность, %	$K_{IIIc}$ , МПа · м <sup>1/2</sup>	Средне-квадратичное отклонение, МПа · м <sup>1/2</sup>	Коэффициент вариации, %	Точность опыта, %
Немороженная	10...15	0,225	0,021	9,25	3,7
	> 100	0,165	0,028	12,59	4,8
Мороженная	> 100	0,265	0,023	8,83	2,4

Анализ результатов испытания показывает, что наибольшие значения трещиностойкости древесины обнаруживаются при влажности до точки насыщения волокон (около 30 %). По мере увеличения влажности (в диапазоне 30...50 %) вязкость разрушения снижается. Дальнейшее увеличение влажности не оказывает значительного влияния.

Древесина той же влажности, но находящаяся при отрицательных температурах (−10...−15 °С), имеет вязкость разрушения в среднем на 60 % больше, чем для остальных рассмотренных вариантов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. ГОСТ 25.506—85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении.— М.: Изд-во стандартов, 1985.— 62 с. [2]. Механика разрушения и прочность материалов: Справочное пособие / Под общей ред. В. В. Панасюка.— Киев: Наукова думка, 1988.— Т. 3.— 436 с. [3]. Партон В. З., Морозов Е. М. Механика упругопластического разрушения.— М.: Наука, 1974.— 416 с. [4]. Фудзи Т., Дзакко М. Механика разрушения композиционных материа-

лов / Пер. с япон.— М.: Мир, 1982.— 232 с. [5]. Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения.— М.: Наука, 1974.— 600 с.

Поступила 14 декабря 1992 г.

УДК 674.053 : 621.934

## ПРОБЛЕМЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ КОНСТРУКЦИЙ КРУГЛЫХ ПИЛ ДЛЯ РАСПИЛОВКИ ДРЕВЕСИНЫ

Ю. М. СТАХНЕВ

ЦНИИМОД

В процессе конструирования были разработаны следующие типы круглых пил для распиловки древесины (рис. 1): обычные с цельным диском), специальные (с прорезями), плавающие [9]. Все конструкции пил имеют эффективные области применения. Цель настоящей статьи — осветить возможные направления дальнейшего совершенствования конструкций пил и условий их работы. В основе статьи — материалы исследований, выполненных автором\* в 1991—1992 гг.

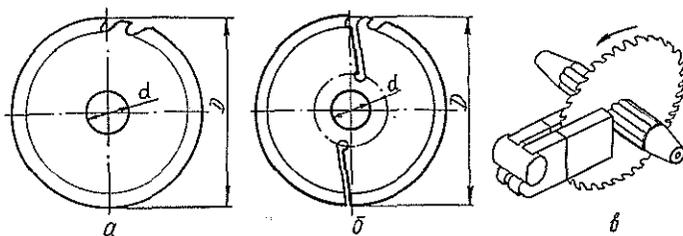


Рис. 1. Типы круглых пил: а — обычная; б — специальная (строб-пила); в — плавающая со шлицевыми пазами

Обычные пилы наиболее просты по конструкции. Их эксплуатация ведется при жестком защемлении во фланцах пильного вала и использовании ограничителей бокового отклонения диска (иногда называемых коксами, antivибраторами), устанавливаемых в зоне резания пилы в распиливаемый материал. Тенденция уменьшения толщины пил и интенсификации режимов резания (скоростей резания и подачи) привела к тому, что сегодня основной проблемой является согласование параметров (диаметр, толщина, натяжение) и частоты вращения пилы в целях исключения резонансных колебаний диска с повышенными амплитудами.

Здесь необходимо различать прямую и обратную задачи. Прямая заключается в определении рациональной рабочей частоты вращения пилы с заданными геометрическими параметрами и натяжением, обратная — определение рациональных геометрических параметров и натяжения диска для принятой в круглопильном станке постоянной рабочей частоты вращения пильного вала. Особенности поведения тонкого вращающегося диска при наличии ограничителей его отклонения и различных частотах вращения изучены недостаточно. Это явилось причиной проведения специальных опытов.

\* При участии В. В. Макарова.

В опытах использовали пилы толщиной 1,25 мм с числом зубьев 60, диаметром отверстия 50 мм, диаметром зажимных фланцев 125 мм. Диаметр пил № 1, 2 — 510 мм, № 3, 4 — 500 мм. Пила № 1 имела идеальную плоскостность (торцовое биение при медленном вращении составляло 0,04 мм), пилы № 2, 3, 4 — нормальную плоскостность (биение 0,3 мм). Пилы № 1, 2 прокованы японской фирмой Tenryu Saw (уровень натяжения диска примерно 75 % критического значения). Пила № 3 не была прокована и после термообработки имела в периферийной зоне напряжения сжатия, № 4 представляла вариант пилы № 3 с проковкой средней зоны и созданием в периферийной зоне напряжений растяжения.

Опыты проводили на разгонной установке ЦНИИМОД [7, рис. 4.9]. Она обеспечивала бесступенчатое медленное ( $3,5 \text{ мин}^{-1}/\text{с}$ ) повышение частоты вращения пильного вала от 600 до 6000  $\text{мин}^{-1}$  и регистрацию на осциллографе Н107 (скорость записи 0,5 мм/с) поперечных колебаний диска неподвижным емкостным датчиком, расположенным против периферийной зоны пилы с зазором 5,5 мм. Ограничители отклонения диска пилы имели диаметр 20 мм. Расстояние от центра ограничителей до центра емкостного датчика, измеренное по дуге окружности пилы, соответствовало центральному углу  $135^\circ$ . Такое расположение датчика и ограничителей связано с формой колебаний диска пилы при минимальной критической частоте вращения  $n_{\text{кр}}^{\text{min}}$  и ориентацией узловых диаметров, характеризующих форму колебаний, относительно ограничителей [6]. Односторонний зазор между пилой и ограничителями для пилы № 1 составлял 0,03 мм и для пил № 2, 3, 4 — 0,06... 0,08 мм.

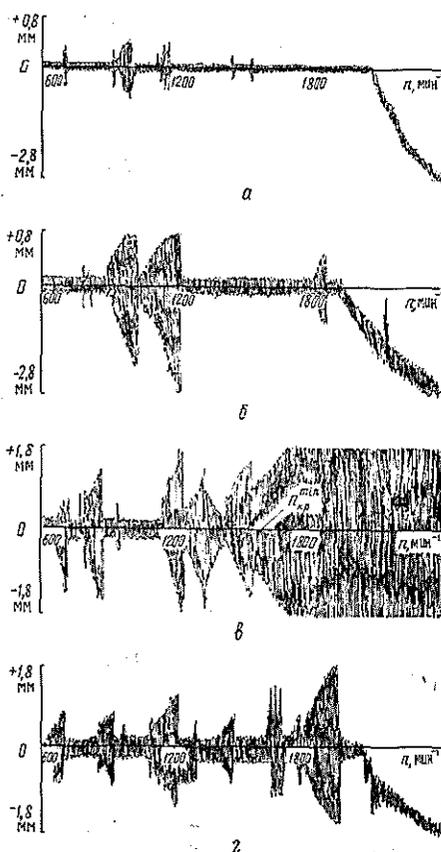


Рис. 2. Осциллограммы колебаний опытных пил при разгонных испытаниях: а — пила № 1; б — № 2; в — № 3; г — № 4

Осциллограммы колебаний приведены на рис. 2. Их анализ позволяет отметить следующее:

ограничители при частотах вращения  $n \geq n_{кр}^{min}$  являются причиной возбуждения и развития в диске колебаний типа «стоячая волна»; при этом один из узловых диаметров, определяющих форму колебаний, проходит через ограничители;

при частотах вращения  $n < n_{кр}^{min}$  ограничители, взаимодействуя с диском пилы, вызывают резонансные колебания, соответствующие нижним резонансным частотам вращения  $n_{н.р.}$ . Согласно исследованиям [5], в первую очередь необходимо обращать внимание на колебания с числом узловых диаметров  $\lambda = 2 \dots 4$  и кратностью (возбуждающих сил частоте вращения)  $K_1$ , равной 1 и 2;

пилы с идеальной (рис. 2, а) и нормальной (рис. 2, б) плоскостностью при правильной термообработке и нормированном натяжении диска проковки или вальцеванием имеют достаточно широкие межрезонансные зоны, которые могут быть использованы при выборе рабочих частот вращения;

пилы с нормальной плоскостностью, но с неудовлетворительным натяжением из-за некачественной термообработки (рис. 2, в), даже после их проковки (рис. 2, г) имеют неблагоприятный характер распределения резонансных колебаний на осциллограммах, что затрудняет выбор рабочих частот вращения.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что для используемых в промышленности однопильных круглопильных станков с жестким креплением пил во фланцах и наличием ограничителей отклонения диска пилы (шпалорезные ЦДТ6-4М, ребровые ЦД-1, бревнопильные ЦМД, Кара и Лаймет-120) необходимо провести специальные исследования по установлению для каждого станка, имеющего постоянную частоту вращения пильного вала, одного значения толщины пилы (для каждого диаметра) с нормированными частотными характеристиками на основе регламентации напряженного состояния после термообработки и оптимизации зоны, степени проковки.

ГОСТ 980—80 допускает значительные отклонения по толщине диска ( $\pm 0,15$  мм при толщине свыше 3,00 мм), не регламентирует зону проковки, что затрудняет нормирование частотных характеристик и устойчивую эксплуатацию этих пил. Также необходимо, чтобы торцовые поверхности были шлифованы периферией круга, что позволяет уменьшить износ ограничителей отклонения при контакте с диском пилы. Для данных пил должны быть введены нормативы торцового биения диска [8].

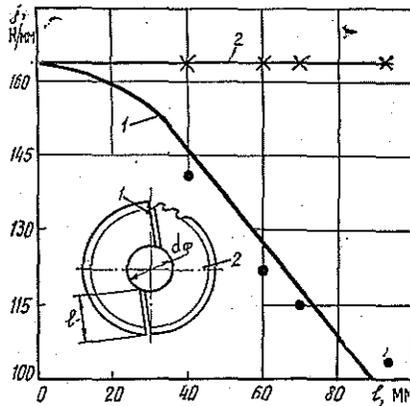
В настоящее время зарубежные фирмы при маркировке пил указывают допустимую частоту вращения. Обычно ее получают пересчетом скорости вращения 70 и 100 м/с соответственно для стальных и твердосплавных пил. При превышении этих скоростей наблюдаются повышенный нагрев и износ зубьев. Потребитель должен иметь от завода-изготовителя сведения о максимально допустимой частоте вращения пилы  $0,85 n_{кр}^{min}$ , чтобы исключить возможность опасных резонансных колебаний диска. Поэтому при маркировке пил необходимо дополнительно указывать и эту величину [3].

Специальные пилы отличаются наличием прорезей, которые могут иметь радиальное, кольцевое или смешанное направление. Наибольшее практическое использование при распиловке древесины (особенно в двухвальных многопильных станках) нашли так называемые строб-пилы (см. рис. 1, б), имеющие две глубокие прорези, оснащенные износостойкими пластинами (стержнями). Строб-пластины выступают над боковой поверхностью полотна пилы на  $0,2 \dots 0,3$  мм меньше, чем

уширение зубьев на сторону. В нормальных условиях они в работе не участвуют. Однако, если на полотно пилы оказывается давление распиливаемого материала, то строб-пластины начинают резать и защищать диск пилы от потери работоспособности.

Несмотря на распространенность, эти пилы мало изучены. Развитие их связано в основном с производственным опытом. В ЦНИИМОД были проведены специальные исследования роли двух прорезей в строб-пилах (без оснащения их строб-пластинами). За основу приняты строб-пилы, успешно используемые в многопильном станке СБ15Т-1М для продольной распиловки пиломатериалов на тарные заготовки. Диаметр пил 360 мм, диаметр зажимных фланцев 145 мм. В опытах использовали пилы толщиной 1,2; 2,2; 2,5 и 2,8 мм.

Рис. 3. Влияние длины прорезей  $l$  на изгибную жесткость  $j$  невращающейся пилы размерами  $360 \times 2,8$  мм в контролируемых точках: 1, 2 — соответственно точки 1 и 2



Установлено (рис. 3), что по мере увеличения длины строб-прорезей изгибная жесткость пилы в статике в точке 1 (у прорези) постепенно уменьшается, а в точке 2 (между прорезями) практически сохраняется на одном уровне. При достижении прорезями зажимных фланцев в точке 1 для пил толщиной 1,2...2,8 мм с различным начальным напряженным состоянием наблюдалось падение изгибной жесткости в 2,5—3,0 раза. Например, для пил  $360 \times 2,2$  мм статическая изгибная жесткость диска до образования прорезей (точка 2) равна 100 Н/мм, а после их создания (точка 1) — 40 Н/мм. Согласно исследованиям ЦНИИМОД [6] пилы (круглые, рамные, ленточные) должны иметь изгибную жесткость не менее 40 Н/мм, а если она ниже этой величины, то необходимо применять ограничители отклонения диска. Поскольку эксплуатация строб-пил с ограничителями отклонения невозможна, то для пил диаметром 360 мм минимально допустимой является толщина 2,2 мм. Это подтверждают и зарубежные исследования. Например, в известных нормалях на строб-пилы производства Швеции, Германии, Италии и др. указано, что пилы диаметром 350...360 мм имеют следующие толщины: минимальную — 2,2, нормальную — 2,5; максимальную — 2,8 мм.

Две длинные строб-прорези, заходящие за контур зажимных фланцев, делают пилу практически «независимой» от температурных напряжений. На установках ЦНИИМОД в статике сравнивали работу стандартных пил с цельным диском и строб-пил. В первой серии опытов пилы нагревали по внешнему контуру, во второй — по контуру зажимных фланцев. С помощью индикаторов часового типа ИЧ-10 измеряли поперечные деформации дисков в различных точках (на окружности впадин зубьев), а с помощью контактного прибора ЭТП-М — темпера-

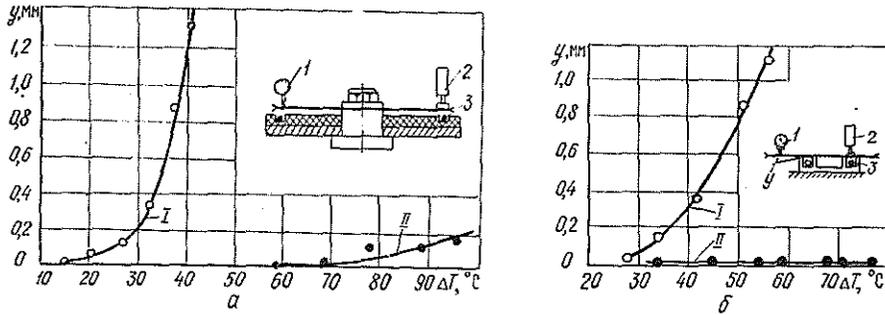


Рис. 4. Типовые зависимости поперечных деформаций невращающегося полотна стандартной (I) и строб-пилы с длинными прорезями (II) при нагреве по внешнему (а) и внутреннему (б) контурам: 1 — ИЧ-10; 2 — ЭТП-М; 3 — нагреватель

туру в зоне нагрева. Типичные зависимости деформаций диска при нагреве для всех исследованных пил приведены на рис. 4. Они подтверждают нечувствительность (она уменьшается в 3—4 раза) строб-пил с глубокими прорезями к нагреву как от резания, так и от трения пыльного вала (зажимных фланцев) о распиливаемый материал. Эти пилы можно эксплуатировать без охлаждения водовоздушными смесями. Исследования также показали, что в строб-пилах нет необходимости делать дополнительные короткие радиальные прорези между двумя длинными.

Длинные строб-прорези делят диск на два полудиска, т. е. он становится несимметричным. При возбуждении колебаний в невращающейся строб-пиле размерами  $360 \times 2,2$  мм, зажатой фланцами диаметром 150 мм, они возникают только в той половине диска, против которой находится вибратор (рис. 5). Если вибратор находится против прорези и одновременно возбуждаются колебания в обоих полудисках, то картина резонансных колебаний зависит от частот собственных колебаний каждого полудиска. При равенстве частот формы колебаний соответствуют формам цельного диска.

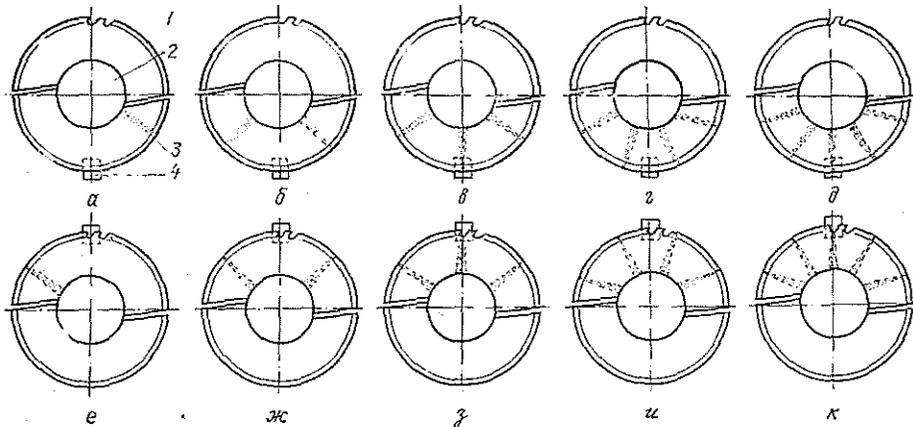


Рис. 5. Формы резонансных колебаний строб-пилы при их возбуждении в одной (а—с) и во второй (е—к) половинах диска при различных частотах собственных колебаний  $\nu$  и числе узловых радиусов  $\lambda_1$ : а— $\nu = 196$  Гц и  $\lambda_1 = 1$ ; б—225 и 2; в—308 и 3; г—445 и 4; д—645 и 5; е—197 и 1; ж—226 и 2; з—308 и 3; и—443 и 4; к— $\nu = 646$  Гц и  $\lambda_1 = 5$ ; 1—пила; 2—зажимной фланец; 3—узловые радиусы; 4—вибратор для возбуждения колебаний

Поведение строб-пил в динамике (при разгонных испытаниях с приложением к полотну неподвижной в пространстве поперечной сосредоточенной силы) существенно отличается от пил с цельным диском. На рис. 6 приведены осциллограммы записи колебаний пилы  $360 \times 1,25$  мм с цельным диском, а также пил  $360 \times 1,25$  и  $360 \times 2,20$  мм с двумя глубокими прорезями, доходящими до окружности диаметром 145 мм. Диаметр зажимных фланцев 150 мм. Поперечная сила создавалась с помощью сопла, обеспечивающего подвод сжатого воздуха. При толщине пил 1,25 мм она равна 1 Н, при 2,20 мм — 2 Н. При регистрации колебаний пилы с цельным диском бесконтактный датчик находится в зоне действия поперечной силы, а для строб-пил он смещен по дуге окружности пилы на расстояние, соответствующее центральному углу пилы, равному  $90^\circ$ . Из рис. 6, а следует, что после достижения частоты вращения  $n \geq n_{кр}^{мин}$  цельный диск значительно отклоняется в боковом направлении и происходит «затягивание» колебаний на широкие области частот вращения. После создания в пиле  $360 \times 1,2$  мм двух строб-прорезей характер колебаний при разгонных испытаниях и действии поперечной силы изменился (рис. 6, б), так как отсутствуют критические частоты вращения  $n_{кр}$ , характерные для пил с цельным диском. В пределах одного оборота каждый полудиск одинаковое количество времени находится как под нагрузкой, так и в состоянии затухания возбужденных колебаний.

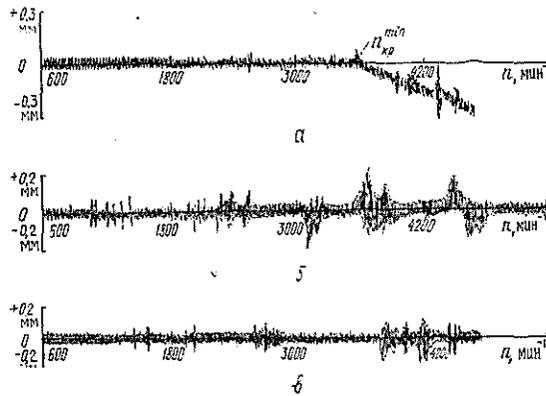


Рис. 6. Осциллограммы колебаний пил диаметром 360 мм при разгонных испытаниях и действии поперечной сосредоточенной силы: а — цельная толщиной 1,25 мм; б — строб-пила (без оснащения прорезей пластинами) толщиной 1,25 мм; в — то же толщиной 2,20 мм

Полудиски строб-пилы можно в порядке первого приближения рассматривать как турбинные лопатки, а для определения резонансных частот вращения использовать известную зависимость

$$n_{p\lambda_1} = \frac{v_{\lambda_1}}{\sqrt{K_1^2 - B}},$$

где  $v_{\lambda_1}$  — частота собственных колебаний невращающегося полудиска для формы с числом узловых радиусов  $\lambda_1$ ;  
 $K_1$  — коэффициент кратности частоты собственных колебаний частоте возмущающих сил,  $K_1 \geq 2$ ;  
 $B$  — динамический коэффициент, учитывающий влияние на частоты собственных колебаний центробежных сил инерции.

Обычно желательно учитывать кратности  $K_1$ , равные 2, 3, 4, и формы колебаний  $\lambda_1$ , равные 1, 2, 3, 4. Осциллограмма колебаний (рис. 6, в) показывает, что для строб-пил  $360 \times 2,20$  мм при диаметре зажимных фланцев 150 мм в качестве рабочих можно использовать частоты вра-

щения до  $3200 \text{ мин}^{-1}$ . При более высоких частотах вращения необходимо находить межрезонансные зоны. Исследования также показали, что изменение частот собственных колебаний возможно за счет проковки полудисков. Нуждается в дополнительном обосновании целесообразность как самой проковки полудисков, так и обеспечения различной интенсивности проковки каждого полудиска одной пилы.

Таким образом, строб-пилы имеют повышенную работоспособность и поэтому применять их следует более широко.

Плавающие пилы недостаточно изучены, в связи с чем в последние 15—20 лет к ним было привлечено внимание исследователей. Причем совершенствовались не столько сами пилы, сколько направляющие для них.

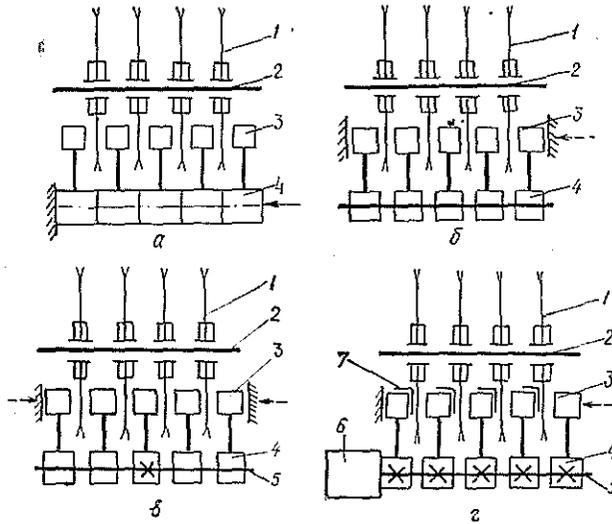


Рис. 7. Схемы установки плавающих пил и направляющих; а — пилы с жестко установленными направляющими; б — пилы с ограниченно плавающими направляющими; в — пилы с центральной базовой направляющей; г — установка зазоров «пила — направляющая» с помощью временных прокладок; 1 — пила; 2 — вал; 3 — межпилная прокладка; 4 — корпус направляющей; 5 — ось; 6 — магнит для фиксации направляющих на оси; 7 — временная прокладка толщиной 0,10...0,15 мм

Возможные схемы установки плавающих пил и направляющих приведены на рис. 7 [6]. По схеме, изображенной на рис. 7, а, работают многопильные станки США и Канады. Для обеспечения односторонних нормативных зазоров между направляющими и пилой (0,05...0,07 мм) пилы поставляют по сертификатам с отклонением номинальной толщины не более  $\pm 0,02$  мм. Как следует из рекламных проспектов, удовлетворение этого требования происходит «от пилы к пиле, изо дня в день, от поставки к поставке». В нашей стране используют многопильные станки модели СБ8М (рис. 7, б) и станок модели Ц2Д-8 (рис. 7, в). Достоинство этих схем — отсутствие необходимости строгого подбора пил по номинальной толщине, упрощение обслуживания направляющих; недостаток — некоторое снижение жесткости поставка пил. Объединение положительных свойств схемы установки пил и направляющих (рис. 7, а) и исключение недостатков (рис. 7, б, в) [1] содержится в схеме, изображенной на рис. 7, г [2]. Эта схема является до-

статочно перспективной и требует конструкторских проработок при создании многопильных круглопильных станков нового поколения.

Плавающие пилы имеют цельный диск и по конструкции близки к стандартным (см. рис. 1, а). Их отличительные особенности — значительно сниженная толщина и повышенный диаметр центрального отверстия. Например, в 1985 г. ЦНИИМОДом на Кондопожском ДОЗ показана возможность использования в станке СБ8М-1 плавающих пил  $500 \times 1,2$  мм. Опыт применения плавающих пил толщиной  $1,0 \dots 1,2$  мм имеется на нескольких опорных предприятиях США. В канадских многопильных станках диаметр центрального отверстия плавающих пил составляет 150 и 200 мм, они эксплуатируются без приклейки колец в зоне отверстия, что по оценке некоторых специалистов улучшает условия «плавания» пил на пильном валу.

Пилы толщиной 1,0 мм чувствительны к нагреву. Поэтому необходим поиск таких конструкций плавающих пил с прорезями, которые по компенсации температурных напряжений приближались бы к пилам стандартных толщин, например  $500 \times 2,2$  мм. Одна из возможных конструкций таких пил приведена на рис. 8 [4]. Изготовление прорезей целесообразно осуществлять с помощью лазерной техники. Направляющие для пил должны проходить в зоне прорезей. Проведенные ЦНИИМОДом исследования показали, что прорези такой конструкции при вращении способствуют снижению торцового биения диска в несколько раз, сдвигают автоколебания в область более высоких частот вращения, увеличивает в 2—3 раза критическую температуру нагрева, которая может быть выдержана цельной пилой аналогичных геометрических параметров до потери работоспособности [6].

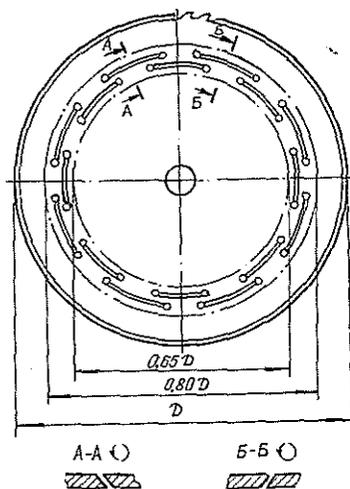


Рис. 8. Круглая пила с кольцевыми прорезями [4]

Недостаток пил с кольцевыми прорезями — пониженная прочность. Поэтому при их изготовлении необходимо использовать качественные стали.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 1079431 СССР, МКИ В 27 В 5/34. Способ установки пил в многопильном круглопильном станке с «плавающим» пилами / Ю. М. Стахив (СССР).— № 3501047/29—15; Заявлено 15.10.82; Опубл. 15.03.84, Бюл. № 10 // Открытия. Изобретения.— 1984.— № 10.— С. 45. [2]. А. с. 1489984 СССР, МКИ В 27 В 5/34. Способ установки плавающих круглых пил и направляющих в узле резания и устройство для его осуществления / Ю. М. Стахив, С. В. Ершов (СССР).— № 4057967/29—15; Заявлено 22.11.85; Опубл. 30.06.89, Бюл. № 24 // Открытия. Изобретения.— 1989.— № 24.— С. 12.

брения.—1989.—№ 24.—С. 86. [3]. А. с. 1692830 СССР, МКИ 5В 27 В 33/08. Способ определения оптимальной частоты вращения круглой пилы / Ю. М. Стахив, С. В. Ершов (СССР).—№ 4738706/15; Заявлено 19.06.89; Опубл. 23.11.91, Бюл. № 43 // Открытия. Изобретения.—1991.—№ 43.—С. 74. [4]. А. с. 1708614 СССР, МКИ 5В 27 В 33/08. Круглая пила / Ю. М. Стахив (СССР).—№ 4812700/15; Заявлено 10.04.90; Опубл. 30.01.92, Бюл. № 4 // Открытия. Изобретения.—1992.—№ 4.—С. 67. [5]. Стахив Ю. М., Макаров В. В. О влиянии направляющих на колебания диска пилы при жестком ее креплении на пильном валу // Лесн. журн.—1992.—№ 1.—С. 78—84.—(Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Стахив Ю. М. Работоспособность плоских круглых пил.—М.: Лесн. пром-сть, 1989.—384 с. [7]. Стахив Ю. М. Устойчивость и колебания плоских круглых пил.—М.: Лесн. пром-сть, 1977.—296 с. [8]. Технологические режимы РП 6.6—00. Подготовка круглых плоских пил / Ю. М. Стахив.—Архангельск: ЦНИИМОД, 1986.—44 с. [9]. Szumali R. Research findings improve Saw design and operation // Forest Industries.—1989.—Vol. 116, N 5.—Т. 3—5.

---

Поступила 3 декабря 1992 г.

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.1.022.6.001.5

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ  
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ  
И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ***Р. З. ПЕН, С. И. СУВОРОВА, М. О. ЛЕОНОВА*

Сибирский технологический институт

Низкотемпературное окисление органическими надкислотами является одним из перспективных способов получения волокнистых полуфабрикатов из растительного сырья. Этот способ привлекает внимание прежде всего по следующим причинам:

а) процесс технологичен, протекает при относительно низкой температуре и атмосферном давлении в течение непродолжительного времени, что делает его простым в реализации. В связи с этим может быть значительно снижена его энергоемкость и материалоемкость оборудования;

б) процесс селективен — глубокая делигнификация сочетается с высоким выходом целлюлозы из древесины, что позволяет экономить сырьевые ресурсы;

в) процесс экологически более безопасен, чем применяемые в настоящее время в промышленности сульфитные и сульфатные методы получения волокнистых полуфабрикатов. Это обусловлено тем, что на стадии варки не используют серо- и хлорсодержащие реагенты, а на стадии отбеливания снижен расход отбеливающих реагентов.

Хорошо изучены способы делигнификации надкислотами, образующимися при взаимодействии органических кислот с пероксидом водорода ( $H_2O_2$ ). Процесс идет как без катализаторов, так и в присутствии катализатора — серной кислоты [2]. В последнем случае делигнификация значительно ускоряется, однако при этом происходит заметная деструкция углеводов древесины, что проявляется в снижении выхода получаемой целлюлозы по сравнению с аналогичным способом варки, но без добавок серной кислоты.

Нами использованы новые катализаторы этого процесса «мопок» и «вопок», лишенные указанного недостатка серной кислоты.

Первая серия экспериментов выполнена с целью сравнить эффективности катализаторов окисления в процессе делигнификации хвойной древесины муравьиной и уксусной надкислотами.

Варкам подвергали древесину пихты в виде опилок. Варочный раствор состоял из равных объемов ледяной органической кислоты (уксусной или муравьиной) и 25 %-го водного раствора пероксида водорода. Варки проводили как без катализатора, так и с добавками катализаторов (серная кислота, мопок и вопок в количестве 1 % от массы варочного раствора). Остальные условия варок: жидкостный модуль 10; температура 80 °С; продолжительность 60 мин. По окончании варки твердый остаток промывали, высушивали и анализировали на содержание остаточного лигнина сернокислотным способом. Условия эксперимента и результаты (средние из нескольких опытов) приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Влияние вида катализатора и органической кислоты  
на выход и свойства полуфабрикатов

Катализатор	Органи- ческая кислота	Выход полу- фабрика- та из дре- веси, %	Массо- вая доля лигнина в полуфаб- рикате, %
Без катализатора	Уксусная	78,43	13,24
»	Муравьиная	65,30	5,19
Серная кислота	Уксусная	57,30	2,22
»	Муравьиная	56,66	4,18
Вопок	Уксусная	76,06	3,66
»	Муравьиная	64,14	3,84
Мопок	Уксусная	79,20	5,01
»	Муравьиная	63,62	3,30

Таблица 2

## Результаты дисперсионного анализа

Источник дисперсии	Сумма квадратов	Число степен- ней сво- боды	Приве- денный квад- рат	F-отно- шение
--------------------	--------------------	---	----------------------------------	------------------

## Выход волокнистых полуфабрикатов

Вид катализатора	640,76	3	213,58	35,7
Вид органической кислоты	605,66	1	605,66	101,2
Парное взаимодействие	144,62	3	48,21	8,1
Остаток	71,80	12	5,98	—
Общая сумма	1462,84	19	—	—

## Содержание лигнина

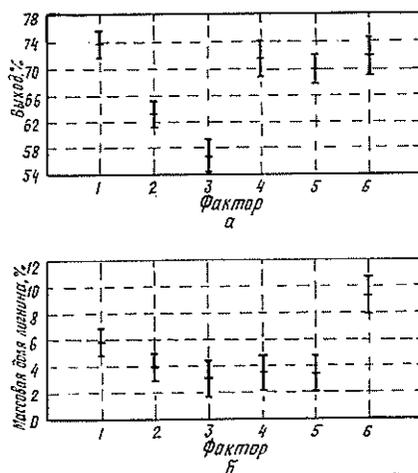
Вид катализатора	102,51	3	34,17	17,4
Вид органической кислоты	19,54	1	19,54	9,9
Парное взаимодействие	60,14	3	20,04	10,2
Остаток	23,58	12	1,96	—
Общая сумма	205,77	19	—	—

Обработку результатов проводили по схеме многофакторного дисперсионного анализа (пакет STATGRAF, программа ANOVA). Результаты вычислений представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Из представленных данных видно, что на выход полуфабриката сильное влияние оказывают как вид органической кислоты, так и катализаторы. Эффект парного взаимодействия этих факторов и остаточная дисперсия статистически незначимы при 95 %-м доверительном интервале. Без катализатора получен полуфабрикат с хорошим выходом, но имеющий высокое содержание лигнина. Серная кислота ускорила процесс делигнификации, но одновременно привела к значительному снижению выхода. Катализаторы мопок и вопок позволили получить полуфабрикаты с высокой степенью делигнификации, как и при использовании серной кислоты, с сохранением почти такого же высокого выхода продукта, как при варке без катализаторов.

Вид применяемого катализатора оказывает значительное влияние на селективность процесса делигнификации. Это проявляется, в частности, в отсутствии корреляционной связи между выходом полуфабриката и содержанием в нем остаточного лигнина (коэффициент парной линейной корреляции равен 0,504). Наименьшей селективностью отличаются варки без катализатора и в присутствии серной кислоты. Катализаторы мопок и вопок в этом отношении примерно равноценны и обеспечивают лучшую селективность делигнификации.

Рис. 1. Средние значения выхода (а), массовой доли лигнина (б) и 95 %-е доверительные интервалы по факторам: 1 — уксусная кислота; 2 — муравьиная кислота; 3 — серная кислота в качестве катализатора; 4 — катализатор мопок; 5 — катализатор вопок; 6 — без катализатора



Вторая серия экспериментов выполнена с целью выявить влияние расхода пероксида водорода и катализатора на выход и свойства волокнистых полуфабрикатов.

Исходным сырьем служила древесина ели в виде стружки толщиной 0,5... 1,0 мм. Варки проводили в смеси ледяной уксусной кислоты и 25 %-го водного раствора пероксида водорода в присутствии катализатора вопок при жидкостном модуле 10 и температуре 80 °С в течение 1 ч. Переменные факторы варок — расход катализатора (от 0,05 до 5,00 % от массы древесины) и объемную долю пероксида водорода в варочном растворе (от 20 до 50 % по объему) — варьировали в соответствии с планом Коно второго порядка [1].

Полученные волокнистые полуфабрикаты размалывали в аппарате ЦРА до 60 °ШР и испытывали по стандартным методикам. Условия и результаты варок приведены в табл. 3.

Зависимость каждого из выходных параметров от переменных факторов варки аппроксимировали уравнениями регрессии второго порядка. Влияние переменных факторов варки на выход и свойства полуфабрикатов представлено на рис. 2, 3. Для расхода катализатора принята логарифмическая шкала, для доли пероксида — линейная.

Как показали результаты эксперимента, увеличение расхода катализатора вопок в изученном диапазоне сопровождается весьма значительным ускорением процесса варки, особенно при малых расходах

Таблица 3

Условия и результаты реализации плана Коно-2

Условия варки		Характеристика продукта				
Расход катализатора, %	Объемная доля пероксида, %	Выход полуфабриката, %	Массовая доля лигнина, %	Разрывная длина, км	Сопротивление раздиранию, мН	Сопротивление излому, ч. д. п.
5,00	50	61,3	1,3	10,5	310	700
0,05	50	88,4	19,6	4,5	275	8
5,00	20	73,3	5,3	10,3	510	250
0,05	20	86,4	16,7	3,6	235	3
5,00	35	61,8	0,4	10,4	200	1760
0,05	35	86,5	8,6	6,5	275	8
0,50	50	84,2	4,1	8,0	275	240
0,50	20	91,3	12,7	4,6	310	100
0,50	35	83,3	8,8	7,4	350	60

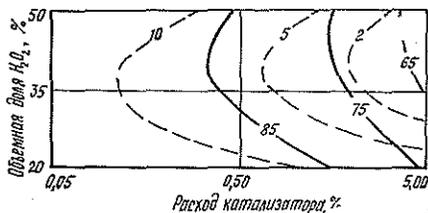


Рис. 2. Изолинии выхода волокнистого полуфабриката (сплошные линии) и массовой доли лигнина (пунктирные линии). Цифры на графике приведены в процентах

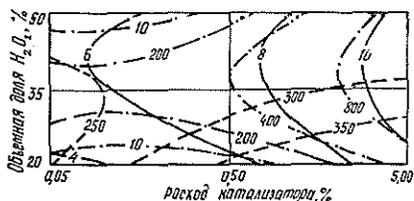


Рис. 3. Изолинии прочностных свойств полуфабрикатов: разрывная длина (сплошные линии); сопротивление раздиранию (пунктирные); сопротивление излому (штрихпунктирные). Цифры на графике для разрывной длины приведены в километрах, для сопротивления раздиранию — в миллиньютонах, сопротивления излому — в числах двойных перегибов

катализатора. Аналогичное влияние пероксида водорода выражено в меньшей степени. Зависимость прочностных свойств полуфабрикатов от тех же переменных факторов носит более сложный характер, в отдельных случаях поверхности отклика имеют несколько (более двух) условных экстремумов. Эти полуфабрикаты не уступают по прочности полуфабрикатам с такой же степенью делигнификации, полученным сульфатным и сульфитными методами.

#### Выводы

1. Разработан способ низкотемпературной катализируемой окислительной делигнификации, имеющий существенные преимущества перед варкой с органическими надкислотами в присутствии серной кислоты. Способ позволяет получать легкосепарируемые волокнистые полуфабрикаты в широком диапазоне выхода, с низким содержанием остаточного лигнина и высокими прочностными характеристиками.

2. Дальнейшие исследования должны быть направлены на оптимизацию варочного процесса, более глубокое изучение химических и кинетических закономерностей, а также на решение всего комплекса технологических задач по промывке, очистке и отбелке полуфабрикатов, регенерации химикатов и растворителей, утилизации отходов, очистке стоков и газовых выбросов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Пен Р. З., Менчер Э. М. Статистические методы в целлюлозно-бумажном производстве. — М.: Лесн. пром-сть, 1973. — 119 с. [2]. Симхович Б. С., Зильбергейт М. А., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины растворами уксусной кислоты // Химия древесины. — 1986. — № 3. — С. 15—19.

Поступила 23 марта 1993 г.

УДК 542.943 : 547.992.3 + 539.19

### КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ ЛИГНИНА

Э. И. ЧУПКА, Н. В. ХОДЫРЕВА, С. Г. СЕМЕНОВ

ВНИИ ЦБП

В настоящее время положение в целлюлозно-бумажной промышленности характеризуется обострением экологической обстановки, ухудше-

нием качества древесного сырья, возрастанием доли лиственных пород при производстве целлюлозной продукции и необходимостью увеличения объемов производства. Это ставит задачи совершенствования традиционных способов получения целлюлозы и бумаги и создания новых более экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий.

Среди имеющихся разработок наиболее перспективными, с нашей точки зрения, являются окислительные способы делигнификации, а также биохимические (использование грибов, бактерий, культуральных жидкостей, ферментов) и органо-сольвентные. Однако применяемые окислительные технологии предполагают использование высоких давлений и температур, что приводит к аварийности оборудования и требует его повышенной металлоемкости. Биохимические способы не обеспечивают в настоящее время достаточной производительности, а получаемая продукция химически неоднородна. Существующие органо-сольвентные технологии недостаточно универсальны (применимы для получения целлюлозы в основном органического назначения) и в ряде случаев дают целлюлозу с низкими механическими показателями.

Указанные три способа делигнификации могут быть объединены. Нами оценивается возможность создания на их основе альтернативного варианта — метода делигнификации древесины в водно-органических системах на базе кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа с использованием в качестве моделей природных катализаторов (ферментов) их химических аналогов — комплексных соединений переходных металлов.

Разработка этого способа делигнификации предполагает решение ряда фундаментальных проблем, таких как влияние растворителя на кинетику и механизм реакций окисления древесины и ее компонентов в водно-органических средах, закономерности кислотно-основного катализа окислительных процессов, протекающих в водно-органических средах, кинетика и механизм окислительно-восстановительного катализа реакций окисления древесины в среде органических растворителей и т. д.

Данное сообщение посвящено квантовохимической оценке влияния растворителя на скорость окисления фенолов, моделирующих нуклеофильные фрагменты лигнина.

Ранее [1] было показано, что окисление лигнина в щелочной среде протекает по радикально-цепному механизму. Растворитель посредством несцецифической и специфической сольватации реагентов может влиять на кинетику и механизм всех стадий радикально-цепного процесса окисления [11], изменяя реакционную способность молекул субстрата уже на стадии первого одноэлектронного переноса. Растворитель влияет также на реакционную способность интермедиатов окисления, в частности, на кинетику и механизм реакций образования, рекомбинации и диспропорционирования феноксильных радикалов, образования, распада и диспропорционирования пероксидных и гидропероксидных радикалов [11].

Установлено, что окисление лигнина и углеводов в щелочной среде сопровождается образованием синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$ , супероксид-анион-радикалов  $\text{O}_2^-$  и гидроксильных радикалов [2, 9, 10]. Высокореакционноспособные  $^1\text{O}_2$  и  $\text{OH}^-$  окисляют фенолы со скоростью, на  $17 \dots 19$  порядков превышающей скорость их окисления молекулами кислорода в основном (триплетном) состоянии [12]. Растворитель влияет на устойчивость активных форм кислорода, а следовательно, и на скорость их взаимодействия с лигнином и углеводами.

Таким образом, влияние растворителя может принципиально сказываться на всем комплексе физико-химических процессов, сопровождающих окисление.

Известно, что в водной щелочи происходит интенсивное окисление лигнина кислородом (константа скорости окисления фенолов в щелочной среде на несколько порядков выше, чем в нейтральной) [5, 8]. Образующиеся в щелочной среде фенолят-анионы в результате одноэлектронного окисления переходят в феноксильные радикалы, которые далее окисляются кислородом с константой скорости, многократно превышающей константу скорости первоначального окисления [6]. Поэтому особую значимость для всего процесса окисления приобретает первый одноэлектронный переход.

Целью настоящей работы является квантовохимическая оценка влияния физико-химических свойств растворителей (вода, ацетонитрил, этанол, ацетон, диоксан, диметилсульфоксид (ДМСО)) на реакционную способность ряда модельных соединений структурного звена лигнина (рис. 1) в процессе первого одноэлектронного перехода.

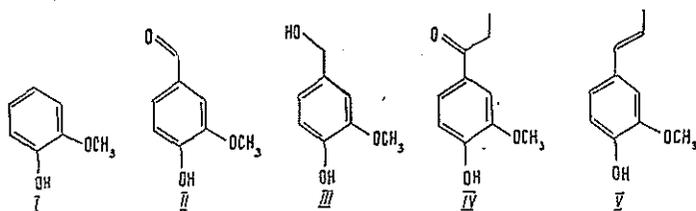


Рис. 1. Модельные соединения структурного звена лигнина

Учет влияния растворителя на электронную структуру замещенных фенолов и фенолят-анионов осуществляли в рамках модифицированного полуэмпирического метода CNDO/S3' [10]. Растворитель рассматривали как однородный изотропный диэлектрик, характеризующийся экспериментальными значениями статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  и показателя преломления  $n$ . Квадрат последнего используется в качестве высокочастотной диэлектрической проницаемости, характеризующей реакцию растворителя на мгновенные изменения электрического поля. Применяемый нами метод, атомные параметры, длины химических связей, валентные углы и конформации изученных модельных соединений структурного звена лигнина подробно описаны в работе [7].

Вычисленные этим методом сольватационные поправки ( $\delta I^v$ ) к энергиям мгновенного отрыва электрона ( $I^v$ ) от молекул гваякола (I), ванилина (II), ванилинового спирта (III),  $\alpha$ -гваяцилпропанона (IV), изозвенола (V) и анионов (IA), (IIIA), (VA) приведены в табл. 1 наряду с параметрами растворителя, использованными при квантовохимических расчетах\*.

Для электронейтральных молекул эти поправки отрицательны и имеют порядок 1 эВ. Энергии мгновенной ионизации, как правило, уменьшаются с ростом показателя преломления растворителя, но для полярных молекул в полярных растворителях важна также статическая диэлектрическая проницаемость среды, поэтому отмеченная выше зависимость может искажаться в случае высокой диэлектрической проницаемости растворителя (например диметилсульфоксида). Специфическое влияние апротонного растворителя, т. е. образование фенольным гидро-

\* Сольватационная поправка ( $\delta I^v$ ) к энергии мгновенного отрыва электрона ( $I^v$ ) от молекулы или молекулярного иона определена по сдвигу наивысшего занятого уровня.

кислом Н-связанных комплексов типа  $\text{ROH} \cdot \text{OSMe}_2$  \* мало меняет значения  $\delta I^{\nu}$  (табл. 1).

Результаты расчетов показали, что способность замещенных фенолов к окислению сильно возрастает при диссоциации фенольного гидроксила в щелочных средах. Уменьшение энергии мгновенного отрыва электрона, вычисленное по сдвигу наивысшего занятого уровня и обусловленное диссоциацией гидроксильных групп, составляет в газовой фазе 4,5...5,1, в растворе — 0,9...1,0 эВ (табл. 2). Возрастание энергии мгновенного отрыва электрона при помещении фенолят-анионов в раствор (см. табл. 1) и меньшее понижение энергии мгновенного от-

Таблица 1

Растворитель	Характеристика растворителя		Сольватационные поправки, эВ, к энергиям мгновенного отрыва электрона от молекул									
	n	$\epsilon_0$	I	II	III	IV	V	IA	IIIA	VA		
Вода	1,333	78,0	-0,74	-0,87	-0,71	-0,76	-0,67	3,46	3,34	3,13		
Ацетонитрил	1,344	37,4	-0,77	-0,90	-0,74	-0,78	-0,70	3,37	3,25	3,04		
Этанол	1,362	25,0	-0,82	-0,94	-0,78	-0,83	-0,74	3,26	3,14	2,95		
Ацетон	1,359	21,0	-0,82	-0,94	-0,78	-0,83	-0,74	3,23	3,11	2,92		
Диоксан	1,420	2,2	-1,10	-1,17	-1,07	-1,13	-1,00	1,11	1,04	0,95		
ДМСО	1,476	46,7	-1,01*	-1,14	-0,97	-1,03	-0,91**	3,14	3,03	2,83		

\* —1,08 эВ для Н-связанного комплекса (I)\* $\text{OSMe}_2$ .

\*\* —0,98 эВ для Н-связанного комплекса (V)\* $\text{OSMe}_2$ .

\* Нами рассмотрены бинарные комплексы  $\text{ROH} \cdot \text{OSMe}_2$ , химически не связанные с молекулами окружающей среды. Последняя аппроксимирована диэлектрическим континуумом с заданными значениями  $\epsilon_0$  и  $n$ . Длина водородной связи в указанных комплексах определена, как удвоенный вандерваальсов радиус атома кислорода  $r_{\text{O} \cdot \text{O}} = 2r_{\text{O}} = 2,8 \text{ \AA}$ , а геометрические параметры диметилсульфоксида взяты из работы [4].

рыва электрона при ионизации замещенных фенолов в растворе по сравнению с газовой фазой (табл. 2) свидетельствуют о стабилизации анионов средой, что, однако, не меняет соотношения  $I^{\circ}(\text{RO}^-) < I^{\circ}(\text{ROH})$ , обуславливающего более легкую окисляемость щелочных растворов замещенных фенолов.

Таблица 2

Среда	Уменьшение энергии мгновенного отрыва электрона, эВ, при ионизации в щелочных растворах		
	гваякола I → IA	виниллино- вого спирта III → IIIA	изоэвге- нола V → VA
Газовая фаза	5,07	4,92	4,57
Вода	0,87	0,86	0,77
Этанол	0,99	0,99	0,89
Ацетон	1,03	1,02	0,92
ДМСО	0,92	0,92	0,82

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что растворители по своему влиянию на понижение энергии отрыва электрона от модельных соединений структурного звена лигнина (т. е. на их склонность к окислению) располагаются в такой последовательности: вода < ацетонитрил < этанол < ацетон < ДМСО < диоксан.

Таким образом, уже на стадии первого одноэлектронного переноса при переходе от водной среды к водно-органической скорость окисления субстрата и эффективность щелочного катализа должны возрастать. Аналогичный эффект наблюдался нами при исследовании окисления древесины и ее компонентов в водно-органических средах хемиллюминесцентным методом: по влиянию на наблюдаемую интенсивность хемиллюминесценции (т. е. на скорость окисления субстрата) при окислении перекисью водорода древесины и лигнина в водно-органических средах растворители (вода, этанол, ацетон, ДМСО) располагаются в той же последовательности.

О корректности используемой нами модели свидетельствует хорошее согласие между вычисленными электронными спектрами поглощения соединений I—III, IA и экспериментальными (табл. 3). При расчете спектров учтены все электронные конфигурации, отвечающие возбуждению электрона с 10 высших занятых уровней на 8 низших свободных.

Эффект растворителя учитывали посредством включения в многоэлектронный гамильтониан молекулы слагаемого, описывающего ее взаимодействие с внешним электрическим полем — «реактивным» полем напряженности  $\vec{R} = \alpha^{-1} \vec{\delta}\mu$  ( $\alpha$  — тензор дипольной поляризуемости, вычисленный для молекулы в свободном состоянии;  $\vec{\delta}\mu$  — вычисленное приращение дипольного момента в растворе). Дисперсионные взаимодействия при расчете спектра не учитывались [7].

В табл. 3 представлены вычисленные характеристики УФ спектров (энергия  $E$ , волновое число  $\nu$ , длина волны  $\lambda$  и сила осцилляторов  $f$  длинноволновых  $\pi$ -электронных переходов) соединений I—III, IA в газовой фазе и этаноле. Сходные результаты получены для растворов I—III, IA в воде, ацетонитриле, ДМСО и диоксане. Влияние растворителя на спектры электронейтральных молекул проявляется в небольшом (несколько нм) батохромном сдвиге максимума полос, отвечающих переходам  $\pi\pi^*$ -типа. В согласии с экспериментальными данными [13, 14] ионизация гваякола в щелочной среде также приводит к батохромному

Таблица 3

Со- еди- не- ние	Вычисленные характеристики								Эксперименталь- ные данные [13, 14]	
	Газовая фаза				Раствор в этаноле					
	$E$ , эВ	$\nu \cdot 10^{-3}$ , см $^{-1}$	$\lambda$ , нм	$f$	$E$ , эВ	$\nu \cdot 10^{-3}$ , см $^{-1}$	$\lambda$ , нм	$f$	$\lambda$ , нм	$\log \epsilon$
I	4.42	35.68	280	0.03	4.42	35.64	281	0.03	276 ... 277	3.42
	5.26	42.44	236	0.13	5.26	42.39	236	0.13		
II	4.29	34.59	289	0.06	4.23	34.13	293	0.07	310	4.03
	4.91	39.57	253	0.20	4.80	38.71	258	0.15	279	4.02
	5.60	45.15	221	0.64	5.50	44.38	225	0.70	231 ... 232	4.18
III	4.35	35.08	285	0.04	4.33	34.96	286	0.04	277	3.45
	5.20	41.95	238	0.16	5.18	41.81	239	0.14	230	3.83
IA	3.75	30.21	331	0.11	3.94	31.75	315	0.11	291 ... 292	3.60
	4.53	36.57	274	0.27	4.81	38.78	258	0.21	243	3.94

Примечание. Экспериментальные данные [13, 14] получены для соединения I в 95 %-м этаноле; II — в 95 %-м этаноле + 10,01 н. HCl; III — в этаноле; IA — в 95 %-м этаноле + 1 н. KOH.

сдвигу спектра поглощения и увеличению сил осцилляторов, которым в экспериментальном спектре отвечают интегральные интенсивности полос.

Выше речь шла об изменении под влиянием растворителя способности к окислению молекул субстрата без участия в процессе переноса электрона молекул окислителя. Если окислителем является кислород, то процесс окисления многих органических соединений носит автокаталитический характер [3, 11], и закономерности автоокисления часто свидетельствуют в пользу гипотезы об образовании кислородного комплекса как первой стадии окислительного процесса [3].

Нами рассмотрены контактные комплексы гваякол \* кислород и гваяколят-анион \* кислород при различной взаимной ориентации реагентов и изменении расстояния  $R$  между ними (рис. 2). Геометрические параметры соединений I и IA описаны в работе [7]. В молекуле  $O_2$  длина связи бралась равной 1,216 Å, что соответствует состоянию  ${}^1\Delta_g$ . Мы ограничились рассмотрением молекулы  $O_2$  в синглетном состоянии. Особая роль синглетного кислорода в процессах окисления древесины и ее компонентов отмечена в литературе [2].

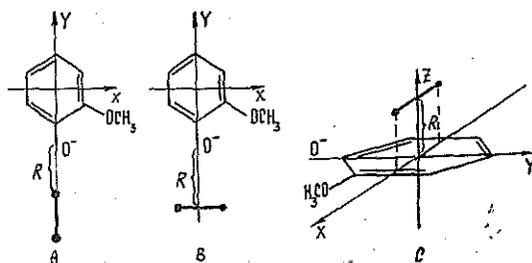


Рис. 2. Изученные конфигурации комплексов гваяколят-анион \*  $O_2$

Методом CNDO/S3' в приближении конфигурационного взаимодействия выполнены расчеты указанных комплексов в газовой фазе и диоксане. Учитывались все конфигурации, отвечающие переходам электрона с 11 высших занятых молекулярных орбиталей на одну свободную.

Предварительные расчеты с учетом 80 ( $10 \times 8$ ) однократно возбужденных конфигураций показали, что низшему по энергии состоянию с

переносом заряда отвечает однопериодическая волновая функция, отличающаяся от волновой функции основного состояния лишь заменой в детерминанте Слэтера высшей занятой молекулярной орбитали, локализованной на молекуле гваякола, на низшую свободную, являющуюся  $\pi_g^*$ -орбиталью молекулы  $O_2$ . Следующие по энергии возбужденные состояния комплекса отвечают переходам с более глубоких одноэлектронных уровней гваякола на  $\pi_g^*$ -уровень молекулы кислорода без участия каких-либо вышележащих свободных уровней

Расчеты анионных комплексов  $(IA)^* O_2$  свидетельствуют о том, что переход с переносом заряда имеет место для всех рассмотренных взаимных ориентаций реагентов. Наиболее энергетически выгодной является конфигурация *C* с молекулой кислорода, расположенной над центром бензольного кольца параллельно его плоскости (табл. 4). Для этой конфигурации энергия переноса заряда ( $E_{CT}$ ) при всех расстояниях  $R \geq 4 \text{ \AA}$  составляет в газовой фазе 1,30, а в диоксане — 0,81 эВ. Она практически не зависит от  $R$  и соответствует разности энергий наименьшей свободной молекулярной орбитали (НСМО)  $e^*$  и наивысшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)  $e$  при  $R = \infty$  ( $E_{CT} = e^* - e$ ). Следует отметить, что для всех рассмотренных конфигураций комплекса переходу с переносом заряда соответствует одноэлектронный переход с ВЗМО донора (IA) на НСМО акцептора ( $O_2$ ).

Таблица 4

Среда	Кон- фигу- ра- ция	Энергия переноса заря- да, эВ, в комплексах при расстоянии, $\text{\AA}$			
		3	4	5	10
Гваяколят-анион * $O_2$					
Газовая фаза	A	1,54	1,48	1,44	1,36
	B	1,56	1,50	1,45	1,36
	C	1,29	1,29	1,30	1,30
Диоксан	A	0,99	0,94	0,90	0,84
	B	1,02	0,95	0,91	0,84
	C	0,84	0,81	0,81	0,81
Гваякол * $O_2$					
Газовая фаза	C	3,48	3,90	4,23	5,12
Диоксан	C	2,32	2,50	2,56	3,08

Примечание. Для системы  $(IA)^* O_2$  в воде  $E_{CT} \geq 3,56$  эВ.

Существенно, что помещение комплекса в диоксан приводит к понижению энергии переноса заряда на 0,5 эВ. При этом она становится столь малой, что стадия образования комплекса с переносом заряда с высокой вероятностью может являться первой стадией окислительного процесса, протекающего в щелочной среде.

Учитывая вышесказанное, рассматриваем лишь конфигурацию *C* комплекса гваякол \*  $O_2$ . В комплексе кислорода с электронейтральной молекулой гваякола переход с переносом заряда также затрагивает локализованные ВЗМО донора и НСМО акцептора для всех рассмотренных расстояний между реагентами. Энергия переноса заряда при переходе из газа в диоксанный раствор понижается, однако величина ее все же превосходит (более чем на 1,5 эВ) аналогичную для комплекса гваяколят-анион \*  $O_2$ . Тем самым объясняется более низкая окисляемость замещенных фенолов в нейтральных растворах.

На основании проведенного исследования можно сформулировать следующие выводы.

1. Уже на стадии первого одноэлектронного переноса изменение энергий мгновенного отрыва электрона от модельных соединений структурного звена лигнина, обусловленное их сольватацией, столь велико, что возможность обсуждения фотоэлектронных спектров, спектров переноса заряда и реакционной способности этих соединений по отношению к электрофильным реагентам без учета среды вызывает сомнение.

2. Имеет место значительное понижение энергии мгновенного отрыва электрона от молекул замещенных фенолов, обусловленное диссоциацией их гидроксильных групп. Растворитель оказывает на анион стабилизирующее воздействие, однако суммарный эффект диссоциации и неспецифической сольватации не меняет соотношения  $I^v(\text{RO}^-) < I^v(\text{ROH})$ , обуславливающего более легкую окисляемость щелочных растворов замещенных фенолов.

3. Понижение энергии мгновенного отрыва электрона от замещенных фенолят-анионов при переходе от водных сред к органическим указывает на возрастание эффективности щелочного катализа начальной стадии окисления модельных соединений лигнина в органических средах.

Этот вывод подтверждается расчетами комплексов гваякола с кислородом в диоксане, т. е. при рассмотрении как окисляемого модельного соединения лигнина, так и окислителя, а также их взаимодействия.

Таким образом, приведенные результаты теоретически обосновывают повышение эффективности щелочного катализа начальных стадий окисления лигнина при переходе от водных к водно-органическим средам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Автокаталитические процессы при окислении лигнина в щелочных средах / Э. И. Чупка, В. Н. Гвоздев, Т. М. Рыкова, О. М. Шадынская // Химия природ. соединений.—1988.—№ 3.—С. 426—433. [2]. Активные формы кислорода при окислении лигнина / Э. И. Чупка, О. В. Шадынская, Ф. М. Гизетдинов, И. М. Лужанская // Химия древесины.—1988.—№ 3.—С. 67—73. [3]. Бучаченко А. Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами.—М.: Наука, 1984.—157 с. [4]. Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул.—Л.: Химия, 1978.—224 с. [5]. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы.—М.: Химия, 1972.—351 с. [6]. Рубцов В. И., Рогинский В. А., Миллер В. Б. О кинетике взаимодействия кислорода с 2, 4, 6-три-трет-бутилфеноксиальными радикалами в жидкой фазе и полимерной матрице // Высокомолекуляр. соединения.—1980.—Т. 22Б, № 6.—С. 446—448. [7]. Семенов С. Г., Ходырева Н. В. Квантовохимическая оценка неспецифического влияния растворителя на электронную структуру и спектры молекул, моделирующих нуклеофильные фрагменты лигнина // Оптика и спектроскопия.—1992.—Т. 73, вып. 2.—С. 280—290. [8]. Чанг Х. М., Аллан Д. Д. Реакции окисления лигнина // Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвига.—М.: Лесн. пром-сть, 1975.—С. 330—379. [9]. Чупка Э. И., Жирнова С. И., Сергеев А. Д. Хемилюминесценция при окислении углеводов в щелочных средах // Химия древесины.—1988.—№ 1.—С. 83—89. [10]. Шадынская О. В., Гизетдинов Ф. М., Чупка Э. И. Образование анион-радикалов кислорода при окислении лигнина // Химия природ. соединений.—1986.—№ 1. [11]. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений.—М.: Наука, 1973.—279 с. [12]. Ačkar M., Netta P. A compilation of specific bimolecular rate constants for the reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals with inorganic and organic compounds in aqueous solutions // Int. J. Appl. Radiat. Isotopes.—1967.—Vol. 18.—P. 493—523. [13]. Aulin-Erdtman G., Högblom L. Spectrographic Contributions to Lignin Chemistry. VII // Svensk Papperstidning.—1957.—Vol. 60, N 18.—P. 671—681. [14]. Aulin-Erdtman G., Sanden R. Spectrographic Contributions to Lignin Chemistry. IX. Absorption Properties of Some 4-Hydroxyphenyl, Guaiacyl and 4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl Type Model Compounds for Hardwood Lignins // Acta chem. Scand.—1968.—Vol. 22, N 4.—P. 1187—1209.

УДК 676.16.022.62

**КАТАЛИЗ 1, 10-ФЕНАНТРОЛИНОМ  
КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ  
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ  
И НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ВАРКИ**

*Э. И. ГЕРМЕР*

ВНИИБ

Кислородно-щелочная (КЩ) варка — весьма эффективный экологически безопасный способ получения целлюлозы из древесины. Отработанные щелока от этой варки содержат в 6,3 раза меньше фенольных соединений, в 2,5 — лигнина, газовые выбросы не имеют токсичных и дурнопахнущих соединений [5]. Перечисленные достоинства в сочетании с высокой белизной получаемой целлюлозы (до 60...70 % ИСО) позволяют отказаться от использования при отбелке соединений хлора и делают этот способ хорошей основой для создания производства с замкнутым или полужамкнутым циклом по воде. Проблемы, возникающие при КЩ варке нормальной щепы [1, 6], являются серьезным препятствием для ее промышленной реализации. Эти проблемы успешно решаются путем создания оригинальной пульсационной варочной аппаратуры и технологии варки в ней [5]. Также не прекращаются исследования химии КЩ делигнификации древесины и ее катализа.

Нами изучен катализ 1,10-фенантролином КЩ делигнификации древесины при низких температурах и на начальной стадии варки.

*Эффективность 1, 10-фенантролина  
и механизм его действия*

Как известно [3, 8], 1,10-фенантролин (далее фенантролин) ускоряет КЩ делигнификацию древесины в 1,5—2,0 раза при добавках 0,05...0,50 % от массы абс. сухой древесины и сохраняет эффективность при всех обычно используемых в КЩ варке агентах, породах древесины, температурах (изучено до 160 °С) и рН варочных растворов. Его использование приводит к некоторому повышению выхода целлюлозы (на 0,5...1,0 % от массы абс. сухой древесины) при сохранении ее прочностных свойств. Все это делает фенантролин самым эффективным из всех известных в настоящее время катализаторов КЩ делигнификации. Наибольшее каталитическое действие фенантролина наблюдается при получении целлюлозы с числом Каппа около 20.

В табл. 1 содержатся примеры действия фенантролина в условиях КЩ варок. Как видно из результатов исследований, эффективность фенантролина тем выше, чем лучше массообмен. Поэтому недостаточный массообмен в автоклавах лабораторной установки вследствие незначительного перемешивания был компенсирован повышением давления кислорода и гидромодуля. В наших экспериментах фенантролин используется лишь как удобная модель для изучения закономерностей катализа КЩ делигнификации древесины. При указанных выше небольших расходах фенантролина концентрация его в сточных водах (даже без регенерации) составит 0,2...2,0 мг/л, что не превышает ПДК на многие весьма токсичные соединения.

Согласно сформировавшейся концепции [2], каталитическое действие фенантролина при КЩ делигнификации древесины реализуется че-

Таблица 1

Влияние 1, 10-фенантролина на ускорение делигнификации в одноступенчатых кислородно-щелочных варках древесины

Продолжительность варки, мин	Массовая доля 1,10-фенантролина, % от массы абс. сухой древесины	Число Каппа	Выход, % от массы абс. сухой древесины	pH щелока
80	—	62,7	...	8,93
80	0,04	50,2	65,1	8,80
120	—	40,4	65,5	8,00
120	0,04	25,3	62,9	7,75
120	0,50	15,9	61,6	...
65	—	83,9	68,4	...
65	0,50	62,5	66,0	...

Примечание. Условия варок: навеска воздушно сухой осиновой опилок 2,111 г; фракция 2...3 мм; концентрация варочного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10 г/л; температура 150 °С; гидромодуль 30; начальное давление кислорода 2,94 МПа.

рез образование комплексов с металлами переменной валентности (M), содержащимися в лигнине древесины. При окиснении лигнина в процессе КЩ варки во внутреннюю сферу такого комплекса внедряется кислород с образованием аддукта  $[\text{Phen} \dots \text{M}^{n+1} \dots \text{R} \dots \text{O}_2]$ . В его составе фенольные структуры лигнина (R), связанные с катионами металла, активируются, присоединяя кислород, и далее разрушаются до относительно стабильных продуктов, образуя различные интермедиаты.

#### Эффективность действия 1, 10-фенантролина при низких температурах делигнификации

Одним из важных вопросов, связанных с катализом делигнификации фенантролином, является оценка его активности при относительно низких температурах (70...100 °С). Нас интересовал тот минимальный уровень изменений в протолигнине при низких температурах под действием катализатора, который в результате последующей делигнификации при обычной для КЩ варки температуре (140...160 °С) приводит к ускорению катализированной варки по сравнению с контрольной. В настоящее время отсутствуют критерии, которые хотя бы приблизительно позволяли характеризовать такое воздействие количественно. Поэтому для решения поставленной задачи был выбран технологический подход. Вначале проводили достаточно длительную (120 мин) низкотемпературную КЩ обработку в интервале температур 70...100 °С при тех же параметрах (кроме температуры), что и обычные одноступенчатые КЩ варки, выполняемые на одной лабораторной установке, затем — обработку для разрушения комплексов фенантролина с металлами древесины и отмывку фенантролина. Далее следовала варка в условиях, аналогичных низкотемпературной обработке, но при обычной для КЩ варки температуре 150 °С. Варки (табл. 2) проводили парами: контрольная, включающая промежуточную промывку (числитель), и с добавкой фенантролина на первой стадии (знаменатель). Эффективность действия фенантролина при низких температурах оценивали по разности значений числа Каппа (K) целлюлоз, полученных после доварки

Таблица 2

Эффективность действия I, 10-фенантролина при низких температурах на последующую кислородно-щелочную делигнификацию древесины

Номер варки	I стадия*		II стадия**			
	Добавка фенантролина	Температура, °С	Продолжительность, мин	Выход, % от абс. сухой древесины	Число Каппа (K)	Эффективность действия фенантролина ( $\Delta K$ )
1	— +	100	50	<u>61,1</u> ...	<u>53,5</u> 40,8	13
2	— +	80	50	<u>61,5</u> 62,3	<u>61,7</u> 53,0	9
3	— +	70	50	... ...	<u>74,3</u> 66,3	8
4	— +	90	65	<u>61,7</u> 59,4	<u>52,0</u> 44,2	8
5	—	50	65	65,5	61,9	—
6	—	40	65	71,3	76,9	—
7	—	22	65	71,0	76,2	—

\* Продолжительность I стадии 120 мин, остальные условия — см. примечание к табл. 1.

\*\* Температура II стадии 150 °С; остальные условия те же, что на I стадии.

при отсутствии и наличии фенантролина на низкотемпературной стадии ( $\Delta K$ ). Специальной серией из шести пар одно- и двухстадийных варок (также с промежуточной обработкой древесного остатка) установлено, что расхождение чисел Каппа древесных остатков, связанное со степенью воспроизводимости результатов параллельных варок, колеблется от 0,1 до 3,5 при среднем значении 1,4. Для надежности выводов было решено достоверными считать только значения  $\Delta K \geq 3,5$ .

Специальными опытами подтверждена достаточность обработки между стадиями КЩ варки, принятой для разрушения комплексов металлов древесины с фенантролином и отмывки последнего (табл. 2, 3). Показано, что эта промежуточная обработка не влияет на скорость делигнификации, хотя включает в себя кипячение древесного остатка в воде и 12-часовую обработку его при рН 2.

Из табл. 2 можно видеть, что уже при температуре 70 °С наблюдается ускоряющее действие добавки фенантролина. Эта температура заметно ниже той, которая используется при традиционных способах делигнификации для хорошей пропитки щепы перед варкой. Полученные результаты позволяют количественно оценить характерную особенность КЩ варки древесины. Окислительное превращение лигнина древесины, способное влиять на скорость ее последующей делигнификации, начинается уже при температуре около 30 °С. Это хорошо видно по уменьшению числа Каппа древесного остатка при переходе температуры предварительной обработки (I стадия) от 40 к 50 °С ( $\Delta K = 13$ ), тогда как при повышении температуры I стадии от 22 до 40 °С  $\Delta K$  еще равна нулю (варки 5—7).

Эти данные позволяют предположить, что комплексы фенантролина с металлами переменной валентности, ответственные за ускорение фрагментации лигнина при КЩ варках с добавкой фенантролина, по-видимому, способны оказывать окисляющее действие на лигнин и при температуре ниже 70 °С. Однако вследствие незначительного содержания

этих металлов в древесине их действие недостаточно, чтобы проявиться в процессе последующей делигнификации, проводимой уже после разрушения комплексов при температуре, типичной для КЩ варки древесины.

*Действие 1, 16-фенантролина на начальной стадии варки*

Результаты, представленные выше, позволяют ожидать ускоряющее действие фенантролина на делигнификацию уже на ранней стадии КЩ варки. Однако гарантировать такой эффект нельзя, поскольку в наших экспериментах продолжительность действия низких температур была 120 мин, что значительно больше продолжительности начальной стадии при выбранных условиях КЩ варки. В случае добавки фенантролина за 120 мин получают полностью сваренную целлюлозу с числом Каппа 15,9 (см. табл. 1). Кроме того, при температуре около 100 °С возможно разрушение комплексов фенантролина с металлами переменной валентности, что может исключить их действие на делигнификацию. Для выяснения, с какого момента варки фенантролин начинает оказывать ускоряющее действие на делигнификацию, было проведено специальное исследование, включающее промежуточную обработку древесного остатка между стадиями для разрушения комплексов и отмывку фенантролина, аналогичную упомянутой в предыдущем разделе. Различные заключалось лишь в том, что вместо низкотемпературной стадии использовали нагрев автоклава в бане при температуре варки 150 °С, где он находился различные промежутки времени. Доварку проводили со свежим раствором, имеющим концентрацию щелочного агента, равную той, которую определяли в щелоке при прерывании варки. Длительность доварки составляла разность между общей продолжительностью варки (120 мин) и ее продолжительностью до прерывания. Эффективность действия фенантролина оценивали по разности чисел Кап-

Таблица 3

Эффективность 1, 10-фенантролина в зависимости от продолжительности его действия в процессе кислородно-щелочной варки

Номер варки	Начальная стадия*			Доварка**				
	Добавка фенантролина	Продолжительность, мин	pH щелока	Концентрация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г/л	Продолжительность, мин	Выход, % от массы абс. сухой древесины	Число Каппа (K)	Эффективность действия фенантролина (ΔK)
8***	—	—	—	—	—	65,5	40,4	25
	+					61,6	15,9	
9	—	50	8,70	2,65	70	61,5	38,0	22
	+		8,40	2,65		59,1	16,2	
10	—	35	8,81	3,50	85	60,7	39,3	17
	+		8,72	3,50		58,8	22,7	
11	—	10	9,13	5,10	110	63,5	41,3	14
	+		...	5,10		60,4	27,5	
12	+	5	...	10,0	115	58,1	27,9	13

\* См. примечание к табл. 1.

\*\* Концентрация варочного раствора равна концентрации Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в щелоке после начальной стадии; для варки 12 (с добавкой фенантролина) — 10 г/л; остальные условия те же, что в начальной стадии, но без добавки фенантролина.

\*\*\* Варки 8 проведены в одну стадию; продолжительность 120 мин; остальные условия те же, что в начальной стадии.

па целлюлозы, полученной в результате контрольной варки и варки с фенантролином в начальной стадии ( $\Delta K$ ).

Из табл. 3 видно, что максимальная эффективность ( $\Delta K = 25$ ) добавки фенантролина достигается при его действии на протяжении всей варки (варка 8); фактически такая же ( $\Delta K = 22$ ) сохраняется и при удалении его через 50 мин (варка 9). Через 35 мин варки активность фенантролина реализуется примерно на 68 %. Что касается начального участка варки (5 и 10 мин после опускания автоклава в нагретую баню), то более точные результаты получены при предварительной пропитке опилок варочным раствором комнатной температуры (варки 11, 12), при этом активность фенантролина реализуется на 52 % ( $\Delta K = 13 \dots 14$ ).

На основе кинетической кривой изменения температуры внутри автоклава установлено, что через 5 мин после опускания автоклава в баню, нагретую до температуры варки (150 °С), его содержимое имело температуру 126 °С. Эти результаты согласуются с предыдущими и подтверждают определяющую роль начальной стадии в последующей делигнификации древесины, установленную нами ранее на основе изучения изменения функционального состава лигнина при КЩ варке [4, 9]. Однако эти же данные говорят о том, что половина общей эффективности фенантролина проявляется при температуре выше 126 °С.

Это может быть объяснено следующим образом. Вся активность фенантролина по окислительной фрагментации лигнина реализуется очень быстро при подъеме температуры на конечную. Однако вследствие того, что удаление лигнина из древесины в процессе варки любого типа по ряду известных причин носит кинетический характер, т. е. растянуто во времени, действие фенантролина проявляется не сразу, а уже на развитых стадиях делигнификации при варке на конечной температуре. Такому предположению противоречит целый ряд известных фактов. Прежде всего, установлено [6], что фронт КЩ варки движется в глубь делигнифицируемого материала постепенно, по мере окислительной фрагментации лигнина в наружных слоях. Это связано с высоким градиентом концентрации кислорода по толщине делигнифицируемого материала, вызванным его высокой реакционной способностью по отношению к лигнину в сочетании с низкой растворимостью кислорода в водных растворах. Указанный градиент, по-видимому, имеет место даже на микроуровне. Поэтому трудно предположить присутствие кислорода во всем объеме делигнифицируемого материала на самой ранней стадии варки. Однако ускоряющее действие фенантролина на КЩ делигнификацию реализуется только при наличии кислорода.

В то же время известно [7], что фенантролин активно ускоряет варку щепы нормальных размеров, осуществляемую при высоких температурах (140...160 °С). Следовательно, гораздо вероятнее другое предположение, согласно которому ускоряющее действие фенантролина реализуется через его комплексы, способные (по крайней мере, частично) сохранять стабильность в условиях варки на конечной температуре. Не исключено, что между процессами образования и разрушения активных комплексов существует в данном случае динамическое равновесие. Чем выше температура и щелочность варочного раствора, тем больше оно смещено в сторону разрушения комплексов, и наоборот. В те моменты, когда фенантролин координируется с атомом (ионом) активного металла, соединенного и с фрагментом лигнина, он (точнее, его комплекс) реализует с участием кислорода свое действие, активизирующее окислительную фрагментацию лигнина. Вероятно, чем тоньше будет делигнифицируемый материал, тем выше следует ожидать на ранней стадии варки степень реализации ускоряющего действия фенантролина от его общей эффективности.

## Методическая часть

Варки выполняли\* в стальных автоклавах вместимостью 130 мл, помещенных в глицериновую баню, совершающую возвратно-поступательное движение (74 в 1 мин) в горизонтальной плоскости. Кислород закачивали в автоклавы однократно перед варкой; фенантролин использовался в виде  $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$  марки «ч» (фирма «Хемапол», ЧССР) в количестве 0,5 % от массы абс. сухой древесины. Остальные условия варок приведены в таблицах.

Условия обработки опилок между ступенями варок (см. табл. 2, 3) для разрушения комплексов фенантролина и его отмывки следующие: по окончании первой ступени варки щелок от древесного остатка отделяли в горячем (90...95 °С) виде; остаток промывали 1 л горячей (90...95 °С) воды, кипятили в воде в течение 30 мин, выдерживали 12...14 ч в 0,012 н. HCl (рН 1,95), промывали свежим раствором HCl той же концентрации, кислоту отмывали водой сначала с температурой 20 °С, затем 90...95 °С.

## Выводы

1. Добавка фенантролина в каталитических количествах значительно ускоряет делигнификацию древесины при обычной (140...160 °С) температуре КЩ варки.

2. Воздействие фенантролина на лигнин, приводящее к заметному ускорению последующей делигнификации при 150 °С, наблюдается уже при 70 °С.

3. Через 5 мин от момента помещения автоклава в баню, нагретую до температуры 150 °С (температура внутри автоклава 126 °С), реализуется 52 %, а через 50 мин (41 % общей продолжительности варки) — 88...100 % ускоряющего влияния фенантролина на делигнификацию при КЩ варке.

4. При обычной КЩ варке (без добавок) при температуре 50 °С лигнин древесины протерпевает изменения, отражающиеся на скорости последующей делигнификации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гермер Э. И., Бутко Ю. Г. Исследование технологических особенностей одноступенчатой кислородно-щелочной варки осины // Межвуз. сб. науч. тр.— Л.: ЛТА, 1981.— Вып. 7.— С. 78—86. [2]. Гермер Э. И. Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 4. Влияние рН варочного процесса на кинетику делигнификации // Химия древесины.— 1992.— № 4—5.— С. 46—55. [3]. Гермер Э. И., Онохин С. А., Бутко Ю. Г. Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью *o*-фенантролина. 2. Влияние основных факторов варки на эффективность действия *o*-фенантролина // Химия древесины.— 1982.— № 3.— С. 31—35. [4]. Гермер Э. И., Шагаев О. В. Экологически безопасный кислородно-щелочной способ варки: повышение прочностных свойств и выхода полуфабриката при сокращении расхода кислорода // Бум. пром-сть.— 1989.— № 2.— С. 8—9. [5]. Кислородно-щелочная делигнификация древесины / Л. О. Иоффе, Ю. С. Иванов, Ю. П. Воробьев и др. // Бум. пром-сть.— 1989.— Спец. выпуск.— С. 10—13. [6]. Неравномерность делигнификации древесины по толщине щепы при кислородно-щелочной варке / Л. О. Иоффе, П. И. Зеликман, Ю. С. Иванов // Химия древесины.— 1984.— № 6.— С. 49—53. [7]. Повышение качества целлюлозы при кислородно-щелочной варке / Ю. С. Иванов, Л. О. Иоффе, Ю. П. Воробьев и др. // Бум. пром-сть.— 1991.— № 12.— С. 8—9. [8]. Germer E. I., Oxygen-alkali delignification catalysis with 1,10-phenanthroline // 6-th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry.— Melbourne, 1991.— Vol. 2.— P. 143—149. [9]. Germer E. I., Shagaev O. V. Conversion of lignin in a process of real oxygen-alkali pulping // 5-th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry.— Raleigh, NC, USA. Poster session, 1989.— P.— 71—82.

Поступила 19 мая 1993 г.

\* В эксперименте участвовала Н. А. Белякова.

УДК 676.088

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ МЕТИЛСЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НИЗКОСУЛЬФИДНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Г. Ф. ПРОКШИН, Ю. А. МУХИН, А. Ф. ТРОЯНСКАЯ,  
Н. М. КОКРЯТСКАЯ

Архангельский лесотехнический институт  
Институт экологических проблем Севера УрО РАН

Существенным недостатком сульфатного способа варки целлюлозы является загрязнение окружающей среды дурнопахнущими метилсернистыми соединениями (МС), такими как метилмеркаптан (ММ), диметилсульфид (ДМС) и диметилдисульфид (ДДС).

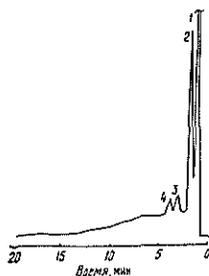
Добавки антрахинона и замена части сульфида натрия белого щелока на полисульфид позволяют снизить количество МС на 35...40 % [3]. К аналогичным результатам приводит добавка сульфита натрия [1]. Исследования в этой области продолжаются [5].

Нами изучено влияние добавок элементарной серы в автоклав на образование МС при низкосульфидной сульфатной варке целлюлозы. Данный процесс можно рассматривать как модификацию полисульфидного способа варки. Сведения об изменении состава и количестве МС, образующихся в этом модифицированном процессе, отсутствуют.

При проведении опытных варок добавляли серу в виде кристаллического порошка ( $S_{кр}$ ) и смесь (TS), состоящую из серы и поверхностно-активного вещества.

Навеску абс. сухой еловой щепы массой 30 г и влажностью 5,5 % загружали в автоклавы вместимостью 0,3 л, на дно которых предварительно помещали навеску  $S_{кр}$  или TS. Для варок использовали белый щелок с сульфидностью 25,50 и 12,75 %. Щелок с пониженной сульфидностью готовили из исходного путем разбавления и добавки гидроксида натрия в целях компенсации содержания активной щелочи.

Эффективную щелочь (ЭФА) в белом и черном щелоках определяли титрованием кислотой до pH 9, сульфид натрия (СН) — азотнокислым серебром с потенциометрическим установлением точки эквивалентности [4]. Содержание МС в черном щелоке определяли методом газодсорбционной хроматографии с пламенно-фотометрическим детектиро-



Типичная хроматограмма компонентов черного щелока сульфатной варки: 1 — сероводород; 2 — метилмеркаптан; 3 — диметилсульфид; 4 — пик неидентифицированного вещества X

ванием на хроматографе «Цвет-164» со стеклянной колонкой размером 3 м × 3 мм, заполненной полисорбом-1. Температура колонки ( $160 \pm 5$ ) °С, испарителя 200 °С [2]. Перед введением в испаритель хроматографа анализируемую пробу подкисляли 30 %-й  $H_3PO_4$ .

На рисунке приведена хроматограмма черного щелока контрольной варки. Кроме пиков ММ, ДМС на хроматограмме выявлен пик неизвестного вещества X. Пик ДДС не обнаружен ни в одной из проб. Концентрацию МС определяли методом абсолютной калибровки. При доверительной вероятности 0,95 относительная погрешность метода в исследуемом диапазоне концентраций для ММ составляла  $\pm 18$  %, для диметилсульфида  $\pm 7$  %.

В табл. 1 приведены характеристики исходного и черного щелоков сульфатной варки с сульфидностью 25,50 % без добавок (строка 1) и низкосульфидной сульфатной варки с компенсацией сульфидности добавкой серы (строки 2, 3) по одинаковому температурно-временному графику (120 мин подогрев до температуры 170 °С, 120 мин стоянка при 170 °С), при гидромодуле 6 и расходе активной щелочи 22 % от абс. сухой древесины (в ед.  $Na_2O$ ).

Таблица 1

Содержание МС в черных щелоках сульфатной варки без добавки и низкосульфидных варок с добавками серы в форме  $S_{кр}$  и TS

Добавка		Исходный щелок		Черный щелок				
Вид	Массовая доля серы, % от абс. сухой древесины	ЭФА	СН	ЭФА	СН	ММ	ДМС	х
		г/л		г/л		мг/л		
—	—	36,60	9,35	18,60	6,18	98,80	7,11	7,60
1,7 % $S_{кр}$	1,7	36,60	4,67	14,35	5,65	78,00	7,11	2,07
5,0 % TS	1,7	36,60	4,67	14,72	5,90	69,85	12,08	Следы

В табл. 2 приведены характеристики исходного и черного щелоков низкосульфидных сульфатных варок с добавкой серы при пониженном расходе активной щелочи (18 %), гидромодуле 5 и различной продол-

Таблица 2

Влияние продолжительности низкосульфидных варок с добавками серы в форме TS и  $S_{кр}$  на содержание МС в черных щелоках

Продолжительность выдержки при 170 °С, мин	Добавка		Исходный щелок		Черный щелок				
	Вид	Массовая доля серы, % от абс. сухой древесины	ЭФА	СН	ЭФА	СН	ММ	ДМС	х
			г/л		г/л		мг/л		
60	5,0 % TS	1,7	36,60	4,67	14,23	2,50	56,23	4,56	18,45
120		1,7	36,60	4,67	14,72	2,50	81,00	12,08	8,20
180		1,7	36,60	4,67	14,72	3,00	150,84	11,15	10,45
60	1,7 % $S_{кр}$	1,7	36,60	4,67	14,70	3,00	93,89	4,56	17,78
120		1,7	36,60	4,67	12,40	3,50	86,18	24,52	8,06
180		1,7	36,60	4,67	13,10	2,25	86,28	29,41	4,01

жительности выдержки автоклавов на температуре 170 °С. Снижение расхода активной щелочи до 18 % и соответствующее понижение гидромодуля произведено в целях поддержания начальных концентраций активных компонентов щелока в первой и второй сериях варок на одинаковом уровне.

Как видно из рисунка и табл. 1, 2, в черных щелоках как сульфатной, так и низкосульфидных варок не обнаружен пик ДДС, но всегда присутствует пик неидентифицированного вещества X.

Известно, что МС образуются в результате деметилирования лигнина гидросульфид-ионом. Низкая начальная концентрация СН в исходном щелоке (4,67 г/л) и его остаточная концентрация в черном щелоке после низкосульфидной варки с добавлением  $S_{кр}$  и TS в течение 120 мин (5,65 и 5,90 г/л) показывают, что за весь период варки содержание активного реагента в процессе образования МС значительно ниже, чем при сульфатной варке с нормальной сульфидностью (см. табл. 1). Поэтому в черном щелоке после низкосульфидных варок с добавками серы содержание ММ оказалось на 20...30 % ниже, чем при сульфатной варке без добавок (78,00 и 69,85 мг/л против 98,80 мг/л), а X соединений более чем в 3,5 раза меньше. Содержание ДМС в щелоке оставалось на одном уровне при варке с добавкой  $S_{кр}$  и возрастало до 12,08 мг/л при добавке TS.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают изменение содержания МС в черном щелоке низкосульфидных варок с добавками элементарной серы в форме TS и  $S_{кр}$ . Сопоставив результаты анализов щелоков после 120 мин варки (табл. 1, 2), можно оценить влияние расхода эффективной щелочи на содержание МС, так как начальная концентрация активных реагентов в щелоке была равной за счет изменения расхода и гидромодуля.

Щелок от варки с добавкой TS содержал максимальное количество X после 60 мин, ММ — после 180 мин, ДМС — после 120...180 мин. В щелоке от варки с добавкой  $S_{кр}$  наблюдалось максимальное содержание ММ в начале варки, в последующем оно мало изменялось. Содержание X резко падало, а ДМС — возрастало. Так как заметных отклонений в остаточном содержании СН в черном щелоке при варках с добавками  $S_{кр}$  и TS не обнаружено, то имеющиеся между ними различия в динамике образования МС следует отнести к влиянию поверхностно-активного вещества, входящего в состав TS.

Сравнивая результаты 120-минутной низкосульфидной варки с добавками  $S_{кр}$ , TS и расходом активной щелочи 18 % (табл. 2) с результатами таких же варок, но с расходом 22 % ЭФА (табл. 1), видим, что содержание ММ и ДМС в черном щелоке несколько ниже в случае варок с повышенным расходом реагентов и существенно (более чем в 4 раза) ниже содержания вещества X.

Обобщая результаты исследований, можно сделать вывод, что состав МС черного щелока сульфатной варки еловой щепы с нормальной сульфидностью не отличается от щелока низкосульфидной варки с компенсирующей сульфидность добавкой элементарной серы в автоклаве. Содержания ММ, ДМС и неидентифицированного компонента в щелоке начальной стадии низкосульфидной варки с добавками серы в виде  $S_{кр}$  или TS существенно различаются.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бобров А. И., Козловская З. Ф., Самсонов Н. В. Сульфатная варка целлюлозы из лиственной древесины с применением добавки сульфата натрия // Бум. пром-сть. — 1992. — № 2. — С. 9—11. [2]. Болотин Д. Б., Кокрятская Н. М., Файзулин В. Р. Определение серосодержащих соединений методом газовой хрома-

тографии с пламенно-фотометрическим детектированием // Химия делигнификации и целлюлозы.— Рига: Зинатне, 1991.— С. 57—61. [3]. Образование летучих соединений серы при полисульфидном методе получения целлюлозы / А. П. Драчев, В. А. Рудакова, Т. Ф. Личутина, Ю. А. Малков // Бум. пром-сть.— 1987.— № 6.— С. 20—21. [4]. Привалова Т. А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы.— М.: Лесн. пром-сть, 1984.— С. 236. [5]. Чупка Э. И., Че Сан Гун, Бутаева И. Л. Влияние ингибиторов на изменение состава парогазовой фазы при натронном и модифицированных способах делигнификации древесины. 3. Изменение состава основных компонентов парогазовой фазы при натронном и модифицированных способах делигнификации // Химия древесины.— 1992.— № 1.— С. 70—75.

Поступила 16 июля 1993 г.

УДК 676.1.022

## СУЛЬФАТНАЯ ВАРКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДОБАВКАМИ ПРОДУКТОВ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ВОДНЫМ РАСТВОРОМ СУЛЬФИДА НАТРИЯ

Г. Ф. ПРОКШИН, Ю. А. МУХИН, Л. А. ПОЛОВА

Архангельский лесотехнический институт

Широкое использование антрахинона как наиболее эффективного катализатора процесса делигнификации сдерживается высокой стоимостью и недостатком мощностей для его производства.

Хинонные производные могут быть получены при окислении гидролизного лигнина [7]. Добавка 1...3 % окисленного гидролизного лигнина повышает на 2 % выход целлюлозы при одинаковой степени делигнификации [6]. В качестве добавки при сульфатной варке применяют щелочной экстракт, получаемый обработкой гидролизного лигнина белым щелоком [1]. Образование хинонных структур в лигнине происходит также при взаимодействии гидролизного лигнина с водным раствором сульфида натрия [4].

Эффективность использования деметилированных продуктов деструкции гидролизного лигнина в качестве добавки при сульфатной варке была показана нами ранее [5].

В данной работе поставлена задача изучить возможности получения и использования добавки гидролизного лигнина при низкой температуре путем обработки его доступным щелочным реагентом, содержащим сульфид натрия. Таким реагентом является зеленый щелок цикла регенерации варочных реагентов сульфатно-целлюлозного производства.

Образец гидролизного лигнина Онежского завода (ГЛТО), использованный для получения добавок, имеет следующие показатели: влажность 62,5 %; кислотность (в пересчете на серную кислоту) 0,71 %; концентрации неотмытых сахаров и трудногидролизуемых полисахаридов соответственно 3,88 и 4,44 %.

Активную добавку получали путем обработки технического гидролизного лигнина зеленым щелоком при температуре 85...95 °С, т. е. как в технологическом цикле регенерации щелоков на целлюлозно-бумажном производстве.

К образцу влажного лигнина массой 87,1 г (54 г в пересчете на абс. сухой лигнин) в фарфоровый стакан приливали 200 мл зеленого щелока (концентрация активной и общей щелочи соответственно 40,3 и 110,36 г Na<sub>2</sub>O/л) до получения кашеобразной массы. Содержимое стакана нагревали в течение 120 мин на водяной бане при температуре 95 °С, периодически помешивая, массу фильтровали через бумажный фильтр на воронке Бюхнера и получали фильтрат 1 (Ф1). Оставшийся

на воронке лигнин промывали горячей водой в три приема и собирали фильтрат 2 (Ф2). Промытый на фильтре лигнин (ГЛТОЗЦ) сушили в сушильном шкафу при 105 °С.

В фильтрах определяли содержание сульфида натрия и эффективной щелочи титрованием до рН 8,4, общих сухих веществ [3], а также ионизирующихся фенольных веществ лигнинного происхождения [2] (табл. 1).

Таблица 1  
Характеристика состава фильтратов

Номер фильтра	Сульфид натрия	Эффективная щелочь	Фенольные вещества лигнинного происхождения	Общие сухие вещества
	г/л в ед. Na <sub>2</sub> O			
Ф1	6.70	2.48	8.02	172
Ф2	0.73	0.62	2.18	36

Объемы фильтратов, добавляемых к варочному раствору при варке целлюлозы, рассчитывали по содержанию общих сухих веществ и 1,5 %-му расходу их по отношению к абс. сухой древесине. Варки проводили в стальных автоклавах на электрообогреваемой глицериновой бане. В каждый автоклав загружали еловую щепу, содержащую 30 г абс. сухого вещества древесины, и заливали приготовленным варочным раствором без добавок или с добавками фильтра. Нерастворимый исходный необработанный гидролизный технический лигнин (ГЛТ), используемый в качестве добавки, помещали внутри слоя щепы.

Продолжительность варки при конечной температуре была одинаковой (табл. 2) или различной (табл. 3). Продолжительность и скорость нагрева автоклава до конечной температуры в обоих случаях была одинаковой.

Сульфидность белого щелока при варке устанавливали на двух уровнях: 12,75 и 25,50 %. В случае низкосульфидной (12,75 %) варки использовали щелок, состоящий из 1/2 расчетного объема белого щелока и 4,18 г NaOH с расчетным объемом воды и фильтра. Для компенсации сульфидности на дно автоклава вносили 0,51 г порошка кристаллической серы (табл. 2). В случае варки на белом щелоке с

Таблица 2  
Результаты низкосульфидных сульфатных варок с различными добавками

Вид добавки	Добавляемое количество		Выход, %			Число Каппа	Концентрация, г/л, в черном щелоке	
	г абс. сухого вещества	% от абс. сухой древесины	X <sub>c</sub>	X <sub>н</sub>	X <sub>o</sub>		остаточной щелочи	сульфида натрия
—	—	—	45.8	—	45.8	27.1	12.4	4.3
—	—	—	46.4	—	46.4	26.1	11.2	5.2
ГЛТОЗЦ	0.30	1.0	47.2	—	47.2	19.1	10.2	4.8
ГЛТОЗЦ	0.30	1.0	45.9	—	45.9	25.6	11.5	5.2
Ф1	0.45	1.5	44.8	—	44.8	26.4	11.2	5.0
Ф1	0.45	1.5	45.7	0.03	45.7	26.8	11.2	4.8
Ф2	0.45	1.5	44.1	0.34	44.4	27.7	11.5	5.2
Ф2	0.45	1.5	45.0	0.64	45.6	30.7	12.4	4.8

Таблица 3  
 Результаты полносульфидных сульфатных варок  
 с добавками Ф2

Продолжительность варки при 170 °С, мин	Добавляемое количество, г абс. сухого вещества	Выход, %			Число Каппа	Концентрация, г/л, в черном щелоке	
		X <sub>с</sub>	X <sub>н</sub>	X <sub>о</sub>		остаточной щелочи	сульфидна натрия
40	—	42,0	11,10	53,1	45,7	10,4	2,4
80	—	43,7	5,40	49,1	40,3	12,5	2,8
120	—	45,8	3,60	49,4	31,3	14,4	2,8
150	—	45,6	—	45,6	26,5	15,4	2,8
40	0,45	45,6	8,50	54,1	47,2	7,8	2,8
80	0,45	47,0	2,13	49,1	41,3	14,4	2,8
120	0,45	45,8	0,74	46,5	31,7	20,0	2,8
150	0,45	43,9	0,50	44,4	27,2	18,8	2,6

полной сульфидностью (25,50 %) серу не добавляли (табл. 3). Процесс варки контролировали по остаточному содержанию в черном щелоке эффективной щелочи, титруемой 0,5 н. HCl до pH 8,4, и сульфида натрия, определяемого с помощью 0,1 н. [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> потенциометрически, а также по выходу сортированной целлюлозы X<sub>с</sub>, непровара X<sub>н</sub> и общему выходу X<sub>о</sub> древесного остатка относительно исходной навески древесины с применением стандартных методик. В отсортированной целлюлозе определяли степень делигнификации и число Каппа [3].

Варку проводили при жидкостном модуле 6:1 с расходом активной щелочи 22 (табл. 2) и 18 % (табл. 3) по отношению к абс. сухой древесине (в единицах Na<sub>2</sub>O).

Температурный график варки: подогрев до температуры  $t = 170$  °С в течение 120 мин; варка при  $t = (170 \pm 2)$  °С — 120 мин и сульфидности 12,75 % с добавкой серы (табл. 2) и 40, 80, 120 и 150 мин — при сульфидности 25,50 % (табл. 3).

При варке с добавками исходного лигнина без нагревания с зеленым щелоком наблюдали засорение целлюлозы частицами нерастворившегося набухшего лигнина. Такая целлюлоза непригодна для дальнейшей обработки, поэтому в данной статье результаты этих варок не приведены.

Анализируя данные, представленные в табл. 2, видим, что при расходе 22 % активной щелочи более высокий выход сортированной целлюлозы, имеющей лучшую степень делигнификации (19,1), получен при низкосульфидной варке с добавкой 1,0 % ГЛТОЗЩ. Концентрация остаточной эффективной щелочи и сульфида натрия при этом находится на одинаковом уровне.

Так как эта варка проводилась при расходе активной щелочи значительно больше, чем нормальная сульфатная варка (22 против 18 %), и имела повышенную продолжительность (120 мин), то можно сделать вывод о существенной стабилизации углеводов и активации делигнификации, вызываемой добавкой ГЛТОЗЩ. Добавки фильтратов в условиях продолжительной варки оказались неэффективными. Для оценки влияния продолжительности варки на эффективность добавки фильтра были проведены полносульфидные варки (табл. 3) без добавки и с добавкой 0,45 г (1,5 %) сухих веществ Ф2 по отношению к древесине с извлечением автоклавов по ходу варки.

Как видно из табл. 3, при варках с добавкой сухих веществ Ф2 получали наибольший выход сортированной целлюлозы (47,0 против 43,7 % без добавки) уже после 80 мин варки. Другие контролируемые

параметры (концентрация остаточной щелочи и сульфида натрия) были практически равны как для варок с добавкой, так и без нее.

Поскольку общий выход оказался одинаковым, то весь прирост сортированной целлюлозы получен за счет снижения количества непровара с 5,40 до 2,13 %. Число Каппа для целлюлозы с добавкой было несколько выше (41,8 против 40,8). Эта разница соответствует примерно 0,15 % остаточного содержания лигнина. Следовательно, весь эффект прироста выхода целлюлозы за счет углеводной части составляет около 3 %.

Таким образом, можно утверждать, что щелочерастворимые продукты низкотемпературной обработки гидролизного лигнина водным раствором сульфида натрия (зеленым щелоком) могут быть получены и использованы как добавки в процессе сульфатной варки с целью увеличения выхода сортированной целлюлозы и снижения непровара.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гелес И. С., Агеева М. И., Васильева М. И. Гидролизный лигнин как источник получения побочных продуктов при сульфатной варке // *Химия и технология целлюлозы: Межвуз. сб. науч. тр.*—Л.: ЛТА, 1981.— Вып. 8.— С. 76—19. [2]. Закис Г. Ф., Можейко Л. И., Телышева Г. Л. Методы определения функциональных групп лигнина.—Рига: Знание, 1975.— С. 176. [3]. Привалова Т. А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы.—М.: Лесн. пром-сть, 1984.— С. 256. [4]. Прокшин Г. Ф. Исследования диметилирования лигнина и деструкции гидролизного лигнина при нагревании с водой растворами сульфида натрия: Дис. ... канд. техн. наук.—Рига, 1969.— С. 9. [5]. Прокшин Г. Ф., Надеин А. Ф., Богомолов Б. Д. Щелочная варка с добавками диметилированного лигнина // *Химия древесины.*—1984.— № 6.— С. 106—107. [6]. Чудаков М. И. и др. Образование хинонных структур в гидролизном лигнине // *Химия древесины.*—1982.— № 2.— С. 50—51. [7]. Чудаков М. И. Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины // *Химия древесины.*—1981.— № 6.— С. 3—18.

Поступила 16 июля 1993 г.

УДК 676.16.022.13

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH НА СТАБИЛИЗАЦИЮ И ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИСАХАРИДОВ ПРИ КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКЕ ДРЕВЕСИНЫ

Ю. С. ИВАНОВ, Л. О. ИОФФЕ, Ш. Ф. ДВОСКИН,  
А. Б. БРОДЕРЗОН, Ю. П. ВОРОБЬЕВ, В. В. СЕРГЕЕВА,  
Л. К. ЛУКАНИНА, Г. Г. БАКИНА

ВНИИБ

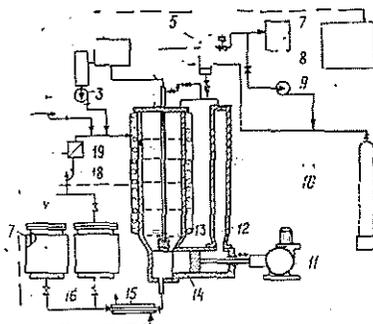
Исследования процесса кислородно-щелочной варки древесины, проведенные ранее [1—4], доказали, что pH варочного раствора значительно влияет на селективность. Делигнификация ускоряется благодаря избытку щелочного реагента, однако параллельно с этим усиливается деградация полисахаридов, что приводит к снижению выхода, вязкости и прочности целлюлозы.

Для уменьшения нежелательного влияния избытка щелочи рекомендуется проводить варку при непрерывном вводе реагента, обеспечивающем pH варочного раствора в пределах 7...9.

На рисунке представлена принципиальная схема установки для кислородно-щелочной делигнификации древесины в лабораторных условиях с поддержанием необходимого уровня pH варочного раствора.

Пульсационный автоклав (13) предназначен для проведения варки целлюлозы из стружки, щепы ручной и промышленной рубки в широком диапазоне давлений, температур, интенсивностей пульсации, pH

Схема модернизированной лабораторной установки (3 — нанос возврата отбираемого для измерения pH варочного раствора; 7 — блок измерения расхода кислорода; 11 — привод пульсатора. Остальные обозначения приведены в тексте)



на разнообразных конструкциях тарельчатой насадки. В колонке (12) противодавления (пульскамера) происходит статическая разгрузка поршня пульсатора, что снижает затраты энергии на пульсацию. Колонка оснащена указателем уровня жидкости. Пульсатор (14) является источником возвратно-поступательного движения жидкости в автоклаве и пульскамере, которое позволяет создавать развитое турбулентное гидродинамическое поле, обеспечивающее растворение газа, перемешивание жидкой и твердой фаз, способствующее отделению от щепы волокон, прошедших точку дефибрирования.

Образующаяся в процессе варки целлюлозная суспензия циркуляционным насосом (18) выкачивается из автоклава (13) через теплообменник массы (15) для охлаждения и последующего разделения целлюлозы и варочного раствора в двух патронных фильтрах (16) при попеременном включении в технологическую линию циркуляции варочного щелока. Корпус фильтра имеет рубашку (17), в которой циркулирует жидкость, обеспечивающая последующее за теплообменником (15) охлаждение отводимой из автоклава суспензии целлюлозы для сведения к минимуму химических процессов в полученном волокне.

В патронном фильтре происходит накопление целлюлозы. По мере необходимости, определяемой кинетическими факторами, производится переход от одного фильтра к другому с последующим направлением отобранной целлюлозы на промывку и дальнейшие исследования.

Отделившийся на патронном фильтре варочный щелок (оборотный щелок) циркуляционным насосом прокачивается через теплообменник (19), в котором нагревается до температуры варки и возвращается в автоклав. В процессе варки часть основания расходуется на нейтрализацию кислых продуктов реакции. Для поддержания надлежащего pH варочного раствора из расходных емкостей (1) в циркуляционный контур предусмотрена подача свежего варочного раствора насосом (2). Общий объем жидкости в циркуляционном контуре, который включает автоклав, патронный фильтр, все теплообменники и трубопроводы, составляет 8,15 л. Гидромодуль в реакционной зоне автоклава составляет 7,5 : 1,0.

Контроль за pH осуществляется с помощью датчика (4) посредством отбора варочного раствора из реакционной зоны с последующей корректировкой расхода подаваемого насосом (2) свежего основания.

Кислород на варку поступает из баллона (19) через распределительное устройство под нижнюю тарелку автоклава в количестве, превышающем стехиометрическое. Часть его, растворяясь в жидкой фазе, расходуется на процесс. Остальная часть пропускается через конденсатор (5) и после отделения конденсирующихся продуктов реакции и водяного пара возвращается компрессором (9) в автоклав.

Для того чтобы в газовой фазе не происходило накопление диоксида углерода, необходимый ее объем выводится из системы в атмосферу через регулировочный вентиль и реометр (6).

Установка оснащена системой контроля и регулирования температуры варки (8), которая обеспечивает необходимую температуру в патронном фильтре, регулируя расход воды в теплообменнике массы (15). В случае перехода с одного патронного фильтра на другой обеспечивается возможность компенсации возмущений в температурном режиме варки. Таким образом, независимо от температурных режимов отбора массы и отделения щелока от целлюлозы в автоклаве поддерживается заданная температура.

Давление в автоклаве устанавливается расходным редуктором.

В данной установке процесс вывода целлюлозы из автоклава непрерывный. Он не вносит возмущений в гидродинамический и тепловой режимы автоклава за счет постоянства расходных характеристик по жидкой и газовой фазе и автоматического поддержания температуры и рН варочного раствора.

Опыты, проведенные на этой установке, показали необходимость более тщательного учета влияния рН варочного раствора на процесс кислородно-щелочной варки. При рН 9 расход карбоната натрия значительно возрастал по сравнению с рН 7...8. В то же время качество целлюлозы было выше при варке с меньшей щелочностью. Поэтому была поставлена задача изучить влияние рН варочного раствора в довольно узком диапазоне, соответствующем приемлемому расходу карбоната натрия.

В экспериментах использовали осиную щепу. Параметры варочного процесса и полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

рН варочного раствора	Расход $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , % от абс. сухой древесины	Средневзвешенная продолжительность варки, мин	Выход целлюлозы, %	Число Каппа	Вязкость, мПа · с	Белизна, %
8,5	56,8	145	60,5	16,3	27,1	64,0
8,0	38,6	160	61,7	17,1	29,0	63,3
7,5	22,2	175	64,3	17,5	38,1	61,5
7,0	13,5	200	63,8	21,8	42,1	56,4
6,5	14,2	230	61,4	22,4	34,8	52,5

Примечание. Температура 150 °С, общее давление 2 мПа.

Из данных табл. 1 следует, что продолжительность варки сокращается при возрастании рН. Однако при рН 8,0 общий расход углекислого натрия составлял 38,6 % от массы абс. сухой древесины, при рН 8,5 — 56,5 %. При рН 6,5 и 7,5 расход реагента был весьма низок.

Выход целлюлозы и вязкость ее медно-аммиачного раствора максимальны при рН 7,0 и 7,5, что говорит о стабилизации полисахаридов в этих условиях.

Жесткость целлюлозы снижается при увеличении рН. Это вполне понятно, так как при избытке щелочного реагента улучшаются условия окисления лигнина древесины и растворения окисленного лигнина. Однако разница в жесткости целлюлозы, полученной при рН 7,5 и 8,5, незначительна.

Белизна целлюлозы является функцией числа Каппа. Необходимо отметить высокий уровень белизны кислородно-щелочной целлюлозы, превышающей белизну сульфатной целлюлозы примерно на 30 единиц Каппа.

Таблица 2

рН варочного раствора	Разрывная длина, м	Сопротивление продавливанию, кПа	Сопротивление раздиранию, мН	Сопротивление излому, ч. д. п.	Индекс раздирания, мН · м <sup>2</sup> /г	Индекс разрыва, Н · м/г	Обобщенный индекс прочности
8.5	8100	300	410	500	79.1	5.46	432.4
8.0	8700	340	460	1110	82.7	6.13	507.2
7.5	9500	340	490	1140	86.5	6.40	553.6
7.0	9400	350	510	840	91.5	6.80	622.0
6.5	9700	310	530	1040	92.3	7.06	651.0

В табл. 2 представлены физико-механические показатели данных образцов целлюлозы при степени помола 60 °ШР и массе 1 м<sup>2</sup> 75 г.

Как видно из данных табл. 2, прочностные показатели целлюлозы улучшаются при снижении рН варочного раствора, что наглядно видно по значениям обобщенного индекса прочности, который является произведением индексов разрыва и раздирания.

#### Выводы

1. В исследованном диапазоне рН варочного раствора увеличение его ускоряет делигнификацию, но усиливает деградацию полисахаридов.

2. Выход и вязкость целлюлозы получаются максимальными при поддержании рН варочного раствора от 7,0 до 7,5, что говорит о стабилизации полисахаридов в этих условиях.

3. Прочностные свойства целлюлозы улучшаются при снижении щелочности варочного раствора.

4. С точки зрения продолжительности и селективности делигнификации, а также получения качественной целлюлозы оптимальным является проведение варки при рН 7,0...7,5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Fujii I. S., Hannah M. A. Oxygen pulping of Hardwoods // TAPPI.— 1978.— V. 61.— P. 37—40. [2]. Jamieson A. G., Samuelson O., Smedman L. A. Oxygen-sodium bicarbonate pulping of white birch // TAPPI.— 1975.— V. 58, N 2.— P. 68—71. [3]. Minor A. G., Sawyer J. Oxygen pulping of shortleaf pine with sodium carbonate // TAPPI.— 1975.— V. 58, N 3.— P. 116—119. [4]. Sarkanen K. V., Johanson L. N. Use of oxygen in pulping // AUCH Symp. Ser.— 1976.— V. 72, N 157.— P. 50—52.

Поступила 12 апреля 1993 г.

УДК 676.163.5

### ПОЛУЧЕНИЕ НЕБЕЛЕННОЙ СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

З. А. КОРЖИЦКАЯ, Л. В. ГОЛУБЕВА, М. А. КОРЖОВА

Институт леса КарНЦ РАН

В связи с истощением лесных ресурсов в европейской части России, особенно на северо-западе, где расположено много целлюлозно-бумажных предприятий, стоит вопрос о расширении сырьевой базы за счет вовлечения нетрадиционных видов сырья, например тонкомерной древесины от рубок ухода [1]. Ежегодно в европейской части страны можно заготавливать до 30 млн м<sup>3</sup> тонкомерной древесины, в том числе около 10 млн м<sup>3</sup> хвойной, в основном сосны [3].

Ранее проведенными исследованиями [2] доказана возможность использования тонкомерной древесины от рубок ухода в производстве

целлюлозы для различных видов бумаги. Показано, что молодая сосна не содержит ядра, имеет меньшее содержание смолы, чем спелая, успешно делигнифицируется по сульфитному методу, но вызывает «смоляные» затруднения.

Обычно в производстве сульфитной целлюлозы проблема обессмоливания решается путем применения поверхностно-активных веществ или окисления гипохлоритом или диоксидом хлора, что ведет к образованию хлорорганических веществ, увеличению токсичности сточных вод, загрязнению окружающей среды.

Цель работы — получить сульфитную целлюлозу из тонкомерной древесины сосны от рубок ухода с невысоким содержанием смол и жиров, а также белизной, достаточной для выпуска массовых видов бумаги без применения хлорсодержащих химикатов при минимальных выбросах сточных вод.

Исследована древесина сосны в возрасте рубок прореживания (30 лет) и для сравнения — ели. Определена ее макроструктура, плотность и химический состав. Как видно из табл. 1, плотность древесины сосны незначительно превышает плотность ели. Содержание лигнина практически одинаково, целлюлозы — несколько ниже, а смолы — выше в сосне, чем в ели. Углеводный состав древесины этих пород близок.

Таблица 1

Показатели	Численные значения показателей	
	Сосна	Ель
Возраст, лет	30	43
Высота дерева, м	5,4	9,4
Диаметр в коре, см	5,9	11,9
Процент поздней древесины	27,8	27,0
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	414	390
Химический состав, %:		
а) вещества, экстрагируемые спиртобензолом	2,98	1,93
б) зола	0,35	0,32
в) целлюлоза по Кюршнеру	48,30	50,85
г) лигнин	27,30	27,04
д) полисахариды по РВ	73,50	71,31
е) моносахариды в пересчете на полисахариды:		
галактоза	2,80	2,61
глюкоза	48,70	48,64
манноза	11,37	9,90
арабиноза	2,69	1,84
ксилоза	7,78	7,95

Примечание. Диаметр в коре, процент поздней древесины и плотность замерены на высоте 1,3 м.

Сульфитные варки проводили со щепой, полученной в лабораторных и промышленных условиях, с кислотой на натриевом основании (0,80...1,06 % связанного SO<sub>2</sub>; 5,0...7,7 % всего SO<sub>2</sub>) по следующему режиму: подъем температуры до 110 °С — 105 мин, пропитка при 110 °С — 90 мин, подъем температуры до 140 °С — 90 мин, варка при конечной температуре — от 60 до 140 мин. Модуль варки 1:5. Для варок применяли щепу из свежесрубленной и подсушенной при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и хранившейся 1...3 месяца древесины.

Надо отметить, что молодая сосна хорошо делигнифицируется по сульфитному методу, непровар в основном обусловлен наличием сучков. Как известно, тонкомерная древесина содержит в 2—3 раза больше сучков, чем спелая. Это создает определенные трудности при переработке. Сравнительные варки, проведенные в одинаковых условиях (6,94 % общего SO<sub>2</sub>; 0,86 % связанного SO<sub>2</sub>, продолжительность варки при конечной температуре 140 мин), показали, что из древесины сосны получена целлюлоза с меньшим содержанием лигнина и большей белизной (табл. 2). Содержание смолы в целлюлозе отличалось незначительно. Сравнительная характеристика целлюлозы из сосны и ели, сваренной до одинаковой массовой концентрации лигнина, представлена в табл. 3. Механическая прочность целлюлозы при 60 °ШР и массе 1 м<sup>2</sup> 75 г примерно одинакова, за исключением несколько большего сопротивления раздиранию целлюлозы из ели. Что касается углеводного состава, то сосновая целлюлоза содержала меньше глюкозы, но больше маннозы и ксилозы.

Таблица 2

Показатели, %	Численные значения показателей	
	Сосна	Ель
Выход	44,80	45,40
Лигнин	0,95	1,40
Белизна	66,10	62,50
Смолы и жиры	0,83	0,86

Примечание. Для древесины сосны варок № 31, 32; для ели варок № 33, 34.

Таблица 3

Показатели	Численные значения показателей	
	Сосна	Ель
Выход, %	47,6	47,9
Степень делигнификации, ед. Каппа	19,2	19,1
Лигнин, %	3,3	3,3
Белизна, %	58,6	57,5
Смолы и жиры, %	0,96	0,86
Механическая прочность:		
а) разрывная длина, м	10 040	9 840
б) сопротивление:		
продавливанию, кПа	540	605
излому, ч. д. п.	3 860	3 700
раздиранию, мН	500	700
Моносахариды в пересчете на полисахариды, % к обессмоленной целлюлозе:		
глюкоза	82,59	86,07
манноза	8,70	7,52
ксилоза	7,84	5,65

Примечание. Для древесины сосны варок № 25, 26; для ели варок № 44, 45.

Древесина тонкомерной сосны отличается лучшей делигнификацией. При одинаковых условиях варки из молодой сосны получена целлюлоза с меньшим содержанием лигнина (0,95 против 1,40 %) и большей белизной (66,1 против 62,5 %). Образцы сосны и ели близки по

плотности и химическому составу. Очевидно, различие может быть обусловлено морфологическими особенностями волокон.

Для снижения содержания смолы, которое в целлюлозе из свежесрубленной древесины сосны достигает 1,7...2,0 %, проведено обессмоливание путем обработки щелочью (NaOH) при повышенной температуре. Для уменьшения количества сточных вод массу отжимали, далее обрабатывали перекисью водорода  $H_2O_2$ , кислотой и промывали. В результате содержание общей смолы снизилось почти вдвое (на 47,3...49,4 %) при некотором уменьшении массовой концентрации лигнина и повышении белизны (табл. 4).

Таблица 4

Древесина	Выход, %	Степень делигнификации, ед. Каппа	Лигнин, %	Смолы и жиры, %	Снижение массовой доли смолы, %	Белизна, %
Свежесрубленная:						
необработанная	—	17,5	3,0	1,70	—	58,6
обработанная NaOH + $H_2O_2$ + $H_2SO_3$	98,0	13,9	2,4	0,86	49,4	60,5
Выдержанная:						
необработанная	—	23,8	4,0	1,10	—	56,2
обработанная:						
NaOH + $H_2O_2$ + $H_2SO_3$	97,8	18,8	3,2	0,58	47,3	59,0
MnSO <sub>4</sub>	98,6	22,8	3,9	1,07	2,7	56,8

Примечание. Для свежесрубленной древесины варки № 11; для выдержанной варок № 23, 24.

Наряду с перекисно-щелочной обработкой, проводили обработку целлюлозы  $MnSO_4$ , которая практически не повлияла на общее содержание лигнина, смолы и белизну. опыты носили поисковый характер, но они показали возможность значительного снижения содержания смолы в сосновой целлюлозе при некотором повышении белизны и мягком делигнифицирующем действии обработки.

Сточные воды содержали щелочь и смолу. Особенно загрязненными являются стоки после ступени щелочения, сброс их нецелесообразен из-за потерь щелочи. Была предпринята попытка использовать эти воды после добавки необходимого количества щелочи и насыщения  $SO_2$  для приготовления варочного раствора при сульфитной варке тонкомерной сосны. Полученная целлюлоза сравнима с целлюлозой, сваренной на обычной кислоте. Экономия щелочи составила 20...30 %.

Результаты проведенных исследований подтвердили возможность получения из молодой сосны путем сульфитной варки и обессмоливания щелочью и перекисью водорода целлюлозы с невысоким содержанием смолы и белизной, достаточной для массового вида бумаг. Показаны некоторые преимущества ее по сравнению с еловой, что позволяет заменить дефицитную еловую древесину в производстве сульфитной целлюлозы и отказаться от использования хлорсодержащих реагентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гейзлер П. С., Некрасов М. Д. Рубки ухода — как повысить их рентабельность // Лесн. пром-сть.— 1975.— № 11.— С. 20—21. [2]. Гелес И. С. и др. Характеристика тонкомерной древесины как сырья для целлюлозно-бумажной промышленности // Проблемы комплексного использования древесного сырья.— Петрозаводск, 1981.— С. 5—58. [3]. Молотков Л. К. Использование в ЦБП отходов древесины лесозаготовок и от рубок ухода за лесом // Целлюлоза, бумага, картон: Обзор. информация / ВНИПИЭИлеспром.— 1987.— Вып. 9.— 44 с.

Поступила 26 января 1993 г.

УДК 676.16.022.62

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ НА РАСТВОРЕНИЕ ЛИГНИНА В УСЛОВИЯХ КИСЛОРОДНО-УКСУСНОКИСЛОТНОЙ ВАРКИ

А. Б. НИКАНДРОВ

С.-Петербургская лесотехническая академия

В настоящее время важнейшей проблемой целлюлозно-бумажной промышленности является разработка и внедрение технологий, которые позволили бы резко поднять эффективность производства за счет сокращения капитальных затрат, более рационального использования сырья, тепловых и энергетических ресурсов, а также снизить экологическую вредность процессов.

Таким новым способом получения целлюлозы является органосольвентный, позволяющий более полно использовать компоненты древесины и предусматривающий возможность создания замкнутого цикла варочного реагента. Один из вариантов органосольвентного способа — процесс, идущий с окислением древесины кислородом в водно-органических средах, который разрабатывается на кафедре органической химии ЛТА.

Размер древесного сырья является основным фактором, обуславливающим скорость пропитки при варке. Поэтому цель данной работы — изучить влияние размеров сырья на процесс делигнификации древесины кислородом в среде водной уксусной кислоты.

Варки древесины ели в виде щепы промышленных рубок, опилок размерами 2...3 и 0,25...0,50 мм проводили в качающемся автоклаве вместимостью 1 л с использованием водных растворов 80 %-й уксусной кислоты при температуре 130, 140 и 150 °С. Гидромодуль варки 50 : 1. Соотношение вода : уксусная кислота, равное 20 : 80, взято на основании предыдущих исследований [1]. Продолжительность варки составляла 30...180 мин. Время подъема до заданной температуры 25 мин. Непосредственно перед достижением заданной температуры варки в автоклав из промежуточной емкости подавали 5,25 л кислорода. Благодаря высокому гидромодулю и избытку кислорода, изменение концентрации реагентов в варочном растворе во время варки было незначительным. После варки древесный остаток отделяли от варочного раствора на стеклянном пористом фильтре и промывали сначала свежим варочным раствором, а затем водой. Древесный остаток сушили в сушильном шкафу, определяли выход и массовую концентрацию лигнина по мето-

Таблица 1

Древесное сырье	Массовая доля, %	
	лигнина	экстрактивных веществ
Щепа	27,6	2,0
Опилки, мм:		
2...3	28,8	2,6
0,25...0,50	26,5	1,8

ду Кенига — Комарова. Для того чтобы учесть изменения, происходящие в древесине в период выхода на изотермический режим до подачи кислорода, проводили холостые варки. В отработанных щелоках на спектрофотометре Spesord UV vis при длине волны 280 нм определяли оптическую плотность, характеризующую поглощение ароматических структур лигнина. Расчет избирательности процесса варки проводили согласно [3].

Таблица 2

Древесное сырье	Температура варки, °С	Продолжительность варки, мин	Выход, %	Массовая доля лигнина, %	Избирательность	Оптическая плотность
Холостые варки						
Щела	130	—	98,5	18,1	—	—
	140	—	96,3	27,7	0,75	—
	150	—	95,8	27,8	0,61	—
Опилки, мм: 2...3	130	—	92,9	28,6	1,21	—
	140	—	89,1	28,1	1,41	—
	150	—	89,3	28,5	1,15	—
0,25...0,50	130	—	92,6	25,4	2,24	—
	140	—	89,0	25,4	1,73	—
	150	—	87,7	25,4	1,54	—
Рабочие варки						
Щела	130	30	95,8	27,2	2,17	0,08
		60	81,8	27,0	1,32	0,17
		120	85,6	25,6	1,86	0,26
		180	79,8	24,9	1,17	0,38
	140	30	89,5	26,9	1,14	0,12
		60	82,2	25,3	1,61	0,31
		120	73,9	21,7	2,21	0,43
		180	65,3	16,6	2,58	0,79
	150	30	82,6	25,9	1,52	0,22
		60	71,1	21,3	2,08	0,56
		120	60,4	14,0	2,57	0,98
		180	51,7	6,0	2,81	1,22
Опилки, мм: 2...3	130	30	87,2	27,6	1,58	0,25
		60	81,4	26,9	1,55	0,37
		120	74,7	25,3	1,67	0,50
		180	69,8	23,7	1,77	0,64
	140	30	77,8	26,2	1,59	0,40
		60	73,2	25,1	1,65	0,55
		120	63,0	19,9	2,03	0,87
		180	57,0	14,0	2,43	1,00
	150	30	69,9	23,7	1,77	0,63
		60	59,7	16,9	2,26	0,95
		120	49,7	6,3	2,70	1,34
		180	45,9	3,4	2,62	1,48
0,25...0,50	130	30	85,0	25,1	1,52	0,23
		60	78,8	24,0	1,61	0,37
		120	72,0	22,0	1,76	0,43
		180	70,3	20,9	1,89	0,50
	140	30	76,6	23,9	1,55	0,29
		60	69,7	21,0	1,84	0,56
		120	60,7	15,6	2,19	0,82
		180	56,1	9,2	2,72	0,96
	150	30	67,1	20,1	1,87	0,64
		60	57,7	12,9	2,36	1,00
		120	50,3	3,8	2,81	1,38
		180	46,1	1,6	2,61	1,28

Примечание. Навеска древесного сырья на варку 5 г.

Характеристика древесного сырья представлена в табл. 1.

В табл. 2 приведены результаты кислородно-уксуснокислотных варок. Сравнивая избирательность варочного процесса (отношение растворенного лигнина к растворенным углеводам), можно отметить, что в рассматриваемых условиях она почти не зависит от размеров перерабатываемого древесного сырья, при этом с увеличением продолжительности и температуры варки (в изученных интервалах) заметно повышается, т. е. растворение лигнина идет более интенсивно, чем углеводов.

Для определения константы скорости реакции применяли графический метод. Прямые на рис. 1, отражающие зависимость полулогарифмических анаморфоз изменения массовой концентрации лигнина от продолжительности варки  $\tau$ , указывают на то, что кинетика реакции делигнификации удовлетворительно описывается уравнением псевдопервого порядка.

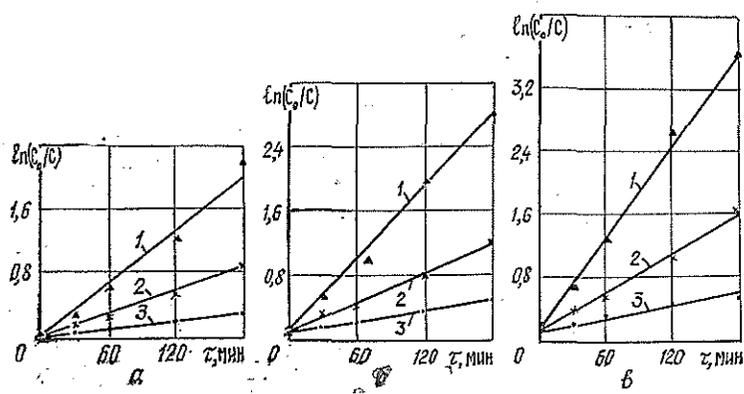


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых делигнификации щепы (а), опилок размерами 2...3 мм (б) и 0,50...0,25 мм (в) при различной температуре: 1—150; 2—140; 3—130 °С

Вычисление тангенса угла наклона прямых позволило найти константу скорости реакции  $K$ . Для определения энергии активации также был применен графический метод, который заключается в нахождении тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах  $\ln K - 1/T$  (рис. 2). Энергетические параметры варок представлены в табл. 3. Температурные коэффициенты ( $K_{t+10}/K$ ) дают возможность дополнительно оценить эти параметры.

Из полученных данных следует, что варка опилок мелкой фракции характеризуется максимальными значениями энергии активации и константы скорости реакции. Следовательно, с повышением температуры скорость кислородно-уксуснокислотной делигнификации опилок размером 0,25...0,50 мм увеличивается в большей степени, чем при варке более крупного древесного сырья. Необходимо отметить, что для всех изученных размеров древесного сырья значения энергии активации находятся в интервале 125...140 кДж/моль и хорошо коррелируют с дан-

Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости делигнификации: 1—щепы; 2—опилки размером 2...3 мм; 3—опилки размером 0,50...0,25 мм

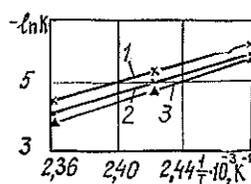


Таблица 3

Древесное сырье	Температура, °С	Константа скорости реакции $K \cdot 10^{-3}$ , мин <sup>-1</sup>	Температурный коэффициент	Энергия активации, кДж/моль
Щепа	150	10,9	2,31	125
	140	4,7	2,76	
	130	1,7	—	
Опилки, мм: 2...3	150	15,5	2,38	129
	140	6,5	2,41	
	130	2,7	—	
0,25...0,50	150	19,2	2,06	140
	140	9,3	—	
	130	2,9	—	

ными для сульфатной варки (134 кДж/моль) [2]. Значения температурных коэффициентов составляют больше двух. На основании этого можно заключить, что процесс делигнификации, идущий в области, близкой к кинетической, демонстрирует отсутствие значительных проблем с диффузией варочных реагентов в щепу или в крупную фракцию опилок (2...3 мм).

На рис. 3 показаны графики, отражающие связь между оптической плотностью отработанного варочного раствора и массовой концентрацией лигнина в целлюлозе. Эти зависимости для всех размеров древесного сырья представляют собой прямые линии.

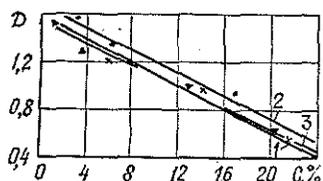


Рис. 3. Зависимость оптической плотности отработанного варочного раствора  $D$  от массовой доли лигнина  $C$  в целлюлозе: 1 — щепа; 2 — опилки размером 2...3 мм; 3 — опилки размером 0,25...0,50 мм

### Выводы

1. Отсутствие значительных проблем с диффузией варочных реагентов в щепу или крупную фракцию опилок указывает на возможность использования для кислородно-уксуснокислотной варки традиционного варочного оборудования.

2. Прямолинейная зависимость оптической плотности отработанного варочного раствора от массовой концентрации лигнина в целлюлозе позволяет контролировать процесс делигнификации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Дейнеко И. П., Костюкевич Н. Г., Измайлова Н. Ф. Свойства кислородно-уксуснокислой целлюлозы // Лесн. журн.—1990.—№ 1.—С. 100—103.—(Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы.—М.: Лесн. пром-сть, 1990.—600 с. [3]. Никандров А. Б. О механизме каталитического действия системы антрахинон / антрагидрохинон в условиях щелочной варки древесины: Дис. ... канд. хим. наук.—Л., 1985.—164 с.

Поступила 9 июня 1992 г.

УДК 676.163/164.2.001.5

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУФАБРИКАТОВ СВЕРХВЫСОКОГО ВЫХОДА И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

*В. Е. ЧИБИРЕВ, А. Б. КУРЯТНИКОВ, Ю. С. АСТАХОВ*

ВНИИБ

Существующие производства полуфабрикатов сверхвысокого выхода (ПСВВ) из-за отсутствия систем регенерации химикатов и утилизации растворенных органических веществ имеют довольно высокий удельный уровень загрязнений (в расчете на ХПК 100...200 кг O<sub>2</sub> на 1 т продукта), поступающих на очистные сооружения со сточными водами, удельный объем которых составляет 15...20 м<sup>3</sup>/т.

В настоящее время во всем мире повышаются экологические требования к промышленным предприятиям. В ближайшем будущем можно прогнозировать ужесточение норм сброса стоков не только для целлюлозных заводов, использующих хлор при делигнификации и отбелке, но и производящих ПСВВ.

Обеспечение предельно допустимых сбросов путем очистки всех образующихся загрязнений на очистных сооружениях вследствие больших капитальных затрат на их строительство снижает экономические преимущества производства ПСВВ по сравнению с сульфатной целлюлозой. Для устранения стоков требуется разработка новых технологий, обеспечивающих увеличение концентрации отработанных растворов, а также систем выведения и последующего сжигания образующихся загрязнений.

В 1991—1992 гг. в Канаде введены в действие два предприятия по выпуску товарной белой химико-термомеханической массы (ХТММ) с «нулевым стоком» мощностью 160 тыс. т/год (г. Четвинд, Британская Колумбия) [1, 2] и 240 тыс. т/год (г. Миэдоу Лэйк, Саскачеван) [3].

На этих предприятиях ХТММ производят щелочно-перекисным способом. Отработанные растворы и сточные воды после концентрирования сжигают. Зола, состоящую в основном из карбоната натрия, превращают путем каустизации в гидроксид натрия, который, в свою очередь, используют в производстве или реализуют в качестве товарного продукта на одном из сульфат-целлюлозных заводов. Проблема концентрирования стоков на этих заводах решена по-разному. В г. Четвинде она осуществляется главным образом за счет низкотемпературной кристаллизации (вымораживания), а в г. Миэдоу Лэйк — путем выпаривания. Стоки заводов ХТММ имеют низкую концентрацию сухих веществ (около 2 %). По этой причине стоимость установленных на канадских предприятиях систем концентрирования составляет примерно 30 % от основного оборудования.

Для России в условиях спада производства реализация подобных проектов сопряжена со значительными финансовыми трудностями.

По нашему мнению, кроме вышеперечисленных, существует также возможность обеспечения экологической безопасности производства ПСВВ путем интегрирования его с производством сульфатной целлюлозы и использования существующей системы регенерации химикатов.

Первым условием обеспечения такой возможности является применение для химической обработки при получении ПСВВ химикатов, находящихся в системе регенерации сульфат-целлюлозного производства, вторым — увеличение концентрации сухих веществ и, прежде всего, органической части отработанных растворов производства полуфабрикатов.

Удовлетворить оба эти условия можно при использовании для химической обработки смеси белого и черного щелоков. Белый щелок обеспечил бы требуемое качество полуфабриката, а черный — необходимую концентрацию органических веществ в отработанных растворах.

Выполненные нами исследования и расчеты показывают возможность повышения концентрации отработанных растворов при получении ПСВВ, что обеспечивает необходимые условия их выпаривания и утилизации в системе сульфат-целлюлозного производства. Использование совместной регенерации химикатов позволяет резко увеличить задаваемый расход реагентов на химическую обработку в производстве ПСВВ без повышения их фактического расхода. При этом появляется возможность реализации альтернативного варианта предварительного концентрирования стоков ПСВВ путем применения в гидромодуле значительных объемов отработанных черных щелоков вместо максимального уменьшения гидромодуля химической обработки.

Получаемый таким образом полуфабрикат из лиственной древесины отличается довольно высокими показателями прочности:

Степень помола . . . . .	60 °ШР
Масса 1 м <sup>2</sup> . . . . .	75 г
Выход . . . . .	87 % от абс. сух. древесины
Объемная масса . . . . .	0,7 г/см <sup>3</sup>
Разрывная длина . . . . .	7000 м
Соппротивление продавливанию . .	200 кПа
Соппротивление излому . . . . .	100 ч. д. п.

Добавка белого щелока мало влияет на количество загрязнений, поступающих с массой на картоноделательную машину и последующую очистку (см. таблицу), и в основном регламентируется требованиями к выходу и прочностным характеристикам полуфабриката.

Объем сбрасываемых от производства ПСВВ загрязнений будет определяться степенью замкнутости водооборота производства сульфатной целлюлозы и всего комбината. Для обеспечения «нулевого стока» от

Характеристика загрязнений при получении ХТММ с массовой долей белого щелока в пропиточном растворе 10% (числитель) и 15% (знаменатель)

Вид загрязнения	Объем на 1 т продукта, м <sup>3</sup>	Сухой остаток на 1 т продукта, кг	Массовая концентрация, %
Всего образующихся и введенных	4,5/4,7	506/549	11,2/11,7
В том числе:			
образующиеся	—	179/241	—
введенные	3,0/2,8	327/308	11,0/11,0
Всего отбираемых перед размолом	3,5/3,7	392/433	11,2/11,7
В том числе за счет:			
дренирования	2,0/2,2	224/257	11,2/11,7
отжима	1,5/1,5	168/176	11,2/11,7
отбора образующихся загрязнений	—	65/125	—
Отбираемые после размола путем отжима	1,0/1,0	72/73	7,2/7,3
Общее количество отбираемых загрязнений	4,5/4,7	137/198	10,0/10,8
Поступающие с массой на дальнейшую промывку	—	42/43	—

производства ПСВВ необходимо интегрировать его с производством сульфатной целлюлозы, имеющим максимально замкнутый водооборот.

Уменьшение или полное исключение сбрасываемых загрязнений от производства ПСВВ для предприятий, не имеющих замкнутого водооборота, связано с разработкой систем, обеспечивающих концентрирование отработанных растворов, выведение загрязнений из технологического цикла и их утилизацию. Для стоков с низким исходным содержанием сухих веществ наиболее приемлемым является метод низкотемпературной кристаллизации. Применительно к концентрированию разбавленных стоков этот метод требует реализации многоступенчатой схемы, которая в настоящее время прорабатывается.

Таким образом, проведенные исследования и расчеты показали принципиальную возможность промышленной реализации на интегрированных целлюлозно-бумажных предприятиях экологически безопасной технологии производства ПСВВ из лиственной древесины без значительных капитальных затрат на строительство систем концентрирования отработанных растворов. Прочностные характеристики полуфабриката позволяют использовать его в небеленом виде при производстве тарного картона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Курдин Дж. А. Производство высококачественной механической массы в Канаде // Целлюлоза, бумага, картон.— 1992.— № 1.— С. 21—22. [2]. Forrest R. Freeze-dried Crystallization system key to zero-effluent pulp mill // Pulp and Paper J.— 1991.— N 7.— P. 29—31. [3]. Stevenson S. With a zero-effluent mill Millar Western will meet the stringent Saskatchewan standards // Pulp and Paper Canada.— 1990.— V. 91, N 4.— P. 16—17.

Поступила 16 марта 1993 г.

УДК 676.1.023.1

### НЕСТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ ГИПОХЛОРИТНОЙ ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н. Н. КАЛИНИН

С.-Петербургская лесотехническая академия

В настоящее время на всех ступенях отбелики подача реагентов и нагрев целлюлозной массы осуществляются одновременно в различных смесителях, нагревателях или в вакуум-фильтрах. Исследование макрокинетики подтверждает преобладающее влияние диффузионных факторов на скорость процесса отбелики целлюлозы [1].

Массоперенос реагента внутри волокна можно представить как диффузию в поре, совмещенную с химической реакцией. Описание этого процесса на основании модели нереагирующего ядра с переменным фронтом реакции известно как задача Стефана. Она имеет строгое решение при постоянстве искомой функции на границе, согласно которому степень превращения реагента пропорциональна корню квадратному из времени и коэффициента диффузии внутри поры. Аналогичный результат получен при описании процесса переноса вещества в пограничной к поверхности волокна пленке жидкости. Коэффициент диффузии в этом случае на порядок меньше, чем внутри поры, а значит, зависимости степени превращения от корня квадратного из времени для внешне- (I) и внутридиффузионной (II) стадий должны иметь разные углы наклона. Точка перегиба линейных зависимостей  $x_A = f(\sqrt{t})$  для I и II стадий указывает на их временные границы. Результаты исследований влияния

интенсивности перемешивания, начальной концентрации реагента, температуры процесса и степени помола волокна подтверждают, что I стадия протекает во внешнедиффузионной области, а II — во внутридиффузионной.

Предложены и осуществлены несколько вариантов интенсификации процесса отбели в I стадии [3]. Проблема интенсификации во II стадии практически не решена, свидетельством чему служат по-прежнему работающие отбельные башни и неудачи диффузоров «Камюр». Основными факторами, влияющими на процесс внутренней диффузии, могут быть разность концентраций реагента на поверхности и внутри волокна, температура процесса и механическое воздействие на волокно, способствующие проникновению реагента внутрь волокна. Таким образом, ускорения процесса отбели можно ожидать при порционной подаче реагента и увеличении температуры.

На конференции ТАППИ (С.-Петербург, сентябрь 1992 г.) Н. Либерготт и Б. Ван-Лируп сделали сообщение о порционной подаче хлора на ступени хлорирования хвойной сульфатной целлюлозы [2]. Приведенные ими результаты показывают, что порционная подача хлора эффективна уже через 0,5 мин после начала отбели, а через 5 мин начинается активное хлорирование фенолов. Это подтверждает наши представления о кинетике, в соответствии с которыми процесс хлорирования сульфатной целлюлозы переходит во внутридиффузионную область через 1 мин после начала процесса, а в кинетическую — через 10 мин.

Нами изучено влияние порционной подачи гипохлорита на скорость отбели сульфитной целлюлозы Сясьского ЦБК после первой ступени хлорирования. Для обеспечения воспроизводимости эксперимента отбелку целлюлозы проводили в горизонтальном титановом автоклаве с мешалкой, обеспечивающей равномерную интенсивность перемешивания массы низкой и средней концентрации во всем объеме реактора, что исключало влияние этого фактора на скорость процесса. По стандартным методикам определяли белизну, вязкость, степень делигнификации (жесткость), разрывную длину целлюлозы, а также ХПК филтраты.

В табл. 1 приведены результаты эксперимента. Для опыта № 1 весь гипохлорит подан в начале процесса одновременно. В последующих опытах (№ 2, 3, 4) вторую половину гипохлорита вводили через 5, 10 и 30 мин после начала процесса. Остальные условия процесса были одинаковыми для всех опытов: концентрация массы 10 %, температура 45 °С, общий расход гипохлорита 2 % от абсолютно сухого волокна.

Как видно из табл. 1, наибольший эффект достигается подачей части гипохлорита через 5 мин после начала процесса, т. е. при переходе процесса во внутридиффузионную стадию.

Таблица 1

Влияние постепенной подачи реагента  
на процесс гипохлоритной отбели  
сульфитной целлюлозы

Номер опыта	Жесткость, перц. ед.	Белизна, %	Вязкость, Па·с	Разрывная длина, м	ХПК шелока, мг O <sub>2</sub> /л
Исходная	42,6	66,6	19,2	4640	—
1	9,8	77,7	12,1	5870	1400
2	11,0	81,2	17,3	6570	944
3	10,5	80,8	18,0	7350	864
4	11,0	80,8	17,3	6380	960

Результаты исследований, отражающие влияние изменения температуры на свойства целлюлозы, представлены в табл. 2.

Регулирование температуры процесса гипохлоритной отбелки осуществляли при помощи термостата, обогревающего рубашку реактора. Подъем температуры обрабатываемой массы от 45 до 60 °С происходил в течение 25...30 мин. Для сравнения поставлен опыт (№ 1) в изотермических условиях при температуре 45 °С. В опыте № 2 подъем температуры производили через 5 мин после начала опыта, поскольку за это время завершается первая внешнедиффузионная стадия процесса, в опыте № 3 — через 25 мин, что соответствовало середине второй внутридиффузионной стадии, которая продолжается с пятой до шестидесятой минуты. В опыте № 4 температуру поднимали через 1 ч после начала процесса, когда преобладающей становится кинетическая стадия и воздействие температуры должно быть наиболее заметно. Все опыты проводжали до массовой концентрации остаточного хлора 0,01 %, концентрация массы составляла 10 %, расход гипохлорита 2 % от абс. сухого волокна.

Таблица 2

Влияние увеличения температуры процесса на свойства целлюлозы и фильтрата

Номер опыта	Жесткость, перм. ед.	Белизна, %	Степень полимеризации	Разрывная длина, м	ХПК фильтрата, мг О <sub>2</sub> /л
Исходная	42,6	66,6	612	4640	—
1	11,5	82,1	557	4630	1917
2	12,2	74,1	586	6190	1631
3	11,1	78,3	565	5450	1500
4	11,8	84,5	554	5390	1362

Результаты, представленные в табл. 2, подтверждают эффективность повышения температуры через 1 ч после начала процесса, при этом механические показатели целлюлозы не ухудшаются, а белизна заметно возрастает.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о многостадийном механизме отбелки целлюлозы, что позволяет обоснованно управлять процессом, скорость которого можно увеличивать путем порционной подачи реагента на второй внутридиффузионной стадии и повышения температуры при переходе в кинетическую область.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Калинин Н. Н. Исследование кинетики процессов взаимодействия волокнистых материалов с жидкими реагентами // Журн. прикладной химии.— 1984.— Т. 58, № 11.— С. 2538—2542. [2]. Либерготт Н., Ван Лироп Б. Новые достижения в области варки и отбелки // Материалы конференции РАПФОР-92.— С.-Петербург, 1992.— С. 129—175. [3]. Пономарев И. О., Калинин Н. Н. Интенсификация процессов отбелки целлюлозы // Бум. пром-сть.— 1983.— № 7.— С. 25—27.

Поступила 25 февраля 1993 г.

УДК 676.1.061 : 543.422

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ХРОМОФОРНОГО СОСТАВА ТММ И ХТММ ПРИ ПЕРОКСИДНОЙ ОТБЕЛКЕ

Т. И. МАКОВСКАЯ, Е. Н. МЕДВЕДЕВА, А. Н. ЗАКАЗОВ,  
Ф. М. ГИЗЕТДИНОВ, В. А. БАБКИН

Филлал химии древесины  
Иркутского института органической химии СО РАН

Определяющее влияние на такие качественные показатели древесных масс, как белизна и стабильность белизны, оказывают прежде всего хромофорные группировки лигнина и экстрактивных веществ [7]. В работах [5, 6] обобщены результаты исследований спектральных свойств выделенных препаратов лигнина и проведена идентификация наблюдаемых полос и областей поглощения. Однако детальное спектральное исследование лигнина в твердой матрице лигноцеллюлозных материалов почти не проводилось, что обусловлено техническими трудностями получения информации для таких образцов. Спектроскопическое определение хромофорных группировок лигноцеллюлозных материалов в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях представляет значительный интерес для исследования процессов отбелики и старения под действием света и тепла. Кинетика и механизмы окислительно-восстановительных процессов в изолированных лигнинах и твердой матрице лигноцеллюлозных материалов могут существенно различаться. Попытки использования метода УФ-спектроскопии для исследования изменений хромофорного состава древесных масс предприняты в работах [1, 2, 4, 8].

Нами изучались изменения хромофорного состава химико-термомеханической массы (ХТММ) из древесины осины и термомеханической массы ТММ из древесины ели при пероксидной отбелике.

Для исследований применяли образцы сульфатной целлюлозы с жесткостью от 0 до 60 ед. Каппа. Термомеханическую массу готовили из щепы свежесрубленной древесины ели. Пропарку щепы осуществляли в автоклаве из нержавеющей стали при температуре 120...125 °С и давлении 2,5...3,0 атм в течение 10...15 мин. Пропаренную щепу размалывали на дисковой мельнице «Baueer Gross» при атмосферном давлении. Образцы ХТММ готовили из щепы свежесрубленной древесины осины. Щепу пропитывали раствором, содержащим по 2,5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{NaOH}$  (к массе абс. сухой щепы), в течение 12 ч при комнатной температуре. Пропарку производили при 120 °С в течение 15 мин, затем щепу размалывали на дисковой мельнице. Отливки лигноцеллюлозных материалов готовили согласно ГОСТ 7690—76. Условия отбелики: концентрация массы 10...12 %; расход пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  —  $x$  % ( $x$  изменялся от 0 до 20),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  —  $(x + 0,5)$  %,  $\text{NaOH}$  — 0,5 % (все расходы даны к массе абс. сухих ТММ и ХТММ); рН (начальный) 10,5...11,0; рН (конечный) 8,5...9,0; температура 70 °С, продолжительность 1 ч.

Для изучения спектральных характеристик лигноцеллюлозных материалов использовали спектрофотометр «Specord M40» с приставкой «Date handling», позволяющий запоминать, усреднять и диф-

ференцировать спектры в области 200...800 нм. Спектры отражения и спектры  $(\lg R_0/R)$  —  $\nu$  снимали относительно эталона — свежеприготовленного оксида магния. Разностные спектры  $\Delta R$  —  $\nu$  получали для  $\Delta R = R_x - R_0$  (где  $R_x$  — коэффициент отражения при расходе  $H_2O_2$   $x$  %;  $R_0$  — коэффициент отражения исходной древесной массы). Разностные нормированные спектры  $\Delta N$  —  $\nu$  рассчитывали по формуле

$$\Delta N = N_0 - N_x;$$

где 
$$N_0 = \left[ (k/S)_{C_0}^{\nu_i} / (k/S)_{C_0}^{41500} \right] 100 \%;$$

$$N_x = \left[ (k/S)_{C_x}^{\nu_i} / (k/S)_{C_x}^{41500} \right] 100 \%;$$

$(k/S)_{C_0}^{\nu_i}$  и  $(k/S)_{C_x}^{\nu_i}$  — коэффициенты относительного поглощения при расходе  $H_2O_2$  соответственно 0 и  $x$  % и волновом числе  $\nu_i$ ;

$(k/S)_{C_0}^{41500}$  и  $(k/S)_{C_x}^{41500}$  — коэффициенты относительного поглощения при расходе  $H_2O_2$  соответственно 0 и  $x$  % и  $\nu = 41500 \text{ см}^{-1}$  (для ТММ) и  $40500 \text{ см}^{-1}$  (для ХТММ).

С целью повысить разрешающую способность метода спектроскопии в области 200...300 нм спектры отражения записывали в координатах  $(\lg R_0/R_i) - \nu$ , затем пересчитывали в координаты  $(k/S) - \nu$  (где  $R$ ,  $k$ ,  $S$  — соответственно коэффициенты отражения, поглощения и рассеяния; — волновое число). Для анализа использовали спектры  $(k/S) - \nu$  и разностные нормированные по полосе поглощения ароматического кольца спектры  $41500 \text{ см}^{-1}$  для еловой и  $40500 \text{ см}^{-1}$  для осиновой древесины).

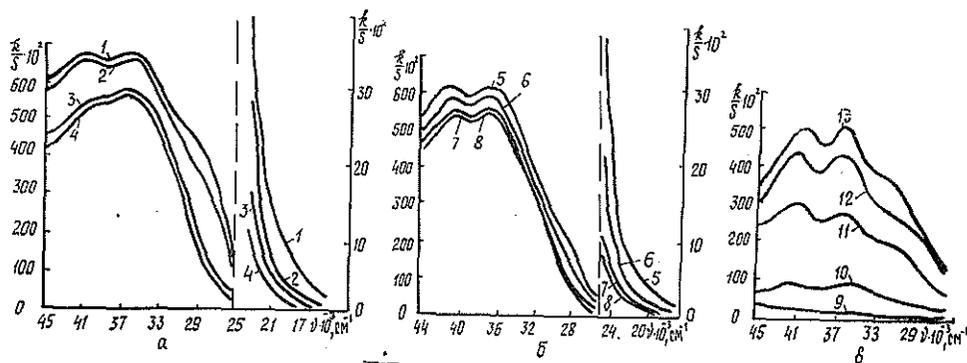


Рис. 1. Спектры относительного поглощения еловой ТММ (а), осиновой ХТММ (б) и сульфатной целлюлозы (в) при различных расходе  $H_2O_2$  и жесткости: 1 — исходная ТММ; 2 — 2; 3 — 6; 4 — 16 %  $H_2O_2$ ; 5 — исходная ХТММ; 6 — 1; 7 — 4; 8 — 10 %  $H_2O_2$ ; 9 — беленая; 10 — 6,5; 11 — 31,5; 12 — 49,0; 13 — 60,5 ед. Каппа

В спектре  $(k/S) - \nu$  небеленой ТММ три основные полосы поглощения:  $41500$ ,  $36500$  и  $28500 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, а). Максимумы поглощения в аналогичных спектрах ХТММ (рис. 1, б) наблюдаются при  $40500$ ,  $36500$  и  $28000 \text{ см}^{-1}$  (плечо). Наличие этих полос обусловлено преимущественно присутствием лигнина, что подтверждается результатами исследования спектров сульфатной целлюлозы из хвойных пород древесины. В спектрах целлюлозы, содержащей лигнин, выявлены те же характерные максимумы поглощения, интенсивность которых с уменьшением массовой концентрации лигнина снижается (рис. 1, в). В спектрах беленой (полностью делигнифицированной) целлюлозы эти мак-

симумы отсутствуют, а интенсивность поглощения на 1,0—1,5 порядка ниже, чем для ТММ и ХТММ.

Проведенные исследования показали, что зависимость относительного поглощения  $(k/S)_{41\,500}$  и  $(k/S)_{36\,500}$  от массовой концентрации лигнина в целлюлозе линейна (коэффициент корреляции 0,98), что может быть использовано для количественного определения лигнина в целлюлозных полуфабрикатах.

В процессе отбелки ТММ и ХТММ пероксидом водорода наблюдаются снижение относительного поглощения во всем УФ-диапазоне (рис. 1, а, б) и деформация спектра. Наиболее существенно уменьшается поглощение в области  $26\,000 \dots 30\,000 \text{ см}^{-1}$ . Эта область является наиболее интересной с точки зрения окислительно-восстановительных процессов (структуры лигнина с  $\alpha$ -карбонильной группой, хинонметидные, стильбеновые, сопряженные с бензольным кольцом олефины, *о*-хиноны) [3, 5, 6]. В спектрах  $(k/S) - \nu$  для ТММ в этой области проявляется четкий максимум при  $28\,500 \text{ см}^{-1}$ . Методом дифференциальной спектрофотометрии установлены максимумы поглощения при  $26\,700$  и  $28\,400 \text{ см}^{-1}$ , которые с уменьшением шага дифференцирования разрешаются с проявлением набора максимумов при  $24\,600$ ,  $25\,200$ ,  $27\,300$ ,  $28\,200$  и  $29\,300 \text{ см}^{-1}$ .

Основные качественные изменения в спектральном составе ТММ и ХТММ при отбелке пероксидом водорода иллюстрируются при помощи разностных нормированных спектров  $(\Delta N - \nu)$ , представленных на рис. 2. Эти спектры в областях  $29\,000$  и  $27\,500 \text{ см}^{-1}$  имеют четко выраженные максимумы для ТММ и при  $28\,000 \text{ см}^{-1}$  — для ХТММ. Значительно снижается поглощение в видимой части спектра при  $19\,000 \dots 22\,000 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемый в разностных спектрах  $\Delta R - \nu$  максимум смещается гипсохромно с увеличением расхода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В видимой части этих спектров максимум, характерный для ТММ, наблюдается для ХТММ лишь при низком расходе  $\text{H}_2\text{O}_2$  (до 2 %). Увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к более сильному, чем для ТММ, смещению максимума (рис. 2). Относительное содержание фрагментов, поглощающих в области  $36\,500 \text{ см}^{-1}$  (структуры с фенольными группами), увеличивается.

Результаты исследования количественных изменений относительного поглощения ТММ и ХТММ представлены в табл. 1, 2.

Относительная интенсивность поглощения

Расход $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	Значения показателя при							
	41 500		36 500			32 000		
	$10^2 (k/S)$	$N_1$ , %	$10^2 (k/S)$	$N_1$ , %	$N_x$ , %	$10^2 (k/S)$	$N_1$ , %	$N_x$ , %
0,0	686	100,0	675	100,0	98,4	529	100,0	77,1
1,0	682	99,4	677	100,3	99,3	526	99,4	71,1
1,5	686	100,0	686	101,6	100,0	523	98,5	76,2
2,0	678	98,8	675	100,0	99,6	517	97,7	76,2
3,0	647	94,3	654	96,7	101,8	494	93,4	76,3
4,0	602	87,7	621	92,0	103,1	465	87,9	77,2
6,0	568	82,8	583	86,4	102,6	444	83,9	78,2
8,0	555	80,9	580	85,9	104,5	435	82,2	78,3
10,0	546	79,6	575	85,2	103,6	419	79,2	76,7
12,0	527	76,8	547	82,5	103,8	409	77,3	79,6
14,0	520	75,8	539	81,3	103,6	403	76,2	77,5

Примечание.  $N_1 = \left[ \frac{(k/S)_{41\,500}^x}{(k/S)_{41\,500}^0} \right] 100 \%$ ;

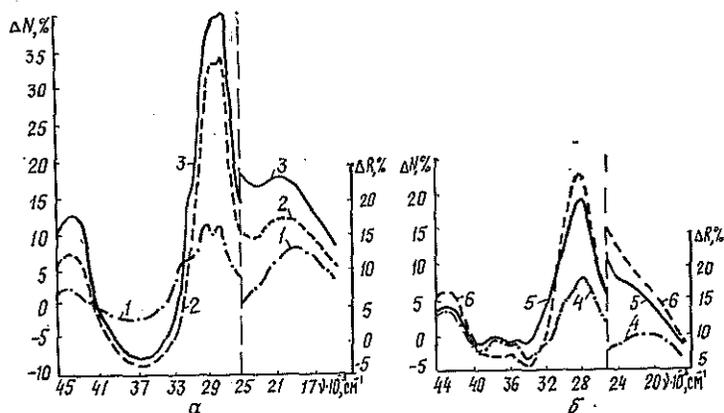


Рис. 2. Разностные спектры  $\Delta R - \nu$  и разностные нормированные спектры  $\Delta N - \nu$  еловой ТММ (а) и осиновой ХТММ (б) при различном расходе  $H_2O_2$ : 1—2; 2—6; 3—16; 4—1; 5—4; 6—10 %

При изучении изменения белизны и относительного коэффициента поглощения ( $k/S$ ) в области 458,7 нм ( $21\,800\text{ см}^{-1}$ ) в зависимости от расхода  $H_2O_2$  на отбелку представляется возможным выделить три участка с различным наклоном (рис. 3). Прирост белизны ТММ при расходе  $H_2O_2$  до 1,5...2,0 % составляет 6 ед. ISO на 1 %  $H_2O_2$ , от 2,0 до 4,5 % — 2,2 ед. ISO, от 4,5 до 16,0 % — 0,7 ед. ISO. Для ХТММ первый концентрационный участок наблюдается при расходе  $H_2O_2$  до 0,5...1,0 %. На каждом из этих участков проведены исследования качественных и количественных изменений спектрального состава. В области  $41\,500\text{ см}^{-1}$  при расходе  $H_2O_2$  до 2 % поглощение практически не уменьшается (табл. 1, 2), с увеличением расхода  $H_2O_2$  оно снижается на 20...25 %. Следовательно, отбелка при высоком расходе  $H_2O_2$  приводит к частичной делигнификации ТММ и уменьшению выхода на 4...5 % только за счет перехода в раствор ароматической компоненты. Наиболее значительное снижение поглощения (до 50 %) на первом участке наблюдается в области  $21\,800\text{ см}^{-1}$  (области поглощения хиноидных структур лигнина). В то же время снижение относительного поглощения в области  $27\,900\text{...}29\,000\text{ см}^{-1}$  составляет 20 %.

Таблица 1

ТММ в различных областях спектра

волновом числе, $\text{см}^{-1}$									
29 000			27 500			21 800			
$10^2 (k/S)$	$N_i, \%$	$N_x, \%$	$10^2 (k/S)$	$N_i, \%$	$N_x, \%$	$10^2 (k/S)$	$N_i, \%$	$N_x, \%$	$R, \%$
460	100.0	67.1	381	100.0	55.5	19.6	100.0	2.9	54.0
431	93.7	63.2	351	92.2	51.4	14.2	72.4	2.1	59.0
405	88.0	58.9	316	82.9	46.1	10.9	55.6	1.6	63.0
381	82.8	56.2	306	80.3	45.1	9.8	50.0	1.2	64.5
277	60.3	42.8	197	51.7	30.4	7.5	38.3	1.2	68.0
217	47.2	36.0	143	37.5	23.8	7.0	35.7	1.2	69.0
210	45.6	36.9	122	32.0	21.5	6.2	31.6	1.1	70.5
187	40.6	33.7	109	28.6	19.6	5.4	27.6	1.0	72.0
173	37.6	31.7	95	24.9	17.4	4.7	24.0	0.9	73.5
171	37.2	32.4	87	22.8	16.5	4.3	23.0	0.8	74.5
166	36.1	31.9	82	21.5	15.8	3.8	19.4	0.7	76.0

$$N_x = \left[ (k/S)_{C_x}^{\lambda} / (k/S)_{C_x}^{41500} \right] 100 \%$$

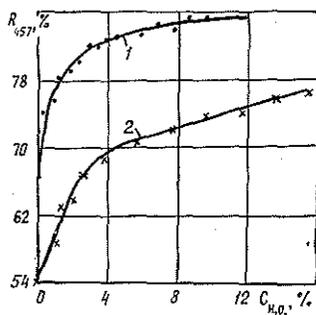
Таблица 2

## Относительная интенсивность поглощения ХТММ в различных областях спектра

Расход $H_2O_2$ , %	Значения показателя при волновом числе, $cm^{-1}$														
	40 500			36 500			31 000			28 000			21 800		
	$10^2 (k/S)$	$N_1$ , %	$10^2 (k/S)$	$N_1$ , %	$N_x$ , %	$10^2 (k/S)$	$N_1$ , %	$N_x$ , %	$10^2 (k/S)$	$N_1$ , %	$N_x$ , %	$10^2 (k/S)$	$N_1$ , %	$N_x$ , %	$R$ , %
0,0	622	100,0	612	100,0	98,4	360	100,0	57,9	195	100,0	31,4	8,9	100,0	1,4	66,5
0,5	626	100,6	629	102,8	100,4	340	94,0	54,3	160	82,0	25,6	4,8	54,0	0,8	74,0
1,0	606	97,4	606	99,0	100,0	323	90,0	53,8	138	71,0	22,8	3,8	42,7	0,6	76,0
1,5	599	96,3	612	100,0	102,2	320	88,8	53,4	116	59,5	19,4	2,9	32,6	0,5	78,5
2,0	578	92,9	580	94,8	100,3	306	85,0	52,9	112	57,4	19,3	2,6	29,2	0,5	79,5
3,0	569	91,5	576	94,1	101,2	280	77,9	49,2	84	43,2	14,8	2,7	23,6	0,4	82,0
4,0	558	89,7	568	92,8	101,8	277	76,9	49,6	68	34,5	12,2	1,8	20,2	0,3	82,7
6,0	556	89,4	570	93,1	102,5	277	76,9	49,8	60	31,0	10,8	1,7	19,1	0,3	83,0
7,0	542	87,1	556	90,8	102,6	277	76,9	51,1	56	28,9	10,3	1,6	18,0	0,3	83,5
9,0	539	86,6	552	90,2	102,4	264	73,3	49,0	54	27,5	10,0	1,5	16,8	0,3	84,0
10,0	536	86,2	546	89,2	101,9	266	74,0	49,6	52	26,5	9,7	1,4	15,7	0,3	84,5

Примечание.  $N_1 = \left[ \frac{(k/S)_x^{y_1}}{(k/S)_0^{y_1}} \right] 100\%$ ;  $N_x = \left[ \frac{(k/S)_x^{y_1}}{(k/S)_x^{40500}} \right] 100\%$ .

Рис. 3. Зависимость белизны ХТММ (1) и ТММ (2) от расхода  $C_{H_2O_2}$



Резкое уменьшение поглощения в области  $27\,000 \dots 29\,000 \text{ см}^{-1}$  выявлено на втором участке (расход  $H_2O_2$   $2,0 \dots 4,5 \%$ ): в  $2,5\text{--}3,0$  раза больше, чем в области  $21\,800 \text{ см}^{-1}$ . На третьем участке тангенсы углов наклона зависимостей снижения относительного поглощения от расхода  $H_2O_2$  в этих спектральных областях совпадают.

Анализ изменения спектрального состава в видимой области показывает, что характерный максимум в спектрах  $\Delta R - \nu$  на концентрационном участке не проявляется, т. е. в этом диапазоне расходов  $H_2O_2$  прирост белизны ТММ и ХТММ в основном обусловлен снижением содержания хромофорных группировок, поглощающих в области  $27\,000 \dots 29\,500 \text{ см}^{-1}$ .

Как показали проведенные исследования, существенных различий в изменении спектрального состава ТММ и ХТММ при отбелке пероксидом водорода не наблюдается. Можно отметить только, что при отбелке ТММ в области  $27\,000 \dots 29\,500 \text{ см}^{-1}$  проявляются два экстремума (при  $27\,500$  и  $29\,500 \text{ см}^{-1}$ ), а для ХТММ явно выражен максимум в области  $28\,000 \text{ см}^{-1}$ . В количественном отношении эти различия более существенны. При отбелке ХТММ в области  $40\,500 \text{ см}^{-1}$  поглощение снижается на  $10 \dots 14 \%$ , а для ТММ в области  $41\,500 \text{ см}^{-1}$  — на  $20 \dots 25 \%$ .

Небеленая ХТММ характеризуется более низким (в  $1,5\text{--}2,0$  раза) содержанием структур лигнина, поглощающих в области  $32\,000 \dots 20\,000 \text{ см}^{-1}$ , что обуславливает более легкую белимость по сравнению с ТММ. Сопоставление эффективности отбелки ТММ и ХТММ (табл. 1, 2) показывает, что при расходе  $H_2O_2$ , равном  $1 \%$ , белизна ХТММ увеличивается на  $9,5$  ед. ISO, в то время как для ТММ — на  $5$  ед. ISO. Это вызвано меньшим содержанием хромофоров, поглощающих в видимой части спектра. Однако с увеличением расхода  $H_2O_2$  разница в эффективности отбелки нивелируется, т. к. прирост белизны определяется поглощением структурных фрагментов лигнина в области  $27\,000 \dots 29\,000 \text{ см}^{-1}$ , коэффициенты молярного поглощения которых в видимой части спектра существенно ниже, чем хромофорных группировок в области  $19\,000 \dots 23\,000 \text{ см}^{-1}$ . Это подтверждается тем, что разница в изменениях относительного поглощения  $\Delta k/S$  в областях  $27\,000 \dots 29\,500 \text{ см}^{-1}$  и  $21\,800 \text{ см}^{-1}$  при расходе  $H_2O_2$  от  $1$  до  $10 \%$  для ХТММ и от  $2$  до  $10 \%$  для ТММ одинакова.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены основные закономерности качественных и количественных изменений спектрального состава ТММ и ХТММ в зависимости от расхода  $H_2O_2$  на отбелку. Показано, что при высоких расходах  $H_2O_2$  (более  $3 \dots 4 \%$ ) отбелка этих полуфабрикатов сопровождается делигнификацией. Установлен вклад основных хромофорных группировок, поглощающих в

областях  $27\,000 \dots 29\,000 \text{ см}^{-1}$  и  $19\,000 \dots 22\,000 \text{ см}^{-1}$ , в прирост белизны ТММ и ХТММ. Предложен относительный метод количественного определения содержания лигнина в лигноцеллюлозных материалах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Исследование влияния перекиси водорода на изменение хромофорного состава ТММ / Т. И. Жмурко, А. Н. Заказов, Ф. М. Гизетдинов, В. А. Бабкин // Тез. докл. Междунар. конф. «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины». — Архангельск, 1992. — С. 123—124. [2]. Исследование хромофорного состава древесных масс из различных пород древесины / Т. И. Жмурко, А. Н. Заказов, В. В. Тыкманов, Ф. М. Гизетдинов // Тез. докл. VI Междунар. школы-семинара «Исследование в области химии древесины». — Рига, 1991. — С. 16. [3]. Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена, К. Х. Людвиг; Пер. с англ. А. В. Оболенской. — М.: Лесн. пром-сть, 1975. — 632 с. [4]. Спектрофотометрическое исследование реверсии белизны термомеханической массы под воздействием УФ-облучения / О. А. Кучинская, С. С. Пузырев, Ю. И. Дьяченко, Т. А. Туманова // Лесн. журн. — 1990. — № 4. — С. 92—96. — (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Чудак в М. И. Хромофоры компонентов древесины // Химия древесины. — 1978. — № 2. — С. 3—16. [6]. Hon H.-S., Glasser W. On possible chromophoric structures in wood and pulps. A survey of the present state of knowledge // Polym. Plast. technol. Eng. — 1979. — Vol. 12(2). — P. 159—179. [7]. Norrstrom H. Light absorbing properties of pulp and pulp components // Svensk. papperstidn. — 1969. — Vol. 72 a, N 2. — P. 32—38. [8]. Polchijn I., Rapson W H. Spectrophotometric study of wood chromophores in situ. I. The method of differential (k/S) curves related to bleaching // TAPPI. — 1969. — Vol. 52, N 10. — P. 1960—1965.

Поступила 22 февраля 1993 г.

УДК 676.1.017.4

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БУМАЖНОЙ МАССЫ С УЧЕТОМ ТИКСОТРОПНО-РЕОПЕКТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

О. А. ГЕРЕНТЬЕВ, Э. А. СМИРНОВА, В. С. КУРОВ,  
В. А. СМИРНОВ

С.-Петербургский технологический институт ЦБП

Высокое качество бумажного полотна в значительной степени зависит от гидродинамических процессов в массоподводящих системах бумагоделательных машин, в частности, от стабильности условий напуска бумажной массы на сеточный стол и равномерного распределения волокон в формируемом листе.

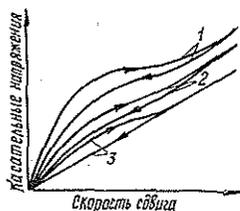
Равномерное распределение волокон обеспечивается напуском бумажной массы в диспергированном режиме. В высокоскоростном потоке для обеспечения хорошего диспергирования необходимо генерировать силы, способные преодолевать нормальное напряжение. Источником таких сил является прежде всего турбулентность, создаваемая, например, в ступенчатых диффузорах напорного ящика. Прохождение потока через диффузоры сопровождается резким изменением скорости на различных участках диффузорного канала и ориентацией волокон вдоль оси. Фактически турбулентность является пульсационным движением, причем пульсации скорости сопровождаются пульсациями давления. Поэтому полный спектр пульсаций давления бумажной массы в щели напорного ящика характеризует два процесса, сопровождающих напуск. Низкочастотные пульсации (до 40 Гц) приводят к нестабильному напуску и колебаниям массы  $1 \text{ м}^2$  бумаги в машинном направлении, высокочастотные (турбулентные) обеспечивают диспергирование бумажной массы. Для устранения ориентированности волокон и демпфирования пульсаций давления в напорном ящике служит уравнивательная камера,

в которой происходит резкое снижение скорости после ступенчатых диффузоров, приводящее к дезориентации волокон. Таким образом, прохождение бумажной массы через напорный ящик постоянно сопровождается возрастанием или снижением скорости на разных участках. Все эти процессы в конечном счете и определяют качество вырабатываемой бумаги.

Поэтому целесообразно иметь возможность определять реологические параметры бумажной массы в условиях увеличения и уменьшения скорости сдвига, а также выявлять влияние остаточной ориентации волокон, т. е. всесторонне исследовать тиксотропно-реопектические свойства волокнистых масс. С этой целью были выполнены по новой методике исследования тиксотропно-реопектических свойств волокнистых суспензий беленой и небеленой сульфатной целлюлозы и макулатуры. Использовали крупногабаритный ротационный вискозиметр с шероховатыми цилиндрическими измерительными поверхностями [1], обеспечивающий практически однородное поле скоростей и напряжений сдвига в зазоре.

Примененная комплексная методика, в отличие от существующих [2], заключается в выполнении трехкратных измерений реологических характеристик в условиях повышения и понижения скоростей сдвига. Скорости сдвига в зазоре вискозиметра повышали до максимальных, затем снижали (рис. 1, кривая 1), после остановки на 1 мин снова снимали реологическую характеристику в таком же режиме (рис. 1, кривая 2) и т. д.

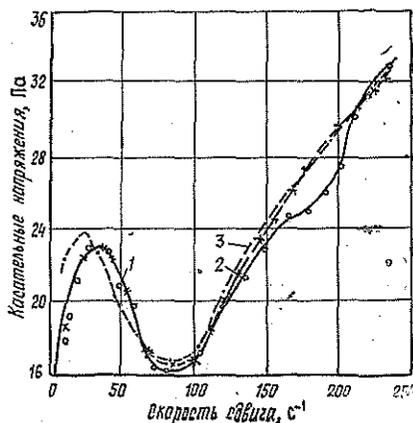
Рис. 1. Схема проведения экспериментов



В результате экспериментальных исследований установлено, что на тиксотропно-реопектические свойства бумажной массы в значительной степени влияют концентрация и вид волокнистого полуфабриката.

Особый интерес представляют реологические характеристики волокнистой суспензии беленой сульфатной целлюлозы степенью помола 38 °ШР и концентрацией 15,4 г/л (рис. 2).

Рис. 2. Реологические характеристики суспензии беленой сульфатной целлюлозы: 1 — режим возрастания скорости (о — опытные точки); 2 — режим снижения скорости (х — опытные точки); 3 — расчетная кривая



Характерной особенностью этой суспензии является вторичное структурообразование, проявляющееся на реологической кривой после достижения критического градиента сдвига  $\dot{\gamma} = 210 \text{ с}^{-1}$  в виде нелинейного возрастания касательных напряжений  $\tau$ , т. е. отклонения реологической характеристики от прямой линии (рис. 2, кривая 1).

Вероятно, в данном диапазоне скоростей сдвига происходит взаимодействие различных структурных составляющих суспензии (волокон, флокулы), что приводит к возникновению более крупных агрегатов и выражается в появлении вторичного максимума на реологической характеристике. Образование вторичной структуры наблюдается в течение 42...50 с. Это соответствует времени релаксации, полученному из релаксационных характеристик [2], которые отражают глубокую перестройку структуры.

Реологическая характеристика в режиме снижения скорости сдвига (рис. 2, кривая 2) располагается выше первоначальной кривой 1, при этом наблюдается плавное снижение касательных напряжений.

Именно такая картина, очевидно, наблюдается в каналах с переменным сечением напорных ящиков бумагоделательных машин (например в диспергаторах). Бумажная масса, попадая в канал большего поперечного сечения, резко замедляет течение, что способствует выравниванию внутренней структуры суспензии. Так как это явление характерно для высоких скоростей сдвига, можно сделать заключение, что в волокнистой суспензии концентрацией 15,4 г/л при снижении скорости протекают быстрые релаксационные процессы, способствующие образованию новой более однородной структуры.

Оценка величины времени релаксации выполнена с помощью релаксационных спектров, реологической модели с вторичным структурообразованием и соответствующего ей реологического уравнения.

Согласно этой модели, при условии, что в точке минимума первичная структура с параметрами  $A_1, A_2, A_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  заменяется вторичной с параметрами  $A'_1, A'_2, A'_3, \alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3$ , для реологической характеристики беленой сульфатной целлюлозы концентрацией 15,4 г/л получено

$$\begin{aligned} \tau = & \left| A_1 e^{-\alpha_1 \dot{\gamma}} + A_2 e^{-\alpha_2 \dot{\gamma}} + A_3 e^{-\alpha_3 \dot{\gamma}} + \mu \dot{\gamma} \right|_{\dot{\gamma} = 0}^{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\min}} + \\ & + \left| A'_1 e^{-\alpha'_1 \dot{\gamma}'} + A'_2 e^{-\alpha'_2 \dot{\gamma}'} + A'_3 e^{-\alpha'_3 \dot{\gamma}'} \right|_{\dot{\gamma}' = 0}^{\dot{\gamma}' = \infty} + \\ & + \left| \mu (\dot{\gamma} + \dot{\gamma}') \right|_{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\min}, \dot{\gamma}' = 0}^{\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\min}, \dot{\gamma}' = \infty} \end{aligned} \quad (1)$$

В уравнении (1) первое слагаемое — часть реологического уравнения, которая описывает экспериментальную характеристику в диапазоне скоростей сдвига до точки минимума ( $\mu$  — коэффициент динамической вязкости диспергированного режима течения). Второе слагаемое — часть реологического уравнения, которая характеризует явление вторичного образования структуры после точки минимума в диапазоне скоростей сдвига  $\dot{\gamma}' = 0, \dot{\gamma}' = \infty, 0 \leq \dot{\gamma}' \leq \infty$ . Третье слагаемое — часть реологического уравнения, определяющая изменение вязкостных свойств диспергированной суспензии в диапазоне скоростей сдвига  $\dot{\gamma}' = 0, \dot{\gamma}' = \infty$  при условии, что координаты начальной точки  $\dot{\gamma}_0 = \dot{\gamma}_{\min}$ .

В соответствии с [2] коэффициенты реологического уравнения  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3$  являются временами релаксации структурных составляющих суспензии: пристенного слоя, стержня, флокул, волокон.

Для указанной реологической характеристики определена аналитическая кривая  $\tau$ , полученная по уравнению (1), для которого при  $\mu = 0,1388 \text{ Па} \cdot \text{с}$  найдены следующие числовые значения коэффициентов:

$$\begin{aligned} \tau = & \left| 80 e^{-0,03\dot{\gamma}} - 45 e^{-0,045\dot{\gamma}} - 20 e^{-0,075\dot{\gamma}} + 0,1388\dot{\gamma} \right|_{\substack{\dot{\gamma} = 100 \\ \dot{\gamma} = 0}} + \\ & + \left| 17 e^{-0,022\dot{\gamma}'} - 10 e^{-0,04\dot{\gamma}'} - 7 e^{-0,05\dot{\gamma}'} \right|_{\substack{\dot{\gamma}' = 160 \\ \dot{\gamma}' = 0}} + 0,1388 \times \\ & \times (\dot{\gamma} + \dot{\gamma}') \Big|_{\substack{\dot{\gamma}' = 160, \dot{\gamma} = 100 \\ \dot{\gamma}' = 0, \dot{\gamma} = 100}} \end{aligned} \quad (2)$$

В данной модели принято предположение, что после точки минимума образуется вторичная структура, которая содержит составляющие меньшего масштаба с меньшим временем релаксации. Поэтому показатели степени второй части реологического уравнения (0,022... 0,050) ниже показателей первой части (0,030... 0,075). Эти величины в первом приближении соответствуют диапазону значений времени релаксации, определенному из релаксационного спектра. Например, при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 200 \text{ с}^{-1}$  время релаксации в узлах структурных единиц течения ( $\Theta = 1/\dot{\gamma}$ ) равно 0,005 с.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 1346976 СССР, МКИ<sup>4</sup> G 01 N 11/14. Вискозиметр / О. А. Терентьев, Э. А. Смирнова, В. Н. Гончаров, Э. М. Баранек (СССР).— № 3953240/24—25; Заявлено 02.08.85; Опубл. 29.10.87, Бюл. № 39 // Открытия. Изобретения.— 1987.— № 39.— С. 190. [2]. Терентьев О. А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве.— М.: Лесн. пром-сть, 1980.— 248 с.

Поступила 2 марта 1993 г.

УДК 676.1.017.6

### ВНУТРЕННЕЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В НАПОЛНЕННЫХ КАОЛИНОМ ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЯХ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДЫ

О. А. ТЕРЕНТЬЕВ, С. Г. ВАСИЛЬЕВА, Ю. А. ТОТУХОВ,  
Э. А. СМИРНОВА

С.-Петербургский технологический институт ЦБП

В настоящее время наиболее перспективным направлением в целлюлозно-бумажном производстве является формирование бумаги из бумажных масс повышенной и высокой концентрации. Использование таких концентраций позволяет решать актуальные для ЦБП задачи, связанные с экономией воды и охраной окружающей среды.

Объем имеющихся научных исследований по реологии и гидродинамике волокнистых суспензий повышенной и высокой концентраций весьма ограничен.

Цель данной работы — изучить влияние добавок каолина как типичного наполнителя бумажных композиций на структурообразование волокнистых суспензий.

Исследовалась волокнистая суспензия сульфитной беленой целлюлозы (СФИБ) с концентрацией по волокну 2 % и степенью помола

36 °ШР. Вид целлюлозы, степень помола и концентрация по волокну при проведении экспериментов оставались постоянными. Массовая концентрация каолина в суспензии изменялась от 0 до 20 %. Эксперименты проводили на ротационном вискозиметре РВ-1, оснащенный автоматизированной системой научных исследований.

Анализ графиков, представленных на рис. 1, показал, что вид реологических характеристик зависит от массовой доли каолина в суспензии.

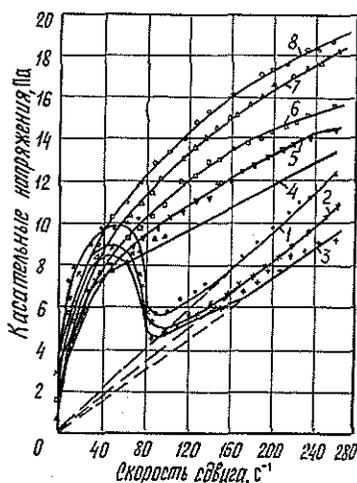


Рис. 1. Реологические характеристики наполненных волокнистых суспензий СФИБ целлюлозы с различной массовой долей каолина: 1—0,0; 2—2,5; 3—5,0; 4—7,5; 5—8,5; 6—10,0; 7—15,0; 8—20,0 %

Если кривые 2 и 3, характеризующие течение волокнистых суспензий с концентрацией каолина 2,5 и 5,0 %, соответствуют реологической характеристике суспензии без каолина (кривая 1), т. е. аналогичны ненаполненным волокнистым суспензиям концентрацией до 1,5 %, то течение суспензий с концентрацией каолина 7,5...20,0 % имеет совершенно другой характер, близкий к неньютоновским вязкопластичным жидкостям.

Количественное сопоставление реологических характеристик показало, что наиболее прочной структурой обладает суспензия с 20 %-м содержанием каолина (кривая 8), а наименьшее — с 5 %-м (кривая 3). Причем прочность структуры возрастает неоднозначно с увеличением концентрации каолина в суспензии.

Для определения влияния содержания каолина на прочность волокнистой структуры получена зависимость критического напряжения сдвига  $\tau_{кр}$  от концентрации каолина  $C_k$ . В качестве  $\tau_{кр}$  взято напряже-

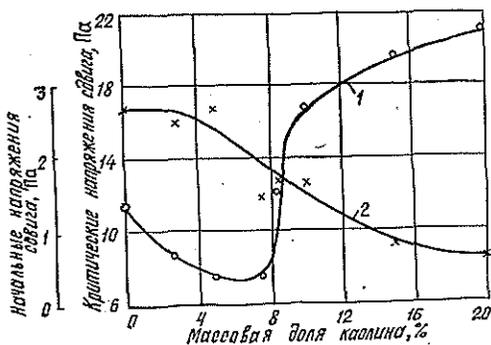


Рис. 2. Зависимость критического (1) и начального (2) напряжений сдвига от массовой доли каолина в суспензии

ние, при котором начинается линейный характер течения волокнистых суспензий.

На рис. 2 (кривая 1) представлена зависимость  $\tau_{cr}$  от  $C_k$ . Ее аппроксимация полиномом 4-й степени при коэффициенте погрешности интерполяции, равном  $4,94951 \cdot 10^{-2}$ , позволила определить концентрацию каолина, при которой происходит изменение качественного вида реологической характеристики, а именно  $C_k = 7,2 \%$ . Этому значению соответствует  $\tau_{cr} = 7,5$  Па.

Кривая 2 характеризует зависимость начального напряжения сдвига  $\tau_0$  от  $C_k$ . При  $C_k = 0 \dots 5 \%$   $\tau_0$  практически постоянно, дальнейшее увеличение  $C_k$  приводит к падению  $\tau_0$ . Такой вид зависимости  $\tau_0$  от  $C_k$  обуславливается, по-видимому, тем, что влияние волокон в суспензии неоднозначно.

Если на начальном участке кривой (до 5 % каолина) определяющим является взаимодействие между волокнами, а каолин слабо влияет на структуру в момент ее страгивания, то падение  $\tau_0$  на последующем участке кривой (свыше 5 %) свидетельствует о том, что увеличение количественного содержания каолина приводит к обволакиванию волокон каолином и снижению коэффициента трения между ними, а также сцепления структуры со стенками вискозиметра. Таким образом, величина напряжения сдвига, необходимая для начала движения наполненной волокнистой суспензии, может в данном случае выступать не только как показатель прочности первоначальной структуры, но и как показатель взаимодействия фаз в суспензии.

Итак, полученные реологические характеристики суспензии с пониженным содержанием воды (концентрация по волокну 2 %) и различным содержанием каолина убедительно доказывают влияние каолина на характер течения наполненных волокнистых суспензий. При концентрации каолина 5,0...7,5 % структура обладает наименьшей прочностью, а это значит, что для диспергирования ее (например, в массоподводящем и напускном оборудовании) требуется минимум энергетических затрат.

Поступила 2 апреля 1993 г.

УДК 543.42 : 661.728

## ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАК СРЕДСТВО ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СУСПЕНЗИЙ

*Б. Н. ФИЛАТОВ, И. Н. ПАВЛОВА, Ю. В. ХРАМОВ, О. В. ЦВЕТКОВ,  
С. В. АЛЕЙНИК, В. Ф. ПРЕМИНИН, А. А. ВДОВИН*

С.-Петербургская лесотехническая академия  
НИИЦмаш

Перспективы развития целлюлозно-бумажной промышленности в значительной степени связаны с повышением концентрации обрабатываемой волокнистой суспензии на всех стадиях технологического процесса производства целлюлозы и бумаги. Некоторые процессы (гидротранспорт, промывка и отбелка целлюлозы) уже осуществляются при средней (8...15 %) и более высокой концентрации, другие (сортирование, очистка, перемешивание) внедряются в производство. Такая технология позволяет добиться резкого сокращения размеров оборудования и производственных площадей, в значительной степени уменьшить объем сточных вод и затраты электроэнергии.

Для развития и внедрения технологии высоких концентраций, расчета и конструирования оборудования необходимы данные об особенностях поведения высококонцентрированных волокнистых суспензий при гидромеханической, тепловой или химической обработке, а также средства и методы контроля параметров процесса и самой продукции.

Для получения характеристик волокнистых суспензий (скорость потока, концентрация массы, белизна) на предприятиях ЦБП используют низкоинерционные и высокочувствительные оптические датчики. Однако обработка данных вызывает затруднения, обусловленные сложностью поведения целлюлозных суспензий. В связи с этим исследования по разработке методов анализа подобного рода информации являются актуальными и представляют практический интерес.

В данной работе предпринята попытка использовать оптический метод для исследования гидродинамического поведения волокнистых суспензий средней концентрации и измерения скорости их движения. Выбор метода, с одной стороны, обусловлен трудностью измерения скорости движения таких суспензий традиционными методами и приборами, с другой — присущими ему достоинствами (высокая чувствительность и точность, бесконтактность, малая инерционность, возможность быстрого анализа и обработки полученных данных на ЭВМ).

Экспериментальные исследования выполнены на трубном стенде опытно-экспериментальной базы НИИЦмаш (г. Кондопога), принципиальная схема которого представлена на рис. 1. Работа на стенде осуществляется по замкнутой схеме. Из бассейна 5 целлюлозная суспензия центробежным насосом 6, снабженным системой удаления воздуха, прокачивается через измерительный трубопровод 2 и снова попадает в бассейн. На трубопроводе установлены манометры с чувствительными датчиками, измеряющие потери давления в различных его точках: на прямом участке, в колене и диффузорах [10, 12]. Оптический датчик 3 находится на прямом участке трубопровода.

Исследовали суспензию сульфитной небеленой целлюлозы массовой концентрацией 10...12%. Скорость движения суспензии по трубопроводу диаметром 150 мм регулировали путем изменения частоты вращения рабочего колеса насоса. Расход и, соответственно, скорость движения рассчитывали, зная частоту вращения рабочего колеса. В качестве дополнительного контрольного метода использовали обычный объемно-весовой с измерением расхода массы за единицу времени. Концентрацию массы изменяли, разбавляя ее в бассейне.

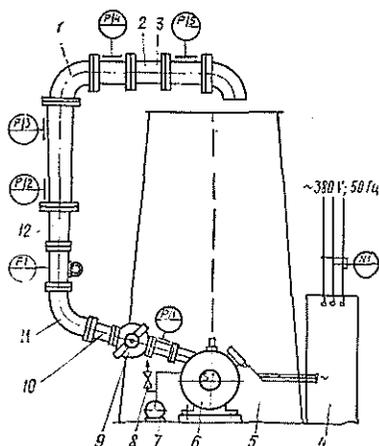


Рис. 1. Схема экспериментального стенда: 1 — отвод под углом 90°; 2 — измерительный трубопровод; 3 — оптический датчик; 4 — электропривод регулируемый; 5 — бассейн; 6 — насос; 7 — вакуум-насос; 8 — регулятор вакуума; 9 — клапан шаровой; 10, 12 — диффузоры; 11 — отвод

Информацию с оптического датчика собирали с помощью блока сбора параметрической информации, который входит в многоканальную систему сбора и регистрации параметрической информации. Блок включает следующие основные модули: входной усилитель, аналого-цифровой преобразователь, преобразователь кода и кассетный накопитель. Погрешность преобразования  $\pm 5\%$ . Скорость записи 128 слов в секунду.

Параллельно аналоговую информацию с оптического датчика записывали на запоминающее устройство — магнитограф Н067. Данные оцифровывали с частотой 128 Гц при помощи модуля ввода аналоговых сигналов З2АДИО-30 и обрабатывали на ЭВМ IBM PC AT 386.

Необходимо отметить, что в данном случае, изучая течение концентрированных волокнистых суспензий, мы не рассматривали и не оперировали такими традиционными для гидродинамики понятиями, как режим движения, профиль скорости, толщина пристенного слоя, вязкость и т. д., а использовали в качестве основной информации спектральные характеристики, снятые при различных скоростях движения  $W$  и концентрациях  $C$  суспензии. Для полученных экспериментальных дан-

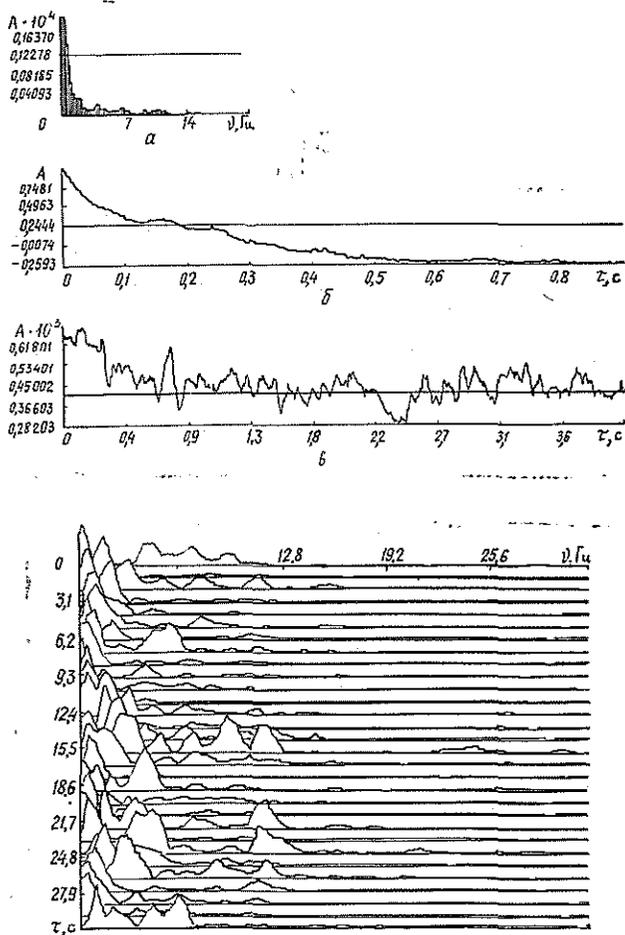


Рис. 2. Накопленный энергетический спектр (а), автокорреляционная функция (б), сигнал процесса (в) и динамический спектр (г) при движении целлюлозной суспензии

ных проводили расчет энергетического спектра (ЭС), автокорреляционной функции (КФ) и последовательности мгновенных спектров — динамического спектра (ДС).

Энергетический спектр (спектральную плотность мощности) вычисляли по 512 отсчетам при весовом окне Хемминга с 50 %-м перекрытием и 10 накоплениях [1—3]. Частотное разрешение составляло 0,45 Гц. Расчеты КФ производили аналогично, но при этом брали непрерывающиеся участки и не использовали весовое окно. Алгоритм построения ДС включает разбивку исследуемого процесса на элементарные участки, спектры которых изображаются на графике один под другим с небольшим смещением, создавая как бы дополнительную развертку по времени.

В качестве иллюстрации на рис. 2 приведены ЭС, КФ, сигнал процесса и ДС, полученные при течении суспензии концентрацией 12,0 % со скоростью 2,86 м/с ( $A$  — амплитуда,  $\tau$  — время,  $\nu$  — частота).

Качественная оценка полученных спектров позволяет сделать следующие выводы:

все процессы представляют собой шумовые низкочастотные колебания без резко выделяющихся гармонических составляющих, мощность которых падает с увеличением частоты;

спектр процесса смещается в низкочастотную область при увеличении скорости движения суспензии, что свидетельствует о появлении мощных низкочастотных флуктуаций; высокочастотные составляющие спектра с возрастанием скорости уменьшаются.

Последнее обстоятельство дало нам возможность перейти к количественной оценке результатов. С помощью коэффициента мощности спектральных составляющих  $R$ , определяемого отношением мощностей низко- и высокочастотных спектральных составляющих, найдена расчетная зависимость между  $R$  и  $W$ . С увеличением  $W$  коэффициент  $R$  возрастает.

В качестве примера в табл. 1 представлены экспериментальные данные (скорость движения суспензии  $W$ , расход  $Q$  и коэффициент мощности  $R$ ) для целлюлозной суспензии с концентрацией 12,0 %.

Для определения вида зависимости  $R$  от  $W$  проведена обработка полученных результатов методом наименьших квадратов. Конкретный вид математической зависимости (линейная, экспоненциальная и т. д.) выбирали по статистическим характеристикам (наименьшая суммарная среднеквадратичная ошибка  $S$ , максимальный коэффициент корреляции  $K$ ).

Обработка опытных данных показала, что зависимость между коэффициентом мощности спектральных составляющих и скоростью движения суспензии лучше всего аппроксимируется функцией

Таблица 1

Коэффициенты мощности спектральных составляющих при различных скоростях целлюлозной суспензии

$W$ , м/с	$Q$ , м <sup>3</sup> /ч	$R$	$W$ , м/с	$Q$ , м <sup>3</sup> /ч	$R$
0,485	30,9	2,49	2,860	182,0	7,52
		2,28			11,99
0,695	44,3	3,51	3,620	230,0	10,10
		4,87			13,75
1,400	89,2	5,59	4,380	278,6	10,04
		8,13			16,11
2,120	135,0	8,67	4,600	293,1	9,39
		10,17			

$$W = aR^b.$$

Коэффициенты  $a$  и  $b$  в этом уравнении определяются концентрацией суспензии. В табл. 2 приведены значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $K$ , а также стандартной ошибки  $S$  для суспензий различной концентрации.

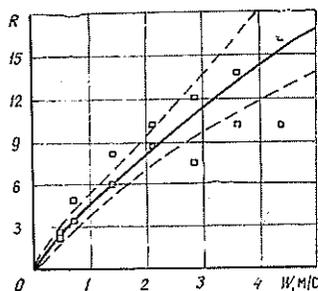
Таблица 2  
Расчетные коэффициенты  
и статистические характеристики

$C, \%$	$a$	$b$	$K$	$S$
10,4	exp (-1,40)	0,96	0,91	0,34
11,5	exp (-1,36)	0,97	0,92	0,32
12,0	exp (-1,87)	1,23	0,93	0,29

Из табл. 2 видно, что коэффициент корреляции по абсолютной величине достаточно высок (0,91... 0,93). Можно также отметить, что наблюдается определенная зависимость коэффициентов  $a$  и  $b$  от концентрации суспензии. Однако небольшие пределы изменения  $C$  не позволяют выявить эту зависимость.

Для иллюстрации зависимости  $R$  от  $W$  на рис. 3 приведены экспериментальные данные и рассчитанная по уравнению кривая.

Рис. 3. Зависимость коэффициента мощности спектральных составляющих от скорости целлюлозной суспензии (сплошная линия — расчетная кривая; штриховые — 90 %-е доверительные границы расчетной кривой)



По результатам исследований можно сделать вывод о возможности использования предложенного метода измерения и расчета скорости движения концентрированных волокнистых суспензий в трубопроводах и каналах различного сечения. При наличии ЭВМ обработка опытных данных и получение значений скорости движения не представляют трудности. Для обобщения результатов необходимо проведение дополнительных исследований в более широких диапазонах значений концентраций и скоростей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Ваттс Д. Д. Спектральный анализ и его приложения.— М.: Мир, 1971.— 584 с. [2]. Марпл С. Л. Цифровой спектральный анализ и его приложения.— М.: Мир, 1990.— 582 с. [3]. Свешников А. А. Прикладные методы теории случайных функций.— М.: Наука, 1968.— 463 с.

Поступила 22 февраля 1993 г.

УДК 676.017

## СВЯЗЬ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ (ПО КЛАРКУ) НЕРАЗМОЛОТОЙ СУЛЬФАТНОЙ НЕБЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЕФОРМАТИВНОСТИ И ПРОЧНОСТИ

В. И. КОМАРОВ, Я. В. КАЗАКОВ

Архангельский лесотехнический институт

Важной задачей для прогнозирования физико-механических свойств целлюлозных материалов является установление связи фундаментальных свойств целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности, которые относятся к главным потребительским свойствам целлюлозно-бумажных материалов. В настоящее время при оценке качества технической целлюлозы определяют, как правило, характеристики прочности, однако характеристики деформативности, отражающие поведение материала при нагрузках меньших, чем разрушение, часто бывают более информативными. В монографии [3] указывается, что свойства целлюлозного волокна, названные Кларком фундаментальными, позволяют прогнозировать общепринятые характеристики прочности бумаги. Перед нами стояла задача исследовать влияние фундаментальных свойств целлюлозы на характеристики деформативности и прочности, получаемые при приложении к образцу различных видов механической нагрузки, и сравнить тесноту корреляции фундаментальных свойств с характеристиками деформативности и прочности.

Для проведения эксперимента в лабораторных условиях получены образцы хвойной сульфатной небеленой целлюлозы со степенью делигнификации 23...58 ед. Каппа. Различная степень делигнификации достигалась за счет изменения расхода активной щелочи на варку от 16 до 25 % и регулирования продолжительности стоянки на конечной температуре 170 °С в пределах от 40 до 95 мин при одинаковом режиме подъема температуры. Для всех образцов определены фундаментальные (по Кларку), деформационные и прочностные характеристики. На первой стадии эксперимента для исключения влияния процесса размола испытывали отливки из неразмоленной целлюлозы. Поверхностная плотность отливок составляла 75 г/м<sup>2</sup>. Данные эксперимента приведены в табл. 1.

Фундаментальные свойства целлюлозы, кроме характеристики адгезии, определяли по методикам, описанным в монографии [3]. Средняя длина волокна  $l_{\text{ср}}$  изменялась в пределах 1,28...2,38 мм, грубость  $G$  волокна (масса единицы длины волокна, характеризующая тонкость и гибкость целлюлозных волокон) — от 21 до 46 дГр. Пухлость  $V$  (величина, обратная объемной массе, дающая хорошее представление о способности волокон к уплотнению во влажном состоянии) в данном эксперименте варьировалась от 1,53 до 2,25 см<sup>3</sup>/г, межволоконные силы связи  $F_{\text{св}}$  по Иванову [2], характеризующие когезионную способность, составляли от 0,22 до 0,64 МПа. Собственную прочность волокна оценивали по нулевой разрывной длине  $L_{0\text{в}}^*$

Для получения прочностных характеристик у лабораторных образцов определяли сопротивление разрыву  $P$ , разрывную длину  $L$ , сопро-

\*  $L_0$  определена при испытании на приборе ZM-10 с получением зависимости  $P-\Delta l$  без применения специальных зажимов.

Таблица 1

Физико-механические свойства сульфатной небеленой целлюлозы

Показатели свойств	Значения показателей при степени делигнификации, ед. Каппа											Среднее значение показателя	Среднее квадратичное отклонение	Кoeffициент вариации, %				
	22,9	25,3	27,4	28,0	34,2	38,8	39,1	42,3	44,2	45,0	48,0				51,7	51,8	53,5	58,0
<b>Фундаментальные:</b>																		
$l_{ср}$ , мм	1,86	2,08	2,07	2,06	1,30	1,40	1,22	1,38	1,28	1,36	1,47	2,38	2,36	2,32	1,96	0,43	24,7	
$F_{св}$ , МПа	0,64	0,57	0,61	0,49	0,22	0,25	0,25	0,28	0,25	0,22	0,26	0,52	0,46	0,53	0,59	0,16	39,0	
$l$ , д/р	28,4	25,3	34,2	21,6	38,0	30,7	36,0	31,2	31,3	28,0	38,0	40,0	46,3	30,0	20,3	6,8	21,6	
$V$ , см <sup>3</sup> /г	1,56	1,53	1,54	1,54	2,10	2,17	2,25	1,97	2,03	2,22	1,97	1,56	1,67	1,61	1,73	0,28	15,2	
$L_0$ , м	3000	3320	3400	3270	1220	1120	1150	1110	1240	1060	1260	3260	3240	3170	2640	1046	47,0	
<b>Прочностные:</b>																		
$P$ , Н	76,9	88,8	86,1	64,0	46,3	42,2	43,7	54,5	62,9	42,2	51,2	60,6	82,5	96,3	73,3	20,1	29,6	
$L$ , м	6350	7200	7100	7000	3650	3300	3200	4300	4900	3300	4050	7550	6700	7550	5900	1700	31,0	
$\sigma_p$ , МПа	41,9	47,6	48,2	45,2	18,0	16,1	15,7	22,3	26,3	13,2	21,9	48,8	42,1	48,7	36,4	14,0	42,7	
$A_p$ , мДж	68,8	104,3	80,7	81,6	40,5	32,8	32,3	46,2	57,2	21,9	41,5	97,5	70,1	110,4	80,5	28,0	43,0	
$D$ , кПа	296	336	419	388	186	153	156	233	277	141	236	377	341	366	238	93	34,0	
$R$ , мН	157	167	176	165	165	142	139	141	138	149	181	150	184	181	124	17	11,0	
<b>Деформационные:</b>																		
$E_1$ , МПа	4550	4640	4850	5500	2180	2190	2540	2490	2950	2240	3310	5000	5080	4360	4150	1205	32,0	
$E_2$ , МПа	1110	1380	1810	1070	390	670	810	820	810	664	520	1226	1410	1260	790	403	42,0	
$\epsilon_p$ , %	1,42	1,84	1,54	1,52	1,40	1,30	1,20	1,40	1,50	1,00	1,90	1,71	1,38	1,90	1,66	0,24	16,2	
$EI$ , мН · см <sup>2</sup>	108	114	132	142	109	95	96	111	104	95	109	124	144	148	124	18	15,0	
$E_{наг}$ , МПа	4430	4445	5500	5290	1910	1565	1560	2200	2250	1320	2280	4720	4810	4560	3900	1528	45,0	
$G_0$ , МПа	745	777	792	775	471	477	417	552	519	426	518	734	519	697	653	145	23,0	

тивление продавливанию  $\Pi$  и раздиранию  $R$  по стандартным методикам, разрушающее напряжение  $\sigma_p$ , работу разрушения  $A_p$  — по методикам, описанным в работе [6]. Характеристики деформативности получены при приложении растягивающей (модули упругости  $E_1$  и  $E_2$ , деформация разрушения  $\varepsilon_p$ ), изгибающей (жесткость при изгибе  $EI$ , модуль упругости при изгибе  $E_{изг}$ ) и сдвиговой (динамический модуль сдвига  $G_0$ ) нагрузок по методикам [1, 4, 6].

Для выяснения степени варьирования значений величин проведена статистическая обработка результатов эксперимента. Значение коэффициента вариации  $v$  у фундаментальных характеристик изменяется от 15 (пухлость) до 47 % (нулевая разрывная длина). Отсюда следует, что, во-первых, задача получения образцов с различными значениями характеристик фундаментальных свойств успешно реализована, во-вторых, изменение степени делигнификации неравнозначно влияет на изменение фундаментальных свойств. Это подтверждает вывод Кларка [3] о том, что знание величины степени делигнификации, являющейся количественной характеристикой химического состава технической целлюлозы, не характеризует всеобъемлюще состояние поверхности волокна, которое во многом определяет бумагообразующие, а следовательно, и механические свойства целлюлозы.

Вариация характеристик прочности составляет в данном эксперименте от 11 (сопротивление раздиранию) до 43 % (разрушающее напряжение и работа разрушения), а характеристик деформативности — от 15 (жесткость при изгибе) до 45 % (модуль упругости при изгибе). Разные величины варьирования исследуемых характеристик объясняются избирательным влиянием на них фундаментальных свойств целлюлозы, что хорошо иллюстрируют данные табл. 2, в которой представлены коэффициенты парной корреляции  $r$ .

В условиях данного эксперимента при сильном варьировании фундаментальных характеристик отмечены высокие значения коэффициентов парной корреляции для большинства исследуемых характеристик, за исключением грубости. На характеристики прочности, полученные при приложении растягивающей нагрузки ( $P$ ,  $L$  и  $\sigma_p$ ), сильное влияние оказывают средняя длина волокна, адгезия, собственная прочность волокна и пухлость ( $r > 0,93$ ), а на сопротивление продавливанию — пухлость ( $r = -0,92$ ). Показатель сопротивления раздиранию в большей степени зависит от грубости и собственной прочности волокна.

Таблица 2

Корреляция фундаментальных свойств целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности

Характеристика	Фундаментальные свойства				
	$l_{ср}$	$F_{св}$	$v$	$r$	$L_0$
$P$	0,933	0,878	-0,959	-0,010	0,953
$L$	0,938	0,888	-0,970	-0,005	0,963
$\sigma_p$	0,932	0,913	-0,979	-0,012	0,975
$A_p$	0,881	0,844	-0,906	-0,119	0,894
$\Pi$	0,845	0,769	-0,918	0,112	0,887
$R$	0,363	0,180	-0,378	0,455	0,377
$E_1$	0,917	0,861	-0,943	0,047	0,958
$E_2$	0,823	0,765	-0,826	0,168	0,856
$\varepsilon_p$	0,700	0,690	-0,751	-0,205	0,702
$EI$	0,847	0,640	-0,770	0,095	0,794
$E_{изг}$	0,921	0,912	-0,973	-0,002	0,980
$G_0$	0,754	0,758	-0,877	0,077	0,788

Корреляция фундаментальных характеристик с деформационными в целом выражена меньше, чем с прочностными, хотя коэффициенты корреляции имеют достаточно высокие значения. Отметим тесную корреляцию средней длины волокна, адгезии, собственной прочности и пухлости с модулями упругости при растяжении и изгибе.

Одновременное влияние многих фундаментальных характеристик на деформативность и прочность требует разработки интегрального показателя. Очевидно, таким показателем может быть критическая длина волокна, применяющаяся для оценки свойств композитных материалов и учитывающая зависимость свойств материала от геометрических размеров, прочности и адгезии отдельных волокон в совокупности [5]. По вопросу тесноты корреляции характеристик деформативности и прочности существуют различные мнения. В нашем эксперименте у образцов целлюлозы, не подвергавшейся размолу, коэффициенты парной корреляции данных характеристик достаточно высоки (табл. 3).

Таблица 3

Корреляция прочностных свойств целлюлозы  
с характеристиками деформативности

Характеристика	Прочностные свойства					
	$P$	$L$	$\sigma_p$	$A_p$	$\Pi$	$R$
$E_1$	0,925	0,940	0,946	0,842	0,911	0,425
$E_2$	0,859	0,861	0,867	0,761	0,878	0,425
$\epsilon_p$	0,825	0,806	0,799	0,935	0,710	0,015
$EI$	0,823	0,817	0,801	0,760	0,822	0,410
$E_{изг}$	0,951	0,963	0,975	0,872	0,939	0,411
$G_0$	0,785	0,801	0,818	0,723	0,818	0,589

Тесная связь исследуемых характеристик позволяет говорить о возможности прогнозирования величин не только прочностных, но и деформационных характеристик целлюлозного материала с использованием его фундаментальных свойств. Для проверки этой гипотезы по данным эксперимента проведен регрессионный анализ. Аппроксимация экспериментальных данных уравнениями вида

$$Y = b_0 + b_1 l_{cp} + b_2 F_{cb} + b_3 V + b_4 \Gamma + b_5 L_0; \quad (1)$$

$$Y = b_0 l_{cp}^{b_1} F_{cb}^{b_2} V^{b_3} \Gamma^{b_4} L_0^{b_5}; \quad (2)$$

позволяет определить коэффициенты уравнений регрессии.

В монографии [3] приведено уравнение связи для вычисления некоторых прочностных свойств целлюлозы через ее фундаментальные характеристики и отмечено, что для различных типов целлюлозы значения коэффициентов могут существенно отличаться. Коэффициенты уравнений регрессии для сульфатной хвойной небеленой целлюлозы, не подвергавшейся размолу, представлены в табл. 4. Коэффициенты уравнения (2) позволяют оценить вклад каждой из фундаментальных характеристик в показатели деформативности и прочности. При таком подходе можно говорить о значительном влиянии собственной прочности волокна и пухлости на первоначальный модуль упругости, а также средней длины волокна и пухлости на длительный модуль упругости при растяжении. Длина волокна, адгезия и пухлость существенно влияют на величину показателя жесткости при изгибе. Прочность волокна и пухлость важны для модуля сдвига. Высокие значения коэффициента множественной корреляции (у характеристик прочности  $r_M = 0,70 \dots 0,95$ , деформативности  $r_M = 0,55 \dots 0,85$ ) и низкая средняя относительная

Таблица 4

## Коэффициенты уравнений регрессии

Y	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$r_M$	$m, \%$
Уравнение (1)								
P	135,8	15,53	-25,18	-43,36	-0,130	0,0034	0,901	5,0
L	11 470	994,3	-2147	-4161	-6,40	0,420	0,933	4,5
$\sigma_p$	47,71	2,358	-7,06	-30,54	0,026	0,0053	0,953	6,1
A <sub>p</sub>	150,3	39,75	-21,82	-61,69	-0,771	-0,0045	0,750	16,1
П	1121	-75,56	-409,4	-404,2	1,701	0,0652	0,853	6,5
R	304,5	-45,94	-144,0	-61,20	1,172	0,0297	0,349	5,6
E <sub>1</sub>	6345	-271,4	-2542	-2029	7,806	1,061	0,888	7,0
E <sub>2</sub>	796,4	-235,0	-265,6	-313,8	12,75	0,382	0,600	21,5
$\varepsilon_p$	2,794	0,475	-0,125	-0,725	-0,011	-0,0002	0,430	7,6
EI	145,4	34,59	-85,99	-29,45	-0,347	0,0047	0,602	5,9
E <sub>изг</sub>	7016	-627,4	-1315	-2697	9,987	1,181	0,958	4,2
G <sub>0</sub>	2376	-29,37	-47,31	-865,7	3,984	-0,093	0,702	6,1
Уравнение (2)								
P	79,39	0,271	-0,141	-1,733	0,001	0,071	0,940	5,4
L	5784	0,228	-0,145	-1,883	0,016	0,091	0,980	5,0
A <sub>p</sub>	189,6	0,200	-0,039	-2,562	-0,072	0,058	0,780	15,1
R	11,99	-0,250	-0,486	-1,032	0,193	0,286	0,337	5,4
П	266,0	-0,322	-0,532	-3,753	0,261	0,127	0,941	7,8
E <sub>1</sub>	98,91	-0,063	-0,147	-1,043	0,105	0,490	0,930	7,5
E <sub>2</sub>	7003	0,730	0,183	-1,892	0,279	-0,281	0,517	18,2
$\varepsilon_p$	10,21	0,268	-0,011	-0,883	-0,131	-0,149	0,345	8,1
EI	35,03	0,493	-0,300	-0,346	-0,060	0,138	0,543	6,3
G <sub>0</sub>	7187	0,240	0,040	-2,632	0,145	-0,498	0,751	5,8

погрешность аппроксимации  $m$  (различие между экспериментальными и расчетными величинами не превышает 6...8 %) дают основание говорить о существовании множественной связи фундаментальных свойств с характеристиками деформативности и прочности для неразмолотой сульфатной целлюлозы и возможности их прогнозирования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Ерыхов Б. П., Фляте Д. М. Применение метода крутильных колебаний для определения упругих характеристик бумаги // Вопросы долговечности документа.— М.; Л., 1973.— С. 77—81. [2]. Иванов С. Н. Определение межволоконных сил связи в бумаге // Бум. пром-сть.— 1948.— № 3.— С. 6—9. [3]. Кларк Дж. Технология целлюлозы.— М.: Лесн. пром-сть, 1983.— 456 с. [4]. Комаров В. И., Фляте Д. М. Определение жесткости бумаги при изгибе // Целлюлоза, бумага и картон.— 1971.— № 30.— С. 11—13. [5]. Фудзиги Т., Дзако М. Механика разрушения композиционных материалов.— М.: Мир, 1982.— 232 с. [6]. Хабаров Ю. Г., Комаров В. И. Оценка последовательности разрушения целлюлозных волоконистых материалов // Бум. пром-сть.— 1986.— № 6.— С. 16—17.

Поступила 15 марта 1993 г.

УДК 547.458.81 : 518.7

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАННЕЙ И ПОЗДНЕЙ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ И ЕЛИ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ

В. В. ПЕТРОВА, М. В. МЕЛЕХ

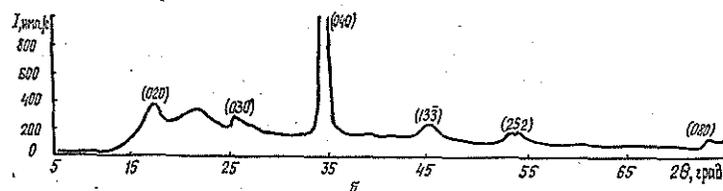
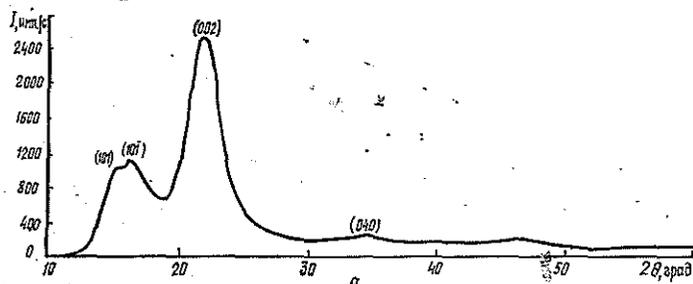
Петрозаводский государственный университет

Изучение структуры целлюлозы различного происхождения как са-  
мовоспроизводящегося полимера с широким спектром использования

обусловлено целым рядом причин, главной из которых является возможность контроля и предсказания изменений физико-химических свойств в результате тех или иных обработок.

Получение структурных характеристик на атомно-молекулярном уровне в основном проводится на различных видах модифицированной высококристаллической целлюлозы, дающих достаточно контрастную дифракционную картину [11]. Структура целлюлозы в древесине [3, 5], лубе и корке в нативном состоянии до сих пор описана недостаточно, так как дифракционная картина от этих объектов малоконтрастна и содержит небольшое количество текстурированных отражений. Низкая симметрия пространственной решетки целлюлозы предполагает широкий спектр рефлексов. Экспериментально регистрируются наиболее интенсивные отражения, так как слабые рефлексы вуалируются высоким диффузным фоном и рассеянием от аморфной составляющей. Таким образом, изучение подобных объектов требует индивидуально модифицированных нестандартных методик.

В данной работе предпринята попытка при помощи нового метода рентгенографии [8] получить структурные характеристики целлюлозы из древесины ели и сосны, имеющих различные скорости роста. Нами предложен способ получения рабочих дифрактограмм, отличающийся от используемых ранее [3, 5]. Он состоит в том, что исследования выполняются только на тангенциальных срезах, приготовленных из ранней и поздней древесины. Толщина среза определяется шириной годичного кольца, а ширина и длина — условиями рентгенографирования. Тем самым обеспечивается возможность их отдельного изучения. В отличие от существующих способов, когда съемка осуществляется в геометрии на отражение, рентгенографирование тангенциальных срезов производится в геометрии на прохождение в двух положениях, отличающихся друг от друга поворотом на  $90^\circ$ . При этом в одном случае волокна располагаются параллельно оси гониометра, а в другом — перпендикулярно, и дифракционная картина претерпевает существенные изменения. Когда ось волокон параллельна оси гониометра, наблюдается обычная картина рассеяния, аналогичная дифракционной при съемке на отражение: присутствуют рефлексы целлюлозы (101),  $(10\bar{1})$ , (002), (040)



Рентгенограммы поздней древесины сосны в геометрии на просвет при расположении волокон препарата параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси гониометра

(рисунок а). Когда препарат поворачивают в плоскости среза на  $90^\circ$ , картина резко меняется: вышеуказанные отражения исчезают, за исключением (040), интенсивность  $I$  которого значительно возрастает; появляются рефлексы типа (0 $k$ 0) и ряд других, например (133), (252) и т. д. (рисунок б).

Использование этих условий рентгенографирования дает возможность получать на сводной рентгенограмме до 12...15 отражений, что позволяет производить расчет не только стандартных структурных характеристик, например степени кристалличности, но и периодов элементарной ячейки нативной и модифицированной древесной целлюлозы с помощью ЭВМ.

Указанная процедура обеспечивает более высокую корректность данных, чем существующие [3, 5], так как физические характеристики относятся к одному и тому же облучаемому объему со строго индивидуальными параметрами надмолекулярной структуры. При необходимости можно провести рентгенографирование образца в более распространенной геометрии на отражение, не изменяя при этом его положение в держателе прибора.

Таким образом, данная методика исследования препаратов нативной древесной целлюлозы имеет ряд преимуществ:

гарантирует получение сводной рентгенограммы с достаточным количеством рефлексов, которая позволяет корректно определить структурные характеристики препаратов;

дает возможность установить физические характеристики целлюлозы поздней и ранней древесины в отдельности;

позволяет изучать структурные неоднородности образца, изменяя облучаемый объем и фиксируя его;

существенно сокращает время съемки;

применима для любого волокнистого неразмолотого образца, прошедшего специальную обработку (гидролиз, экстракция, варка и т. д.).

Исследования проводили на образцах древесины сосны и ели с обычной скоростью роста (№ 1, 3) и быстрорастущих за счет внесения удобрений (№ 2, 4). Возраст ели составлял около 100 лет, сосны являлись молодыми деревьями.

Кроме того, препараты из древесины ели быстрорастущей и обыкновенной подвергали гидролизу и оценивали их физические параметры. Гидролиз проводили в 4 %-й HCl в течение 4 ч 30 мин на кипящей водяной бане с последующей пятикратной промывкой дистиллированной водой и промывкой в спирте и эфире, чтобы уменьшить деформирующее влияние удаления воды при повышенной температуре на физические характеристики древесных образцов.

Готовили тангенциальные срезы ранней и поздней древесины отдельно в пределах одного годовичного кольца по 2—3 образца для каждого изучаемого дерева. Рентгенографирование осуществляли по вышеописанной методике, но для увеличения статистических данных проводили съемки и на отражение. Таким образом, каждый образец рентгенографировали в четырех разных положениях. Результаты усредняли.

Критерием правильности методики являлся факт сходимости значений степени кристалличности  $K$  [9] для трех позиций, получаемых при съемке на отражение в двух положениях волокон относительно оси гониометра и съемке на просвет, когда волокна параллельны оси гониометра. Например, ель быстрорастущая, поздняя древесина: 0,63, 0,63, 0,63 (первый образец); 0,65, 0,66, 0,62 (второй образец). Погрешность в определении степени кристалличности составляет  $\pm 0,02$  при среднем значении  $K = 0,64$ .

Рентгенографирование образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-2.0, источником рентгеновского излучения служила трубка

БСВ-27 с медным анодом. Режим работы трубки:  $U = 26$  кВ,  $I = 13$  мА. В качестве кристалла-монокроматора использовали пиролитический графит. Информацию выводили на диаграммную ленту либо на перфо-ленту с последующей обработкой на ЭВМ. Интервал углов съемки (угол дифракции)  $2\theta$  составлял 6...100°. Постоянство интенсивности первичного пучка контролировали съемкой образца плавленного кварца под углом  $2\theta = 90^\circ$ .

Из экспериментальных рентгенограмм определяли угловые положения рефлексов, их полуширину  $l$ ; рассчитывали степень кристалличности, периоды элементарной ячейки целлюлозы ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), размеры областей когерентного рассеяния  $L$  (ОКР) в продольном (по отражению (040)) и поперечном (002) направлениях по формуле Дебая—Шеррера [1]. Нужно отметить, что методику разделения уширения линий за счет малости блоков и микронскажений методом аппроксимации [2] и способом, изложенным в [4] применительно к модифицированной целлюлозе, нельзя использовать без применения ЭВМ не только для нативной целлюлозы древесины, но и для рафинированной высококристаллической, так как экспериментально выделить отражение (004) и даже (080) невозможно. Следовательно, по формуле Дебая—Шеррера получают заниженные результаты для  $L_{(hkl)}$  ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ —индексы отражений), поэтому ею можно пользоваться только для сравнительного анализа, чтобы выявить тенденцию изменения структуры кристаллических областей.

Приведенные в табл. 1 структурные параметры показывают, что целлюлоза древесины сосны с обычной скоростью роста более сформирована, чем целлюлоза быстрорастущей. Это следует из значений полуширины рефлекса (002) и степени кристалличности. У поздней древесины степень кристалличности несколько выше как для сосны с обычной скоростью роста, так и быстрорастущей. В поперечном направлении размеры областей когерентного рассеяния практически одинаковы.

Физические характеристики целлюлозы из древесины ели (№ 3, 4) противоположны сосновой и изменяются подобно углу рассеяния тек-

Таблица 1  
Структурные характеристики поздней (числитель) и ранней (знаменатель) древесины сосны и ели

Параметры	Сосна		Ель			
	№ 1	№ 2	до гидролиза		после гидролиза	
			№ 3	№ 4	№ 3	№ 4
$2\theta_{(002)}$ , град	<u>22,20</u>	<u>22,20</u>	<u>22,25</u>	<u>22,30</u>	<u>22,35</u>	<u>22,40</u>
	22,20	22,20	22,25	22,30	22,40	22,35
$l_{(002)}$ , град	<u>2,8</u>	<u>2,9</u>	<u>2,9</u>	<u>2,8</u>	<u>2,7</u>	<u>2,4</u>
	2,8	2,9	2,9	2,8	2,8	2,6
$L_{(002)}$ , Å	<u>30</u>	<u>29</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>34</u>
	30	29	29	30	30	32
$K$	<u>0,56</u>	<u>0,52</u>	<u>0,41</u>	<u>0,57</u>	<u>0,49</u>	<u>0,67</u>
	0,54	0,51	0,48	0,57	0,53	0,64
$2\theta_{(040)}$ , град	<u>34,60</u>	<u>34,70</u>	<u>34,60</u>	<u>34,65</u>	<u>34,60</u>	<u>34,70</u>
	34,60	34,65	34,60	34,60	34,60	34,65
$l_{(040)}$ , град	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,3</u>	<u>1,1</u>	<u>1,3</u>	<u>1,1</u>
	1,1	1,1	1,3	1,2	1,3	1,2
$L_{(040)}$ , Å	<u>79</u>	<u>79</u>	<u>67</u>	<u>79</u>	<u>67</u>	<u>79</u>
	79	79	67	73	67	73

стуры [7]. Целлюлоза поздней и ранней древесины быстрорастущей ели с одинаковыми параметрами (полуширина отражения (040) больше для ранней) явно более совершенна, чем целлюлоза ели обыкновенной. Для последней наблюдаются различия в степени кристалличности поздней и ранней древесины (для ранней на 15 % выше).

Следует отметить, что размеры областей когерентного рассеяния в направлении [001] практически одинаковы для всех исследуемых образцов и составляют около 30 Å, что примерно в два раза меньше, чем для хлопковой целлюлозы [6]. Что касается размеров ОКР в продольном направлении [010], то они равны для образцов сосны и поздней древесины быстрорастущей ели ( $\sim 80$  Å), тогда как для ели с нормальной скоростью роста  $L_{(040)} = 67$  Å. Полученные результаты, по-видимому, показывают индивидуальные особенности строения древесной целлюлозы в нативном состоянии и отражают зависимость структурных характеристик от условий произрастания.

Значения структурных характеристик целлюлозы ели до и после гидролиза (табл. 1) свидетельствуют о том, что гидролиз вносит существенные изменения в параметры. Исключение составляют положение и полуширина рефлекса (040), которые остаются постоянными.

Максимум отражения (002) после гидролиза смещается в сторону больших углов, т. е. период элементарной ячейки с приближается к таковому для хлопковой целлюлозы [6]. Наблюдается уменьшение полуширины рефлекса (002), а следовательно, изменение размеров ОКР в поперечном направлении. В результате гидролиза происходит значительное увеличение  $K$ , но в разной степени для ранней и поздней древесины. Так, для ранней древесины ели степень кристалличности после гидролиза увеличивается на 10 %, а для поздней — на 18 %, для ели быстрорастущей соответственно примерно на 15 и 18 %.

Таким образом, наибольшим изменениям подвергается поздняя древесина как быстрорастущей, так и обыкновенной ели. Необходимо подчеркнуть, что степень кристалличности для целлюлозы поздней древесины ели быстрорастущей после гидролиза не отличается от хлопковой [6].

Проведены индиферирование отражений и расчет периодов элементарной ячейки и угла моноклинности  $\beta$  для целлюлозы поздней и ранней древесины вышеуказанных деревьев на ЭВМ СМ-4 с использованием пакета программ. Следует отметить, что при индиферировании рефлексов целлюлозы возникают довольно существенные трудности, обусловленные неоднозначностью приписываемых им индексов, что является следствием взаимного наложения линий, расположенных под очень близкими углами.

В качестве стартовых данных для работы программ выбраны следующие исходные отражения: (002), (040), (133) и (252). Символы двух последних рефлексов получены при индиферировании сводных рентгенограмм, составленных по результатам рентгенографирования трех взаимно перпендикулярных срезов на начальной стадии исследования. Исключение из исходных данных отражений (101) и (10 $\bar{1}$ ), расположенных под довольно малыми углами и слабо разрешенных, привело к существенному уменьшению погрешности в определении параметра  $a$ , так как максимумы (133) и (252) интенсивны и расположены под достаточно большими углами. Таким образом, погрешность в определении параметра  $a$  составила  $\pm 0,08$  Å, против  $\pm 0,12$  Å. Погрешности в определении  $b$  и  $c$  не изменились и равны соответственно  $\pm 0,01$  и  $\pm 0,02$  Å.

Значения периодов решетки, угла моноклинности  $\beta$ , а также среднеквадратичное отклонение  $\Delta d$ , минимальное для ряда вариантов расчета, приведены в табл. 2.

Отметим особенность, характерную для расчетов периодов элементарной ячейки целлюлозы. Наблюдаемая разница в дифракционных спектрах, полученных от разных срезов одного и того же дерева, приводит к расхождениям в результатах расчетов. Значения периодов элементарной ячейки быстрорастущей ели в нативном состоянии рассчитывались для тангенциальных срезов ранней и поздней древесины, поперечного среза и по усредненному спектру отражений по всем срезам. Покажем, как изменяются значения параметров в зависимости от положения максимумов. Например, положение рефлекса (133), из которого рассчитывается значение  $a$ , изменяется от  $44,9$  до  $45,2^\circ$  по шкале  $2\theta$ . Отсюда  $a$  лежит в интервале  $8,13 \dots 8,35 \text{ \AA}$ , что значительно превышает ошибку эксперимента. Учитывая вышесказанное, желательно сравнивать вычисленные значения периодов решетки целлюлозы только для одинаковых срезов или по усредненному спектру.

Как и следовало ожидать, анализ структурных характеристик показал, что периоды ячейки поздней и ранней древесины одного дерева мало отличаются как друг от друга, так и от дерева к дереву в нативном состоянии. Исключение составляет целлюлоза сосны обыкновенной, для которой  $a$  выходит за пределы ошибки. Например, спектр отражений, полученный при рентгенографировании ранней древесины сосны № 1, содержит максимальное число рефлексов. Это приводит к более точным результатам при расчете, но если максимумы размыты (линии не разрешены), то из-за неточности в определении их положений эффект может быть и обратным.

Как видно из данных табл. 2, гидролиз приводит к уменьшению периода  $c$ , что связано с изменением положения максимума (002) целлюлозы ели № 3, 4. Одновременно происходит увеличение периода  $a$  целлюлозы ели № 4.

Если сравнивать эти результаты с данными работы [10] для хлопковой целлюлозы ( $a = 8,17 \text{ \AA}$ ;  $b = 10,34 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,87 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 83,5^\circ$ ), то можно сделать вывод, что все исследуемые образцы (за исключением сосны № 1) поздней и ранней древесины существенно отличаются только периодом  $c$  и углом моноклинности  $\beta$ . Значение  $c$  обусловлено положением рефлекса (002): для хлопковой целлюлозы  $2\theta = 22,7^\circ$ ; для

Таблица 2

Периоды решетки целлюлозы поздней (числитель) и ранней (знаменатель) древесины сосны и ели

Параметры	Сосна		Ель			
	№ 1	№ 2	до гидролиза		после гидролиза	
			№ 3	№ 4	№ 3	№ 4
$a$ , $\text{\AA}$	<u>8,14</u>	<u>7,95</u>	<u>8,15</u>	<u>8,15</u>	<u>8,18</u>	<u>8,36</u>
	8,08	7,89	8,18	8,13	8,18	8,26
$b$ , $\text{\AA}$	<u>10,33</u>	<u>10,58</u>	<u>10,36</u>	<u>10,35</u>	<u>10,37</u>	<u>10,33</u>
	10,34	10,36	10,36	10,34	10,36	10,35
$c$ , $\text{\AA}$	<u>8,02</u>	<u>8,03</u>	<u>8,00</u>	<u>8,00</u>	<u>7,94</u>	<u>7,95</u>
	8,03	8,07	8,02	8,03	7,97	7,97
$\beta$ , град	<u>85,2</u>	<u>85,0</u>	<u>85,8</u>	<u>85,9</u>	<u>85,4</u>	<u>86,8</u>
	85,0	84,9	85,8	84,9	85,8	85,6
$\Delta d$	<u>0,233</u>	<u>0,203</u>	<u>0,115</u>	<u>0,134</u>	<u>0,128</u>	<u>0,096</u>
	0,268	0,226	0,143	0,132	0,134	0,098

целлюлозы из древесины ели и сосны до гидролиза  $2\theta$  составляет  $22,2-22,3^\circ$ ; после гидролиза —  $22,4^\circ$ .

Хотя сравнение с литературными данными [10] является достаточным критерием того, что расчеты периодов ячейки для древесных целлюлоз выполнены вполне достоверно, были произведены аналогичные вычисления на ЭВМ СМ-4 по другой программе. В качестве стартовых данных использовали строго заданные (а не пробные, как в предыдущей программе) индексы отражений. Полученные значения практически не отличались от рассчитанных по первой программе. Это еще раз подтверждает корректность эксперимента по нахождению линейных и угловых констант элементарной ячейки древесных целлюлоз.

Представленные результаты иллюстрируют возможность использования и надежность методов рентгенографии для изучения структуры целлюлозы древесины в нативном состоянии. Кроме того, они подтверждают идею [11] о том, что все виды нативной целлюлозы кристаллизуются одним и тем же способом, однако имеют индивидуальные особенности. Для объяснения наблюдаемых между ними различий необходима дополнительная информация, которая может быть получена другими физическими методами исследования (например, электроно- или нейтронография, ИК-спектроскопия).

Дальнейшее совершенствование рентгенографических экспериментов следует направить на повышение разрешающей способности дифрактограмм в области больших брэгговских углов, а также включение в эксперимент дифракционных картин рассеяния в области малых и средних углов, которые дают сведения о надмолекулярной структуре этих объектов [1]. В то же время нельзя не учитывать зависимость результатов эксперимента от способа приготовления препаратов и используемых схем рентгенографирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гинье А. Рентгенография кристаллов.— М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.— 604 с. [2]. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ.— М.: Металлургия, 1970.— 368 с. [3]. Иванов М. А., Шашиллов А. А., Королев М. И. Анализ рассеяния рентгеновских лучей целлюлозой при  $2\theta = 32^\circ$  для Си-излучения // Химия древесины.— 1980.— № 5.— С. 5—11. [4]. Иоелович М. Я., Веверис Г. П. Изучение размеров и дефектности кристаллических областей целлюлозы // Химия древесины.— 1985.— № 6.— С. 30—34. [5]. Иоелович М. Я., Тупурейне А. Д., Веверис Г. П. Изучение кристаллической структуры целлюлозы в растительных материалах // Химия древесины.— 1989.— № 5.— С. 3—9. [6]. Мелех М. В., Петрова В. В., Гелес И. С. Исследование целлюлозы коры ели методами рентгеноструктурного анализа // Химия древесины.— 1987.— № 6.— С. 52—58. [7]. Петрова В. В., Мелех М. В., Чистякова Э. Л. Изучение текстуры древесных целлюлоз методами дифракции рентгеновских лучей // Химия древесины.— 1992.— № 6.— С. 26—30. [8]. Положительное решение на заявку 4916314/25 (124434). Способ определения физических параметров надмолекулярной структуры древесных целлюлоз / И. С. Гелес, В. В. Петрова, М. В. Мелех.— Принято 26.09.91. [9]. Jaume G., Knolle H. Beitrag zurempirischen rontgenographischen Bestimmung des Kristallinitatsgrades cellulosischer stoffe // Papier.— 1964.— Vol. XIII.— P. 471—476. [10]. Wellard H. J. Variation in the Lattice Spacing of cellulose // J. Polymer Science.— 1954.— Vol. XIII.— P. 471—476. [11]. Woodcock G., Sarko A. Paking analysis of carbohydrates and polysaccharides. 11. Molekular and Crystal structure of Native ramie cellulose // Makromolecules.— 1980.— Vol. 13.— P. 1183—1187.

Поступила 25 февраля 1993 г.

УДК 676.017

## АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ НАПРЯЖЕНИЕ—ДЕФОРМАЦИЯ ПРИ ИСПЫТАНИИ НА РАСТЯЖЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. И. КОМАРОВ

Архангельский лесотехнический институт

В оценке и поддержании качества продукции на оптимальном уровне важную роль играют испытания. Многостадийность и многофакторность, характерные для технологии получения целлюлозно-бумажных материалов, природа данного класса материалов обуславливают их структурную неоднородность. Поэтому существующие в отрасли методы испытаний во многих случаях не позволяют правильно оценить соответствие продукции ее назначению. Для достоверного прогнозирования потребительских свойств материалов необходимы такие испытания, которые достаточно точно моделируют эксплуатационные воздействия.

При оценке качества целлюлозно-бумажных материалов важным эквивалентным испытанием считается испытание на растяжение [9], причем стандарт допускает определение прочности по трем различным характеристикам: разрушающему усилию  $P$ , разрывной длине  $L$  и пределу прочности при растяжении  $\sigma_p$ . Последнюю характеристику, зависящую не только от свойств материала, но также от температуры, влажности, продолжительности действия деформирующей силы и др., правильно называть разрушающим напряжением.

Проблема оценки качества периодически обсуждается в отраслевой печати [10, 11, 13, 14, 17—19, 28]. В. А. Гуляницкий [10] исследовал вопрос изыскания наиболее рационального показателя сопротивления бумаги разрыву и пришел к выводу, что для оценки целесообразнее всего пользоваться пределом прочности, имеющим общий характер. Вместе с тем известные затруднения при определении толщины бумаги предполагают необходимость разработки более точных методов ее измерения. В работе [28] Г. Э. Финкельштейн отмечает, что в разных научно-технических документах (НТД) на целлюлозно-бумажную продукцию нормируются различные характеристики прочности (разрушающее усилие, предел прочности при растяжении, разрывная длина). Он делает вывод о необоснованности такого подхода и высказывает мнение, что для потребителя продукции важно только разрушающее усилие, полностью характеризующее прочность каждой марки бумаги и картона. По мнению автора, расчетные показатели (предел прочности и разрывная длина), зависящие от площади поперечного сечения или поверхностной плотности материала, нормировать в НТД нецелесообразно, так как они не могут быть использованы для прогнозирования прочности изделий из бумаги и картона, а служат лишь для сравнительной оценки продукции. Ранее нами [19] показано, что при испытании на растяжение целлюлозно-бумажных материалов наблюдаются четыре элементарных типа разрушения (рис. 1): отрыв в плоскости максимальных нормальных напряжений (1); скалывание в плоскости максимальных сдвиговых напряжений (2); отрыв и скалывание (3); отрыв и скалывание в направлении растяжения (4). Относительные доли различных типов разруше-

ния, отмеченных при испытании целлюлозных волокнистых материалов, представлены в таблице.

Как видно из таблицы, на относительное содержание различных типов разрушений основное влияние оказывают природа волокна и степень помола, в меньшей степени — масса  $1 \text{ м}^2$ . Установлено, что разрушающее напряжение, рассчитанное с учетом типа разрушения, на 5... 12 % ниже, чем полученное по общепринятой методике.

Сульфатная целлюлоза	Масса $1 \text{ м}^2$ , г	Степень помола, °ШР	Тип разрушения, %		
			1	2	3 + 4
Хвойная: небеленая	50	25	30	40	30
	100	25	30	40	30
	200	25	40	40	20
	75	15	28	54	18
	75	35	38	38	24
	75	60	46	28	26
беленая	75	20	40	40	20
	75	30	60	30	10
	75	60	90	—	10
	75	60	90	—	10
Лиственничная беленая	75	20	10	90	—
	75	30	80	20	—
	75	60	90	—	10

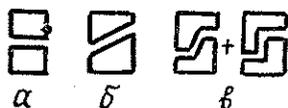


Рис. 1. Типы разрушения: а — 1; б — 2; в — 3 + 4

Возрастание коэффициента вариации  $\sigma$  (рис. 2) с увеличением значений характеристик прочности сульфатной небеленой целлюлозы при испытании на растяжение отмечено в работе [18]. Среднее значение характеристики в этом случае недостаточно отражает качество материала.

Проведенное нами [18] исследование влияния комплекса факторов при лабораторном изготовлении образцов целлюлозы, подготовке их к испытаниям и собственно испытаниях показали, что статистическая природа физико-механических свойств волокнистых целлюлозных материалов требует вероятностного подхода при оценке их качества.

Таким образом, характеристики прочности целлюлозно-бумажных материалов, полученные при испытании на растяжение, обладают рядом недостатков. Наиболее серьезный из них — невозможность использования для прогнозирования прочности изделий из бумаги и картона.

Известно, что способность материала сопротивляться возникающему под действием внешних сил деформированию и разрушению определяется такими его свойствами, как упругость, вязкость, пластичность, прочность. Причем упругие постоянные материалов, которые могут быть определены статическими или динамическими методами, весьма чувствительны к изменениям структуры. В литературе достаточно долго обсуждается вопрос о том, какой из методов (статический или динамический) лучшим образом оценивает качество материала. Большая работа по обоснованию применения метода крутильных колебаний для оценки качества целлюлозно-бумажных материалов проведена Б. П. Ерыховым. Частично результаты этих исследований представлены в работах [11, 13, 14] и обобщены в монографии [12]. Отдавая предпочтение динамическим методам испытания, автор [12, с. 4... 5] отмечает,

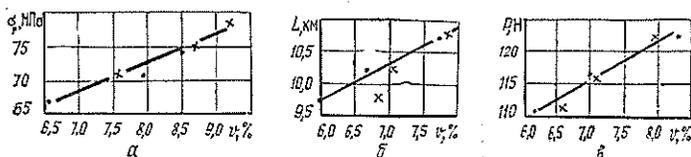


Рис. 2. Изменение коэффициента вариации характеристик: а — разрушающее напряжение; б — разрывная длина; в — разрушающее усилие

что применение статических методов часто оправдано, так как они в отличие от динамических позволяют построить кривую зависимости деформации от напряжения в широком диапазоне его изменения.

В работе [5] В. В. Богданов, указывая на простоту определения деформационных характеристик по кривым зависимости напряжение — деформация, подчеркивает, что полученные значения модуля упругости существенно зависят от скорости приложения нагрузки. Вследствие этого при определении модуля упругости применение классических формул возможно лишь с учетом временной зависимости входящих в них характеристик. Э. Л. Аким и В. А. Романов [1] считают, что использование статических методов, в частности метода исследования релаксационных свойств в области малых нагрузок, не вызывающих структурных изменений, позволяет оценить вклад отдельных структурных образований в механические показатели бумаги.

Кривая зависимости напряжение — деформация ( $\sigma — \epsilon$ ), получаемая путем обработки индикаторной диаграммы нагрузка — удлинение ( $P — \Delta l$ ), является интегральной характеристикой механических свойств [3, 15, 21, 26, 33—39] и широко применяется в материаловедении [7].

О. I. Kallmes, D. X. Page, I. Skowronski, Van den Akker, J. Clark, Кадоя, Э. Л. Аким, Б. П. Ерыхов и др. показали сложность явлений, обуславливающих механические свойства целлюлозно-бумажных материалов. Существующее представление о механизмах деформирования и разрушения целлюлозно-бумажных материалов при приложении различных видов нагрузок, в частности растягивающей, отстают от уровня, достигнутого при изучении полимерных и композитных материалов.

В физическом материаловедении одной из основных является проблема [24] использования для прогноза работоспособности материала результатов испытаний образцов при одномерной нагрузке. Исследование зависимости напряжение — деформация, по всей видимости, может способствовать ее разрешению.

При приложении растягивающей нагрузки в капиллярно-пористом материале (образцы технической целлюлозы, бумаги и картона) наблюдается несколько стадий развития деформаций, предшествующих окончательному разрушению (рис. 3).

Рис. 3. Зависимость напряжение — деформация для целлюлозно-бумажного материала: О — 1 — упругая зона; 1 — 2 — замедленно-упругая зона; 2 — 3 — зона предразрушения, характеризуемая развитием пластических деформаций; Э — точка, усредненно характеризующая замедленно-упругую зону

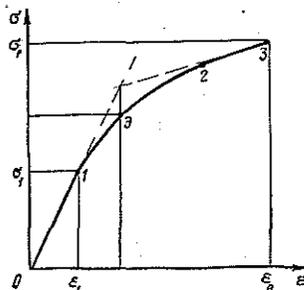


График зависимости напряжение — деформация во многих случаях труден для математического описания. Его начальная часть является прямой, которая при возрастании напряжения переходит в кривую. Для определения характеристики упругости в основном используют три способа (рис. 4). Первый заключается в нахождении начального модуля упругости через тангенс угла ( $E_1 = \operatorname{tg} \alpha_1$ ), второй — в определении секущего модуля упругости или модуля общей деформации ( $E_{0..a} = \operatorname{tg} \alpha_2$ ), третий — в получении модуля упругости для выбранной точки на кривой или текущего модуля упругости ( $E_3 = \operatorname{tg} \alpha_3$ ) [39].

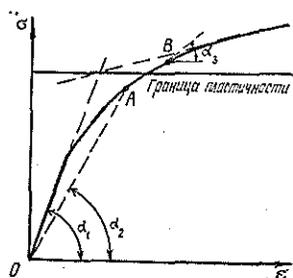


Рис. 4. Способы определения модуля упругости для нелинейно-упругих тел

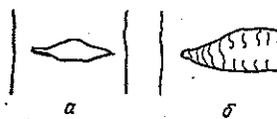
В твердом состоянии целлюлозно-бумажные материалы имеют достаточно густую сеть межмолекулярных и межволоконных связей, которые, являясь менее жесткими и прочными, чем химические связи макромолекул, деформируются силовым полем в первую очередь. При этом деформация межволоконных связей может легко возрастать до величины, соответствующей их прочности. Компоненты структуры (волокна, фрагменты волокон, нано-, микро- и макрофибриллы и др.) в зависимости от своего физического состояния, влажности материала и др. приобретают подвижность и способность к ориентации в направлении действия растягивающей силы. Таким образом, наблюдаются следующие стадии развития деформации: упругая, замедленно-упругая и деформация в области предразрушения, происходящая в условиях интенсификации процессов разрушения и заканчивающаяся разделением образцов на части. Рассматривая последовательность процессов деформирования и разрушения образцов под действием одноосной растягивающей нагрузки, отмечаем, что теории, которая объясняла бы поведение целлюлозно-бумажных материалов, обладающих большим разнообразием структур, в настоящее время не существует.

Изучение упругой стадии деформации имеет важное значение для понимания развития всех последующих стадий. Растяжение образца на начальной стадии приводит к увеличению его объема и ослаблению межволоконных сил связи между элементами структуры. При этом нужно отчетливо представлять, что структура бумаги — это совокупность разнопрочных, разного размера волокон, их фрагментов и фибрилл, взаимопереплетенных и сцепленных между собой. Специфические свойства бумаги возникают как следствие разнообразия свойств волокон, характера их сочетания, распределения сил связи и концентрации напряжений в объеме. Когда для характеристики материала используют модуль упругости, необходимо уделять должное внимание и такому показателю, как коэффициент Пуассона  $\mu$ , который является абсолютным значением отношения относительной поперечной и продольной деформаций материала (в данном случае при его продольном растяжении). Определение  $\mu$  для целлюлозно-бумажных материалов представляет некоторую трудность, поэтому разработка надежной и нетрудоемкой методики является важной задачей. Для различных видов целлюлозно-бумажных

материалов экспериментальные значения начального модуля упругости  $E_1 = (2 \dots 10) \cdot 10^3$  МПа, а  $\mu = 0,10 \dots 0,45$ , в то время как для «идеального» материала, объем которого при упругой деформации остается постоянным,  $\mu = 0,5$ .

Вслед за упругой деформацией в подвергаемом растяжению материале начинает проявляться замедленно-упругая деформация. При достижении определенного напряжения (предела упругости  $\sigma_1$ ) у некоторых фрагментов структуры появляется определенная подвижность. Очевидно, что в начальный и конечный периоды замедленно-упругого деформирования размеры и природа «активационного объема», оказывающего влияние на ход кривой зависимости напряжение — деформация и количественные значения определяемых характеристик, могут быть различными. Кроме того, в этой области деформирования в структуре начинают появляться трещины и крейзы (рис. 5).

Рис. 5. Вид нарушения сплошности материала: а — трещина; б — крейза



Характер деформации вокруг краев трещины под воздействием растягивающего усилия — это важный фактор для понимания механизма развития трещины [32]. С появлением возможности измерять деформацию у краев трещины возникает возможность повышать трещиностойкость структуры при производстве материала. В настоящее время предлагается две теории, объясняющие появление трещин: линейно-упругий механизм разрыва и  $I$ -интеграл. Обе теории базируются на изучении размера пластической зоны, который для бумаги на данный момент экспериментально не установлен. Высказывается предположение, что классическая концепция пластического деформирования не может быть применена к бумаге.

В структуре образца целлюлозно-бумажных материалов при растяжении, очевидно, могут возникать и крейзы.

Крейза — это особый тип дефекта структуры, характерный только для полимерных материалов. Этот дефект, образующийся в силовом поле, называют еще «трещиной серебра». Трещины серебра не являются трещинами в обычном понимании этого слова, так как вследствие микронеоднородного строения структуры перед трещиной в области повышенной деформации происходит расслаивание на микротяжи, роль которых в целлюлозно-бумажных материалах могут выполнять волокнистые элементы длиной выше критической. Крейза образуется в связи с развитием деформаций сдвига. Волокнистые компоненты структуры в ней ориентированы. Следует подчеркнуть, что при исследовании деформируемых образцов полимеров с помощью структурных методов (например, рентгеновской дифракции) подобного рода нарушения сплошности могут регистрироваться как обычные трещины, каковыми они не являются [23]. В отношении целлюлозно-бумажных материалов этот вопрос остается нерешенным.

Третья стадия деформации характеризуется необратимым смещением волокнистых элементов структуры в возрастающем силовом поле. Продолжается рост и образование новых трещин и крейз. Заканчивается эта стадия разделением образцов на части. Для прогнозирования качества материала, очевидно, большое значение имеет возможность количественно определять вклад механизмов крейзования и сдвиговой вынужденной эластичности в пластическую деформацию. В работе [16] для полимерных материалов предлагается методика, выявляющая характер

пластического деформирования. В ее основе лежат следующие допущения:

в случае образования только крейз поперечная деформация не наблюдается и  $\mu = 0$ ;

в случае образования только трещин в результате сдвиговой вынужденной эластичности поперечная деформация наблюдается и  $\mu = 0,5$ .

Наши предварительные исследования показали возможность использования этой методики для испытаний целлюлозно-бумажных материалов.

Таким образом, ход кривой зависимости напряжение — деформация зависит от структуры материала и изменений в структуре, вызванных возрастающим силовым полем.

Обработка экспериментальной кривой для получения большого количества характеристик связана с трудоемкостью расчетов. Облегчить их позволяют программы для ЭВМ [20, 30]. При создании программ использовали аппроксимацию экспериментальных данных полиномом вида

$$\sigma_i = b_0 + b_1 \epsilon_i + \dots + b_n \epsilon_i^n.$$

В результате обработки экспериментальной кривой могут быть получены следующие характеристики:

показатели прочности (разрушающее усилие  $P$ ; разрушающее напряжение  $\sigma_p$ ; работа разрушения  $A$ );

показатели деформативности (начальный модуль упругости  $E_1$ ; модуль, характеризующий область предразрушения,  $E_2$ ; эффективный модуль упругости (характеристика области, замедленной упругости в точке начала возникновения пластических деформаций)  $E_3$ ; модуль общей деформации (секущий модуль упругости)  $E_{0,5d}$ ; предел упругости  $\sigma_1$ ; упругая деформация  $\epsilon_1$ ; деформация разрушения  $\epsilon_p$ );

показатели прочности и деформативности, позволяющие оценить кинетику процесса разрушения и деформирования, т. е. текущие, соответствующие заданной точке на кривой (усилие  $P_c$ ; напряжение  $\sigma_c$ ; работа деформирования  $A_c$ ; модуль упругости  $E_c$ ; деформация  $\epsilon_c$ ).

Величины напряжения и деформации, при которых возникает пластическая деформация в структуре материала, кроме способа, показанного на рис. 2, можно определять также методом, предложенным I. Skowronski (рис. 3), и третьим способом, обладающим наибольшей чувствительностью. Переход от использования системы координат  $\sigma - \epsilon$  к  $\sigma^2 - \epsilon$  позволяет в отчетливой форме обнаружить переходы второго порядка [31]. Механическое упрочнение материала, связанное с возникающей пластической деформацией, проявляется в изменении угла наклона участка ломаной линии (рис. 6). Точка  $A$  в этом случае соответствует началу возникновения в структуре пластических деформаций, т. е. упрочнению материала ( $\sqrt{\sigma_A^2}$  и  $E_A$  — параметры, при которых возникают пластические деформации).

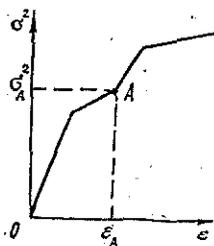


Рис. 6. Зависимость напряжение—деформация в системе координат  $\sigma^2 = f(\epsilon)$

Кроме того, кривая зависимости напряжение — деформация представляет еще ряд возможностей для оценки качества материала. Ван Кревелен показал [6], что тип материала можно определять по форме кривой (рис. 7). В монографии [29] показано, как характер распределения связующего влияет на характер кривой (рис. 8). При деформировании и напряжении образца с постоянной скоростью решение уравнения типичного тела при  $\epsilon = vt$  и начальных условиях  $\sigma(0) = 0$  имеет вид [8, 25]

$$\sigma(\epsilon) = E\epsilon + \nu n (E_1 - E)(1 - e^{-\epsilon/\nu n}),$$

где  $E$  — длительный модуль, определяющий направление асимптоты, к которому стремится рост напряжения с течением времени;  
 $\nu$  — скорость приложения нагрузки;  
 $n$  — время релаксации напряжения;  
 $E_1$  — начальный модуль упругости, равный тангенсу угла, который образуют касательная к экспериментальной кривой  $\sigma - \epsilon$  в начальной точке координат (рис. 9).

Рис. 7. Зависимость напряжение — деформация для полимерных материалов различного типа: а — мягкий; б — мягкий пластичный; в — жесткий прочный; г — жесткий пластичный; д — жесткий хрупкий

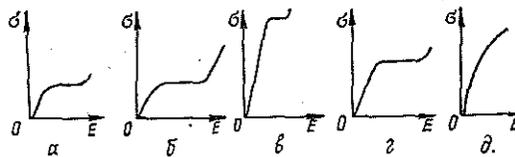


Рис. 8. Вид кривой в зависимости от характера распределения связующего в структуре бумаги из химических волокон (от а к в содержание связующего увеличивается)

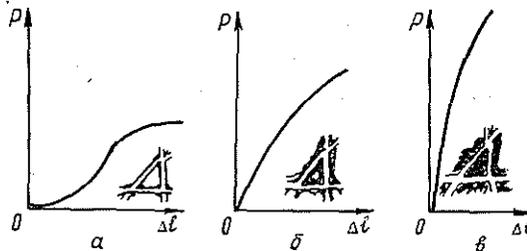
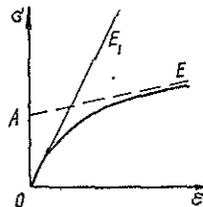


Рис. 9. Схема определения реологических характеристик при равномерном деформировании (нагрузении)



Время релаксации напряжения может быть определено из уравнения

$$\sigma = AO = (E_1 - E) \nu n.$$

Отрезок  $AO$  отсекается асимптотой на оси  $\sigma$ . В случае сложности построения касательной  $E$  авторы предлагают методику нахождения наиболее достоверных значений  $E_1$ ,  $E$  и  $n$ .

В работе [2] показана возможность определения энергии межволоконных сил связи при использовании кривых зависимости нагрузка — удлинение. Отмечая, что наиболее распространенным способом идентификации водородных связей и нахождения их энергии является метод

ИК-спектроскопии, авторы подчеркивают, что в этом случае образцы не подвергаются механическому воздействию, которое характерно для реальных условий их применения и безусловно отражается на характере разрушения водородных связей. Предлагаемая методика исходит из предположения, что при известной величине работы, затраченной на разрыв связей при различных видах деформации, можно определить интенсивную работу разрыва связей путем экстраполяции до деформации и полного разрушения образца. Испытывая образцы при расстоянии между зажимами прибора 50, 100 и 150 мм и рассчитывая энергию на разрыв связей, путем экстраполяции можно получить значение энергии в зоне разрыва. Работа, затраченная на пластическую деформацию материала, представляет собой энергию, затраченную на разрыв связей. Доля величину энергии разрыва связей на массу образца в зоне разрыва, которая принимается равной 1,5 средней длины волокна, получают величину энергии межволоконных связей (в Дж/г).

В заключение отметим, что общепринятыми стандартными методами оценки качества целлюлозно-бумажных материалов являются разрушающие испытания с получением характеристик прочности, оценивающих материал в момент разрушения. Реализация этих методов вызывает затруднения как при разработке технологий изготовления новых материалов с заданными физико-механическими свойствами, так и при оценке их потребительских свойств. Физические теории, разработанные для металлов и полимеров, показывающие достаточно тесную корреляцию между характеристиками деформативности и прочности, для целлюлозно-бумажных материалов, имеющих специфическую структуру, часто неприемлемы.

Сведения о деформативности целлюлозно-бумажных материалов позволяют, во-первых, обеспечить лучшее понимание чрезвычайно сложной структуры; во-вторых, оценить влияние изменяющихся параметров технологических процессов производства; в-третьих, прогнозировать качество. Характеристики деформативности важны для моделирования и проектирования материала [2, 22, 31], а также для автоматического управления бумагоделательной машиной [27]. Для этого требуется проведение большого объема исследований в лабораторных и производственных условиях. Основой методики, позволяющей получить большой набор характеристик, которые обеспечивают реализацию вышеизложенной задачи, может стать зависимость напряжение — деформация при испытании на растяжение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Аким Э. Л., Романов В. А. Структура и релаксационные свойства бумаги как основы целлюлозных композиционных материалов // Химия древесины.— 1986.— № 4.— С. 12—17. [2]. Алехина Н. А., Чекунин В. Н. Исследование диаграмм «нагрузка — удлинение» при определении энергии межволоконных сил связи // Исследования в области производства бумаги: Сб. тр. ЦНИИБ.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— С. 82—89. [3]. Бабурии С. В., Киприанов А. И. Реологические основы процессов целлюлозно-бумажного производства.— М.: Лесн. пром-сть.— 1983.— 192 с. [4]. Белл Дж. Ф. Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел. Часть 1. Малые деформации.— М.: Наука, 1984.— 596 с. [5]. Богданов В. В. Методы исследования технологических свойств пластмасс.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1978.— 174 с. [6]. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров.— М.: Химия, 1976.— 414 с. [7]. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение.— М.: Атомиздат, 1975.— 472 с. [8]. Гермелис А. А., Латиченко В. А. Определение реологических характеристик полимерных материалов из статических кривых  $\sigma - \varepsilon$ , кривых ползучести и релаксации // Механика полимеров.— 1967.— № 6.— С. 977—988. [9]. ГОСТ 13525. 1—79. Полуфабрикаты волоконистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинение при растяжении—Введ. 01.07.80. [10]. Гуляницкий В. А. Вопросы характеристики сопротивления бумаги разрыву // Сб. тр. / УкрНИИБ.— 1957.— Вып. 1.— С. 103—114. [11]. Ерыхов Б. П., Комаров В. И., Фляте Д. М. Исследование адеструктивными методами влияния проклеивающих веществ на механическую прочность бу-

- маги // Химия и технология бумаги.— 1973.— Вып. 1.— С. 51—56. [12]. Ерыхов Б. П. Неразрушающие методы исследования целлюлозно-бумажных и древесных материалов.— М.: Лесн. пром-сть, 1977.— 248 с. [13]. Ерыхов Б. П., Фляте Д. М. О чувствительности физико-механических критериев оценки макроструктуры бумаги // Лесн. журн.— 1977.— № 5.— С. 119—124.— (Изв. высш. учеб. заведений). [14]. Ерыхов Б. П., Фляте Д. М., Смоленский С. М. О контроле качества продукции в отрасли // Бум. пром-сть.— 1979.— № 9.— С. 12—13. [15]. Иосино И., Цуно Ю., Кадоя Т. Основы физики и химии бумаги // *Pulp and Paper Engineering*.— 1973.— № 16.— С. 26—32. [16]. Козлов Г. В., Белоусов В. Н., Микинаев А. К. Оценка вкладов механизмов пластической деформации в ударную прочность полимеров // Докл. АН СССР.— 1984.— № 2.— С. 338—342. [17]. Комаров В. И., Личуткина Т. Ф. Лабораторная оценка физико-механических свойств сульфатной небеленой целлюлозы // Лесн. журн.— 1985.— № 6.— С. 85—90.— (Изв. высш. учеб. заведений). [18]. Комаров В. И., Личуткина Т. Ф. Оценка качества сульфатной небеленой целлюлозы // Бум. пром-сть.— 1984.— № 8.— С. 11—12. [19]. Комаров В. И. Применение статистической теории прочности при испытании целлюлозных материалов // Бум. пром-сть.— 1987.— № 3.— С. 13—14. [20]. Комаров В. И., Хабаров Ю. Г. Обработка индикаторных диаграмм, полученных испытанием образцов бумаги на растяжение, при помощи ЭВМ // Химия и технология целлюлозы: Межвуз. сб. науч. тр.— Л.: РИО ЛТА, 1979.— Вып. 6.— С. 94—96. [21]. Коржев В. А., Загорский В. А. Деформационные свойства многокомпонентных волокнистых материалов // Исследования в области технологии бумаги: Сб. тр. ЦНИИБ.— М.: Лесн. пром-сть.— 1979.— С. 45—55. [22]. Личман В. Ф., Высота А. М. Анализ формул жесткости и прочности, как основы стандартов гофрированного картона // Бум. пром-сть.— 1991.— № 8—9.— С. 30—32. [23]. Милагин М. Ф., Шишкин Н. И. Последовательность разрушения твердых полимеров // Проблемы прочности.— 1981.— № 1.— С. 106—111. [24]. Ратнер С. Б., Ярцев В. П. Физическая механика пластмасс.— М.: Химия, 1992.— 320 с. [25]. Ржаницын А. Р. Теория ползучести.— М.: Изд-во литературы по строительству, 1968.— 418 с. [26]. Станкявичус Ю., Остреров М. А. Оценка плоскостной анизотропии упругих и прочностных показателей бумаги // Исследования свойств бумаги и картона: Сб. тр. ЦНИИБ.— М.: Лесн. пром-сть.— 1981.— С. 52—72. [27]. Факторы, определяющие качество прохождения бумаги через печатную машину / М. М. Остреров, А. Б. Курятников, Г. И. Кудряшова и др. // Целлюлоза, бумага и картон.— 1993.— № 1.— С. 26—27. [28]. Финкельштейн Г. Э. Актуальные задачи совершенствования испытаний целлюлозно-бумажной продукции // Бум. пром-сть.— 1983.— № 10.— С. 21—22. [29]. Фролов М. В. Структурная механика бумаги.— М.: Лесн. пром-сть, 1982.— 272 с. [30]. Хабаров Ю. Г., Комаров В. И. Оценка последовательности разрушения целлюлозных волокнистых материалов // Бум. пром-сть.— 1986.— № 6.— С. 16—17. [31]. Baum G. A. Elastic properties, paper quality and process control // *Appita*.— 1987.— N 4.— P. 288—294. [32]. Choi D., Thorpe J. L. Progressive deformation at the crack tip during Mode I fracture. Part 1—bond paper // *Tappi*.— 1992.— N 100.— С. 127—134. [33]. Kaitimes O. I., Stockel T. H., Bernier G. A. The elastic behaviour // *Pulp and Paper Magazine of Canada*.— 1963.— N 10.— P. т 449... т 456. [34]. Page D. X., El-Hosseiny, Seth R. S. The elastic modulus of paper // *Tappi*.— 1980.— N 12.— P. 107—109. [35]. Page D. X. A theory for the tensile strength of paper // *Tappi*.— 1969.— N 4.— P. 674—681. [36]. Seth R. S. About deformation work of paper // *Tappi*.— 1979.— N 3. [37]. Skowronski I., Robertson A. A. A phenomenological study of the tensile deformation properties of paper // *Tappi Proceedings*.— 1983.— P. 95—103. [38]. Skowronski I., Szwarcztajn E. A new interpretation method of paper elasticity based on the paper strength properties // *Przegląd papirniczy*.— 1975.— N 2.— P. 45—49. [39]. Skowronski I., Szwarcztajn E. Badania lepszego-spezysto-plastycznych właściwości papieru // *Przegląd papirniczy*.— 1980.— N 9.— P. 321—326.

Поступила 23 марта 1993 г.

УДК 630\*861.19

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОРОДНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫХ ЛИГНИНОВ

Н. Г. КОСТЮКЕВИЧ, Д. В. ЕВТЮГИН, А. Б. НИКАНДРОВ

С.-Петербургская лесотехническая академия

Кислородно-органосольвентный метод делигнификации является новым перспективным способом получения целлюлозных полуфабрика-

тов [6]. При рассмотрении различных аспектов практического применения этого процесса крайне важен выбор типа растворителя, входящего в состав варочной жидкости.

Несмотря на ряд проведенных исследований [1, 8], влияние природы реакционной среды на механизм деструкции лигнина и приобретаемые им в ходе делигнификации по данному способу свойства до конца не выяснены.

Изучение молекулярно-массовых характеристик лигнинов, выделенных из отработанных варочных растворов, позволяет дополнить сложившиеся представления о закономерностях протекания кислородно-органосольвентной делигнификации в различных средах, а также оценить новый тип технических лигнинов для выяснения возможных путей их использования.

Молекулярно-массовые характеристики лигнинов исследовали\* с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) по методике, подробно изложенной в работе [5]. В качестве детекторов использовали рефрактометр РИ-3 и УФ-спектрофотометр жидкостного хроматографа «Милихром».

Результаты сравнительного анализа хроматограмм лигнинов, выделенных по схеме [9] из отработанных варочных растворов после кислородно-ацетоновых, кислородно-этанольных и кислородно-уксуснокислотных варок древесины ели и осины, представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что кислородно-органосольвентные лигнины близки по молекулярной массе и полидисперсности  $P$  к диоксан-лигнинам, но эти показатели заметно ниже, чем у технических лигнинов, полученных щелочными способами.

Таблица 1

## Результаты делигнификации древесины в различных органических растворителях

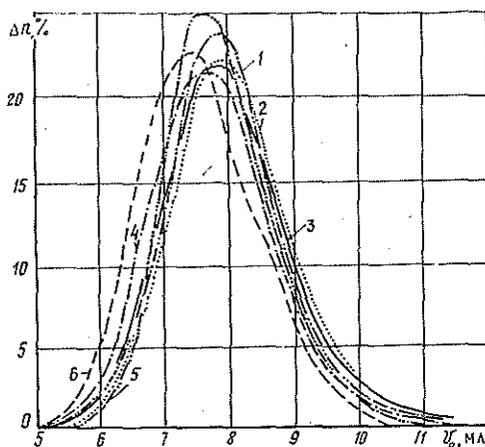
Порода древесины, вид лигнина	Растворитель	Объемная доля растворителя, %	Температура, °С	Модуль	Продолжительность процесса, мин	Молекулярно-массовые характеристики лигнина		
						$M_w$	$M_n$	$P$
Ель	Уксусная кислота	80	150	10	210	3700	1700	2,2
	Ацетон	60	150	10	300	3400	1600	2,1
	Этанол	60	155	10	270	3700	1700	2,2
Сульфатный лигнин	—	—	—	—	—	4400	1900	2,3
Диоксан-лигнин	—	—	—	—	—	3800	2000	1,9
Осина	Уксусная кислота	80	120	7	300	3500	1900	1,9
	Ацетон	60	150	7	300	3400	1600	2,1
	Этанол	60	155	10	300	3300	1600	2,1
Оксиаммонизирующий лигнин (водно-спиртовой раствор)	—	—	—	—	—	4100	1400	2,9
Диоксан-лигнин (береза)	—	—	—	—	—	3800	1700	2,2

Примечание. Варки ели проводили в 2-литровом качающемся автоклаве ( $50 \text{ мин}^{-1}$ ), осины — в ЦЗЛ Котласского ЦБК.

\* Авторы выражают благодарность за оказанную помощь в проведении исследований и обсуждении результатов научным сотрудникам ВНИИБ В. И. Захарову и М. А. Лазаревой.

На основании данных для сопоставимых степеней делигнификации исходной древесины можно сделать вывод, что молекулярные массы перешедших в раствор лигнинов практически не зависят от типа органического растворителя, использованного в составе варочной жидкости. Профили элюирования во всех случаях почти одинаковы (рис. 1). Наблюдается лишь небольшое увеличение доли фракции, соответствующей максимуму на нормированной кривой молекулярно-массового распределения кислородно-уксуснокислотного лигнина, по сравнению с кривыми кислородно-ацетонового и кислородно-этанольного лигнинов.

Рис. 1. Совмещенные нормированные хроматограммы лигнинов, выделенных из отработанных варочных растворов после кислородно-уксуснокислотной (1), кислородно-ацетоновой (2), кислородно-спиртовой (3) варок, щелочного лигнина (4), диоксанлигнина (5) и лигнина Бьеркмана (6)



Такой результат может показаться несколько неожиданным, поскольку органические растворители, используемые в качестве реакционных сред, обладают существенной разницей в физико-химических свойствах, и скорости делигнификации в них также заметно различаются, снижаясь в ряду уксусная кислота — ацетон — этиловый спирт [1, 8].

Растворение лигнинов в процессе делигнификации обусловлено сродством фрагментов их деструкции в реакционной среде. Иными словами, оно определяется соотношениями показателей растворимости этих природных полимеров и раствора [7, 10]. Растворимость переходящего в раствор лигнина зависит от его молекулярной массы, а также функционального состава и структурных особенностей. Близкие значения молекулярных масс как хвойных, так и лиственных лигнинов, перешедших в раствор при варках в средах различной природы (табл. 1), позволяют предположить, что подобранные экспериментальным путем варочные системы органический растворитель — вода, имеющие оптимальный состав для получения максимальной скорости делигнификации, обладают близкими значениями параметров растворимости. Лимитирующим фактором перехода лигнина в раствор является необходимость достижения определенной степени его окислительной деструкции и функционализации полученных фрагментов. Причем степень деструкции примерно одинакова и не зависит от природы лигнина. На последнее указывают данные о влиянии породы древесины на молекулярно-массовые характеристики кислородно-этанольных лигнинов (табл. 2). Несмотря на различие в химическом строении лигнинов древесины хвойных и лиственных пород, их молекулярные массы имеют одинаковый порядок.

Вероятно, предварительная мягкая радиационная обработка древесины, затрагивающая в основном лигноуглеводные связи, не оказы-

Таблица 2

Результаты делигнификации древесины различных пород кислородом в водно-спиртовом растворе

Порода древесины	Продолжительность процесса, мин	Целлюлоза		Молекулярно-массовые характеристики лигнина		
		Выход, % абс. сухой древесины	Массовая доля лигнина, %	$M_w$	$M_n$	$P$
Ель	265	49,2	4,3	3700	1700	2,3
Сосна	265	43,3	4,1	3300	1500	2,2
Лиственница	265	41,9	6,8	3300	1400	2,3
Береза	205	58,3	4,6	3900	1500	2,6
Тополь	175	60,0	6,4	3400	1500	2,3
Осина	175	55,1	3,9	3900	1600	2,5

Примечание. Варки проводили в 2-литровом качающемся автоклаве ( $50 \text{ мин}^{-1}$ ), растворитель — 60 %-й водный раствор этилового спирта, температура  $155^\circ\text{C}$ , начальное давление кислорода 1,4 МПа, гидромодуль 10.

Таблица 3

Влияние радиационной обработки на молекулярно-массовые характеристики кислородно-спиртовых лигнинов

Интенсивность радиационного облучения, мРад	Целлюлоза		Молекулярно-массовые характеристики лигнина		
	Выход, % абс. сухой древесины	Массовая доля лигнина, %	$M_w$	$M_n$	$P$
—	52,2	11,7	3800	1800	2,1
0,33	53,1	12,0	3200	1700	1,9
1,00	49,6	12,0	3400	1600	2,2

Примечания. 1. Варки еловой щепы проводили в 2-литровом качающемся автоклаве ( $50 \text{ мин}^{-1}$ ), растворитель — 60 %-й водный раствор этилового спирта, температура  $155^\circ\text{C}$ , начальное давление кислорода 1,2 МПа, гидромодуль 10, продолжительность 3 ч. 2. Щепу облучали кобальтовой пушкой на лабораторной установке Института химической физики РАН, г. Черноголовка.

вает заметного влияния на молекулярные массы перешедшего в варочный раствор лигнина (табл. 3).

При увеличении продолжительности процесса с повышением степени делигнификации молекулярные массы выделенных лигнинов уменьшаются (табл. 4). Однако максимумы на кривых молекулярно-массового распределения практически не смещаются (рис. 2). При этом наблюдается снижение полидисперсности  $P$  анализируемых образцов. Не исключено, что окислительная деструкция растворенных фрагментов лигнина приводит к образованию определенных структурных единиц, устойчивых в условиях варки.

Небольшое смещение максимума хроматограммы кислородно-уксуснонуклеиновых лигнинов (рис. 2) после 180 мин обработки в сторону меньших удерживаемых объемов можно объяснить интенсивным переходом в раствор фрагментов лигнинов в момент сепарации волокон.

Влияние различных факторов процесса кислородной делигнификации на молекулярно-массовое распределение выделенных из варочного раствора лигнинов рассмотрены в системе вода — уксусная кислота (табл. 4).

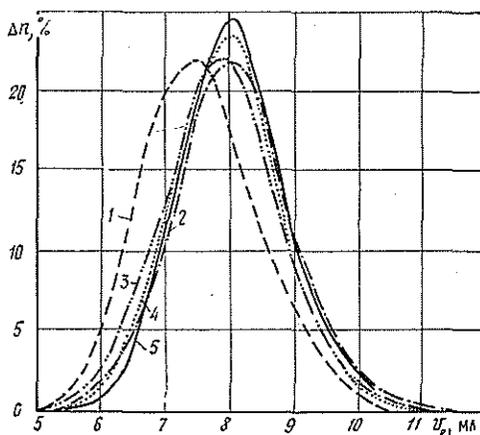
Таблица 4

Влияние продолжительности обработки на молекулярно-массовые характеристики кислородно-органо-растворительных лигнинов

Растворитель	Продолжительность обработки, мин	Целлюлоза		Молекулярно-массовые характеристики		
		Выход, % абс. сухой древесины	Массовая концентрация лигнина, %	$M_w$	$M_n$	$P$
80 %-й водный раствор уксусной кислоты	150	44,8	6,8	3300	1600	2,1
	180	49,7	5,7	4000	1800	2,3
	210	49,6	5,1	3600	1800	2,0
	240	42,4	3,4	3100	1600	1,9
60 %-й водный раствор ацетона	210	60,4	16,4	4100	2200	1,9
	300	40,4	2,4	3800	2100	1,8

Примечание. Варки еловой древесины проводили в качающихся автоклавах вместимостью 1 л — с уксусной кислотой, 2 л — с ацетоном (50 мин<sup>-1</sup>), температура 150 °С, начальное давление кислорода 1,5 МПа, гидромодуль 10, продолжительность подъема температуры (1 ч) включена в общую продолжительность варки.

Рис. 2. Совмещенные нормированные хроматограммы лигнина Бьеркмана (1) и лигнинов, выделенных из обработанных варочных растворов при различной продолжительности кислородно-уксуснокислотной варки: 2—2,5; 3—3,0; 4—3,5; 5—4,0 ч



Следует отметить, что препараты выделенных кислородно-уксуснокислотных лигнинов частично ацетилированы [3]. Наличие ацетильных групп увеличивает сродство к реакционной среде, способствует переходу лигнина в варочный раствор, а также образованию стабильных в условиях варки структур.

Введение в варочную систему воды повышает скорость делигнификации, но только до определенной концентрации [4]. Большое разбавление раствора уксусной кислоты не только не способствует процессу удаления лигнина, но даже замедляет его. При этом молекулярные массы выделенных лигнинов имеют тенденцию к увеличению, что может быть следствием усиления реакций конденсации в присутствии значительных количеств воды.

Уменьшение температуры при прочих равных условиях способствует снижению скорости делигнификации [4] и увеличению молекулярной массы переходящего в раствор лигнина. Можно предположить, что это происходит за счет большего вклада в процесс реакций ацетилирования (по сравнению с окислительными превращениями), а также повышения сродства к реакционной среде фрагментированного лигнина.

Снижение жидкостного модуля заметно не изменило молекулярно-массовых характеристик растворившегося лигнина (табл. 5).

Таблица 5

Влияние концентрации варочного раствора, температуры и жидкостного модуля на молекулярно-массовые характеристики кислородно-уксуснокислотных лигнинов

Объемная доля уксусной кислоты, %	Температура, °С	Модуль	Продолжительность процесса, мин	Целлюлоза		Молекулярно-массовые характеристики лигнина		
				Выход, % абс. сухой древесины	Массовая доля лигнина, %	$M_w$	$M_n$	$P$
85	150	10	227	52,0	5,2	3800	1800	2,1
80	150	10	210	49,6	5,1	3600	1800	2,0
75	150	10	180	46,7	5,2	3900	2100	1,9
60	145	10	210	35,6	13,5	3900	1900	2,1
80	145	10	210	56,7	11,8	4500	2100	2,1
80	145	5	210	53,0	9,4	4300	1900	2,3

Примечание. Условия проведения варок приведены в табл. 4.

Влияние окисления при делигнификации кислородом в среде уксусная кислота — вода на молекулярно-массовое распределение лигнина изучено при введении различного количества окислителя (табл. 6). При повышении давления кислорода в системе происходит интенсификация не только полимераналогичных превращений, но и деполимеризация перешедшего в раствор лигнина. Увеличение количества кислорода,

Таблица 6

Влияние начального давления кислорода на молекулярно-массовые характеристики лигнинов

Начальное давление кислорода, Па	Целлюлоза		Молекулярно-массовые характеристики лигнина		
	Выход, % абс. сухой древесины	Массовая доля лигнина, %	$M_w$	$M_n$	$P$
—	Непровар		3500	1400	2,6
0,9	41,3	14,8	4100	1200	3,4
2,1	39,7	6,2	3200	800	4,0

Примечание. Варке подвергали еловые опилки (2...3 мм), растворитель — 80 %-й водный раствор уксусной кислоты, температура 150 °С, гидромодуль 6, продолжительность 3 ч.

по-видимому, определяет доминирующую роль окислительного расщепления лигнина, о чем свидетельствует уменьшение молекулярной массы при повышении начального давления кислорода и резкое возрастание его полидисперсности.

Таким образом, при делигнификации различных пород древесины кислородом в водно-органических средах природа органического растворителя (ацетон, этиловый спирт, уксусная кислота) значительного влияния на молекулярно-массовые характеристики лигнина, выделенного из отработанного варочного раствора, не оказывает. Кислородно-органо-солеватные лигнины по сравнению с техническими обладают невысокими молекулярными массами и полидисперсностью. Это в сочетании с высокой функциональной насыщенностью [2, 6] делает их перспективными для последующей химической переработки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Дейнеко И. П. Химические превращения лигнина при делигнификации древесины кислородом: Дис... д-ра хим. наук.—Л., 1989.—400 с. [2]. Исследование

структуры кислородно-уксуснокислотных лигнинов методом ЯМР-спектроскопии / Н. Г. Костюкевич, В. А. Филиппов, Е. В. Гриненко, Ю. М. Архипов // Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины: Тез. докл. Междунар. конф.— Архангельск, 1992.— С. 103. [3]. Костюкевич Н. Г. Ацетилирование компонентов древесины в процессе кислородно-уксуснокислотной варки // Исследование в области химии древесины: Тез. докл. 6-й Межреспубл. школы-семинара.— Рига, 1991.— С. 43. [4]. Костюкевич Н. Г., Дейнеко И. П. Делигнификация древесины кислородом в среде уксусной кислоты // Химия древесины.— 1991.— № 2.— С. 12—16. [5]. Полнэлектронитные эффекты в эксклюзионной хроматографии лигнинов, лигноуглеводных комплексов и полисахаридов. 2. Эксклюзионная жидкостная хроматография лигнинов и лигноуглеводных комплексов в N,N-диметилформамиде и диметилсульфоксиде / А. Е. Русаков, М. А. Лазарева, П. П. Несредов и др. // Химия древесины.— 1989.— № 5.— С. 89—95. [6]. Delignification by oxygen in acetone-water media / M. Ya. Zarubin, I. P. Deineko, D. V. Evtuguin, A. Robert // TAPPI J.— 1989.— Vol. 72, N 11.— P. 163—168. [7]. Ekman K. H., Lindberg J. J. Notes of solubility of lignins in binary organic solvent mixtures // Suomen Kemistilehti.— 1960.— Vol. B39.— P. 89—96. [8]. Neio C. P. Delignification par les procedes alcalins et par solvolyse oxydante en milieux ethanol/eau et acetique acid/eau: PhD Thesis, INPG.— Grenoble, 1992.— 298 p. [9]. Oxygen acetone wood pulping. Products characterization and mechanism / I. P. Deineko, D. V. Evtuguin, M. Ya. Zarubin, A. Robert // Int. Symp. on Wood and Pulp Chem.— Raleigh, 1989.— P. 719—726. [10]. Schuerch C. Properties of liquids and their relation to the solubility and swelling. Isolation and fractionation of lignin // J. Amer. Chem. Soc.— 1952.— Vol. 74.— P. 5061—5067.

Поступила 23 декабря 1992 г.

УДК 630\*86

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНОУГЛЕВОДНОГО СОСТАВА ЩЕЛОКОВ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНО-АММИАЧНЫХ ОБРАБОТКАХ ДРЕВЕСИНЫ

О. Ф. ГОРБУНОВА, В. А. ПИВОВАРОВА, В. П. ЧЕРТОВСКАЯ,  
С. А. ВЕРБИЦКАЯ

Архангельский лесотехнический институт

В результате постадийной обработки древесины водными азотно-кислотными растворами и гидроксидами аммония или натрия образуются целлюлозная масса и отработанные растворы (щелока), содержащие перешедшие в раствор лигнины и углеводы нецеллюлозного характера. В промышленности этот способ делигнификации в настоящее время не используется ввиду недостаточной изученности вопросов образования и утилизации побочных продуктов, экологии. Ранее при исследовании азотнокислотно-аммиачной делигнификации [2] лигноуглеводный состав образующихся щелоков нами не был изучен.

Цель данной работы — исследовать лигноуглеводный состав азотно-кислотных и аммиачных маточных растворов и промывных вод, образующихся при делигнификации древесины.

В качестве объекта исследования использованы березовые опилки, березовая, осиновая и еловая щепа стандартных размеров. На I стадии они обработаны водным раствором азотной кислоты (концентрация 75...1000 г/л), на II стадии — аммиака (20...50 г/л в расчете на  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) с промывкой водой между стадиями. Образующиеся маточные растворы и промывные воды исследованы как щелока. Количество лигнина и углеводов в них определено с помощью электрофотолориметра КФК-2МП путем измерения оптической плотности в кювете толщиной 5 мм соответственно при длине волны 315 нм (метод калибровочных линий) и 590 нм (после обработки пробы антроном в серной кислоте [5, 7]).

Поскольку лигнины, содержащиеся в щелоках I стадии обработки, после отделения древесной массы заметно отличались по оптической плотности от лигнинов из щелоков II стадии, для их определения в ка-

честве стандартов использованы лигнины, полученные из соответствующих щелоков. При этом учтена и порода древесины. Калибровочные графики представлены на рис. 1.

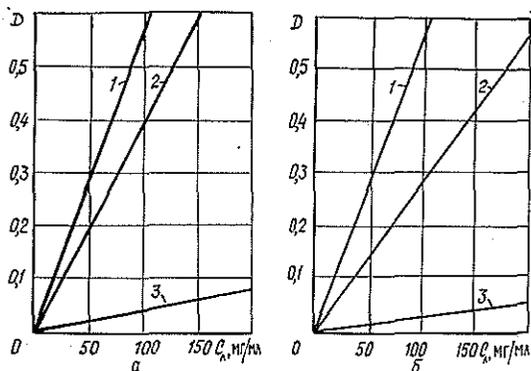


Рис. 1. Калибровочные графики для определения концентрации  $C_m$  лигнинов в щелоках после I (а) и II (б) стадий обработки различных пород древесины ( $\lambda = 315$  нм): 1 — ель; 2 — береза, осина; 3 — калибровочная кривая, учитывающая поправку на лигнин при количественном определении углеводов ( $\lambda = 590$  нм)

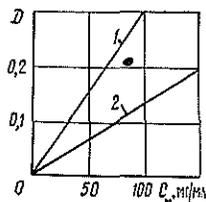


Рис. 2. Калибровочные графики для определения концентрации моносахаридов  $C_m$  в щелоках от варки различных пород древесины (ширина кюветы 5 мм): 1 — ель; 2 — береза, осина

При построении калибровочных графиков для определения углеводных компонентов щелоков в качестве стандарта использованы смеси моносахаридов двух составов, в зависимости от породы древесины (рис. 2). При использовании березы и осины смесь содержала 79,6 % ксилозы, 4,4 % галактозы, 7,5 % глюкозы, 4,8 % маннозы, 3,7 % арабинозы; ели — 5,8 % галактозы, 11,5 % глюкозы, 54,7 % маннозы, 4,5 % арабинозы, 23,6 % ксилозы (относительно суммы моносахаридов). Эти данные взяты исходя из состава легкогидролизуемых полисахаридов для соответствующих древесных пород [5].

Из результатов анализа щелоков (табл. 1) березовых опилок следует, что за первые 15 мин азотнокислотной обработки растворилось всего 10,7 % углеводов, за 30 мин — 23 %, после 45 мин этот показатель изменился незначительно. Массовая доля лигнина в азотнокислотных щелоках колебалась в пределах 11,4... 14,0 %. Общее количество растворившихся лигнина и углеводов на I азотнокислотной стадии составляло 35,5... 39,5 %. При обработке полученной на I стадии массы водным аммиаком на II стадии дополнительно переходило в раствор 9,9... 6,0 % лигнина. Концентрация в щелоках углеводов, определенных по разности остаточной древесноволокнистой массы I стадии и суммы остаточной целлюлозной массы и растворенного лигнина II стадии, колебалась от 0,5 до 2,5 %, при большей продолжительности I стадии (60... 120 мин) доля растворившихся полисахаридов составляла 0,5... 0,7 %. Общее количество определяемых компонентов с учетом остаточной древесной или целлюлозной массы равнялось 91,2... 95,7 %.

При азотнокислотной обработке 20 г щепы в течение 1,5... 2,5 ч образующиеся щелока содержали (табл. 2) меньше лигнина (для березы 8,60... 9,06 %, ели 5,33... 6,47 %). В случае более крупных варок (200 г) как березовой, так и осиновой щепы азотнокислотные щелока имели в своем составе немного меньше лигнина (7,43... 7,53 %). Время

Таблица 1

Состав, % от абс. сухой древесины, щелоков I и II стадий получения целлюлозы при азотнокислотно-аммиачной обработке

Продолжительность обработки I стадии, мин	I стадия					II стадия			
	Остаточная древесноволокнистая масса	Растворимые в щелоке вещества			Всего	Остаточная целлюлозная масса	Растворимый лигнин	Всего	Углеводы
		углеводного характера	лигнинного характера	Итого					
15	85.7	10.7	...	10.7	95.8	73.9	8.6	82.5	3.2
30	59.8	23.0	12.5	35.5	95.3	48.3	9.0	57.3	2.5
45	...	25.3	11.4	37.7	...	48.4	9.6	58.0	...
60	58.2	25.5	11.5	37.0	95.2	47.6	9.9	57.5	0.7
90	54.1	25.5	13.2	38.7	92.8	46.4	7.0	53.4	0.7
120	51.7	25.5	14.0	39.5	91.2	45.2	6.0	51.2	0.5

Примечание. Условия варки: масса березовых опилок 10 г, концентрация  $\text{HNO}_3$ —70 г/л, модуль 5, температура I стадии 90...95 °С, II—80...83 °С, продолжительность II стадии 1 ч.

Таблица 2

Результаты определения лигнина и углеводов, %, растворенных в щелоках при азотнокислотно-аммиачной обработке древесной щепы

Индекс обработки, порода древесины	I стадия			II стадия			Всего лигнина и углеводов на I, II стадиях	Выход целлюлозной массы	Общее количество определяемых веществ
	Лигнин	Углеводы	Итого	Лигнин	Углеводы	Итого			
114, береза	8,60	23,90	32,50	12,40	4,50	16,90	49,40	<u>47,65</u> 1,15	97,05
115, береза	8,50	19,10	27,60	11,40	8,96	20,36	47,96	<u>49,58</u> 0,00	97,54
116, береза	9,06	25,64	34,70	12,14	1,31	13,45	48,15	<u>48,23</u> 1,13	96,38
119, осина	5,76	11,99	17,75	8,50	5,57	14,07	31,82	<u>53,40</u> 5,47	85,22
120, осина	7,43	20,34	27,77	8,87	5,79	14,66	42,43	<u>53,82</u> 4,89	96,25
121, береза	7,30	19,27	26,57	12,42	4,97	17,39	43,96	<u>51,89</u> 10,81	95,85
122, береза	7,53	23,39	30,92	10,82	1,34	12,16	43,08	<u>47,49</u> 2,18	90,57
124, ель	5,33	13,06	18,39	15,33	2,48	17,81	36,20	<u>54,80</u> 9,20	91,00
125, ель	6,47	13,84	20,31	13,47	2,07	15,54	35,85	<u>51,50</u> 6,45	87,35

Примечания. 1. Углеводы определены в расчете на полисахариды. 2. Условия обработки на I и II стадиях для варок с индексами 114—116: масса щепы  $m = 20$  г, концентрация  $\text{HNO}_3$   $C_1 = 75$  г/л, модуль  $M = 5$ , продолжительность пропитки при температуре  $t = 93 \dots 95$  °С в течение 120 мин, концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$   $C_2 = 28 \dots 35$  г/л,  $M = 5$ , пропитка при  $t = 80 \dots 85$  °С—60 мин. 3. Условия для варок 119—122:  $m = 200$  г,  $C_1 = 80 \dots 85$  г/л,  $M = 5$ , пропитка при  $t = 20$  °С—180 мин, при  $t = 90 \dots 95$  °С—100...120 мин,  $C_2 = 33$  г/л,  $M = 5$ , пропитка при  $t = 80 \dots 85$  °С—60...80 мин. 4. Условия для варок 124, 125:  $m = 20$  г,  $C_1 = 100$  г/л, пропитка при  $t = 20$  °С—120 мин, при  $t = 93 \dots 95$  °С—120...180 мин,  $C_2 = 48$  г/л,  $M = 5$ , пропитка при  $t = 80 \dots 85$  °С—60 мин.

обработки щепы максимальное (1,5... 2,0 ч). Массовая доля углеводов в щелоках после обработки щепы несколько меньше (19,1... 23,9 %), чем опилок для соответствующего типа древесины. Более низкой концентрацией растворенных углеводов (13,06... 13,84 %) характеризовались щелока от обработки еловой щепы (124-1, 125-1). Общее количество растворившихся лигнина и углеводов для березы и ели составило соответственно 27,60... 34,70 и 18,39... 30,92 %.

В щелоке II стадии после экстракции аммиаком остаточной массы в раствор переходило 10,82... 12,42 % лигнина в случае березы, 8,50... 8,87 % — осины, 13,47... 15,33 % — ели. Содержание углеводов в щелоках II стадии изменялось в более широких пределах (1,31... 8,96 %) при обработке щепы, чем опилок. Общий выход лигнинных и углеводных компонентов с учетом полученной целлюлозной массы для древесины осины и березы в основном составлял 95,85... 97,95 %, для древесины ели — 89,35... 91,00 %. Это, по-видимому, объясняется неодинаковым составом исходной древесины [5, с. 58—59], т. е. различным содержанием в них продуктов нелигнинного и неуглеводного характера, а также некоторым отличием в образовании продуктов деструкции в процессе азотнокислотной обработки [1].

При охлаждении маточных растворов после I стадии обработки получены лигнины в виде оранжевого аморфного осадка. Их выход не превышал 5,0 % от растворившегося в данном щелоке. Из аммиачных щелоков при подкислении соляной кислотой осаждали лигнины, представляющие собой аморфные порошки темно-коричневого цвета. Их выход составлял 30... 45 % от растворившихся в щелоках.

Из характеристики образцов, представленной в табл. 3, видно, что по содержанию метоксильных групп лигнины, выделенные из щелоков I и II стадий, близки, в то же время лигнины после I стадии обработки древесины осины и березы более окислены по сравнению с образцами ели и образцами II стадии обработки.

Исходя из более высокого начального содержания метоксильных групп в исходной древесине, следует отметить, что в процессе азотнокислотной обработки лигнин березовой древесины деметилируется в большей степени, чем еловой. Образцы, выделенные из щелоков II стадии обработки, содержали больше азота (до 6 %), по сравнению с образцами I стадии, и меньше карбоксильных групп [2], что может служить косвенным подтверждением того, что на II стадии проходят реакции образования амидов кислот.

Для уточнения полученных данных щелока II стадии после подкисления и отделения основной части лигнина концентрировали путем упаривания (примерно в 10 раз) и подвергали обработке 12 %-й соляной кислотой для определения в них пентозных углеводов. При действии

Таблица 3

Состав, %, лигнинов из азотнокислотного и аммиачного щелоков

Препарат, индекс обработки	Метоксильные группы	Углерод	Водород	Примечание
Лигнин из щелока I стадии:				
117 — 120-I	7,42	46,30	7,30	Осина
122-I	8,26	43,74	5,30	Береза
124 — 125-I	7,50	53,54	4,88	Ель
Лигнин из щелока II стадии:				
111-II	8,34	53,01	7,77	Береза
114-II	8,53	53,14	5,60	»
124-II	9,23	55,75	4,49	Ель
НДК-I (спирто-азотный)	9,47	49,82	4,93	»

кипящей 12 %-й соляной кислоты пентозные полисахариды гидролизова-  
лись до пентоз с последующим превращением в фурфурол [8], для ко-  
личественного определения которого использовали полярографический  
метод [3].

Таблица 4

Результаты определения фурфурола и пентозанов  
после обработки 12 %-й HCl  
в упаренных щелоках от обработки березовой древесины

Препарат, индекс обработки	Массовая доля, % от древесины			Пенто- заны, % от угле- водов, содер- жащихся в щелоке
	углево- дов (антро- новый метод)	фурфурола после гидролиза в расчете		
		на фур- фурол	на пент- тозаны	
Частично упаренный щелок:				
109-II	10,10	2,39	3,73	36,83
110-II	7,20	2,16	3,37	46,30
111-II	4,70	1,80	2,75	44,36
Концентрат				
104-I	5,90	2,49	3,88	91,30
Концентрат				
104-II	2,65	0,66	1,03	54,00

Как видно из табл. 4, выход фурфурола составлял 1,80... 2,39 %, в пересчете на пентозаны — 2,75... 3,73 % от древесины или 36,83... 46,30 % от углеводов, содержащихся в исходных щелоках. Углеводная часть упаренных щелоков (концентратов) I стадии обработки почти полностью состоит из пентозных углеводов, а II — на 36,8... 54,0 %.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что после делигнификации древесины водными растворами азотной кислоты образуются щелока, в которых сохраняются как углеводные, так и лигнинные компоненты древесины. Эти щелока могут служить для получения вторичных продуктов (фурфурол, двухосновные кислоты и другие органические вещества) [6] и могут быть использованы как источник азотсодержащего органо-минерального удобрения [4].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горбунова О. Ф., Асютченко Л. В., Богомолов Б. Д. Полярографическое определение цианид-ионов // Лесн. журн.—1992.— № 6.— С. 80—84.— (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Горбунова О. Ф., Боголицына Г. М., Кочергина Г. Г. О делигнификации с азотной кислотой // Лесн. журн.—1991.— № 3.— С. 89—95.— (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Горбунова О. Ф., Богомолов Б. Д., Крылова Л. И. Определение фурфурола // Лесн. журн.—1983.— № 3.— С. 92—98.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Использование щелоков азотно-кислотной варки целлюлозы в качестве азотсодержащего удобрения / В. С. Громов, А. П. Земте, В. А. Османис, Ю. С. Хрод // Химия и биология — сельскому хозяйству: Тез. докл. II Респ. совещания.— Рига, 1976.— С. 101—102. [5]. Количественный химический анализ растительного сырья / В. И. Шарков, И. И. Куйбина, Ю. П. Соловьева, Т. А. Павлова.— М.: Лесн. пром-сть, 1976.— 72 с. [6]. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг; Пер. с англ.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 629 с. [7]. Пивоварова В. А., Богомолов Б. Д. Количественное определение углеводов в лигноуглеводных комплексах антроновым методом // Химия древесины.— 1977.— № 2.— С. 45—47. [8]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, Б. П. Шеголев, Т. Л. Аким и др.— М.: Лесн. пром-сть, 1965.— 411 с.

УДК 630\*86

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ  
ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ АЗОТНОКИСЛОТНЫХ ЩЕЛОКОВ**

*О. Ф. ГОРБУНОВА, В. П. ЧЕРТОВСКАЯ, В. А. ПИВОВАРОВА,  
С. А. ВЕРБИЦКАЯ, Л. В. ГЕРАСИМОВА*

Архангельский лесотехнический институт

В процессе двухстадийной азотнокислотно-аммиачной делигнификации древесины образуются азотнокислотные и аммиачные экстракты [3] (по аналогии с существующими сульфатным и сульфитным процессами называем щелоками). В качестве основных компонентов азотнокислотные щелока содержат 23,0...25,0 % углеводных компонентов и 7,5...15,1 % лигнина. Выход древесноволокнистой массы на промежуточной стадии делигнификации составляет обычно от 60 до 80 % (например при обработке березовых опилок в течение 15...60 мин). Аммиачные щелока состоят в основном из лигнина (8...12 %) с примесью углеводов (1,5...5,0 %), содержание которых зависит от условий азотнокислотной обработки и вида исходного материала. Растворы, образующиеся в результате делигнификации, необходимо в дальнейшем перерабатывать для более полного использования составляющих древесины и реагентов.

Нами изучено изменение состава азотнокислотного щелока в процессе упаривания в целях установления возможности регенерации исходных реагентов и использования образующихся побочных продуктов.

Упаривание азотнокислотного щелока первой стадии делигнификации проведено с использованием небольшого вакуума (перистальтический насос 372.С., остаточное давление 360...400 мм рт. ст.) для испарения легколетучих продуктов при температуре не выше 95 °С. Неконденсируемые вещества поглощали 4 %-м гидроксидом натрия, окись азота — водной перекисью водорода.

В результате упаривания азотнокислотного щелока получены дистилляты, поглотительные растворы и концентраты нелетучих веществ. Образующиеся растворы были подвергнуты полярографическому исследованию, а в концентратах, кроме того, определено содержание лигнина и углеводов.

Азотнокислотные концентраты представляли собой водорастворимую смолу от темно-желтого до коричневого цвета, которая при длительном хранении в эксикаторе затвердевала. Выход концентратов и результаты определения в них лигнина и углеводов представлены в табл. 1. Из полученных данных видно, что выход для древесины березы на 7...10 % ниже, а для древесины ели близок к суммарному содержанию лигнина и углеводов в исходном щелоке. Как показали анализы, концентраты щелоков от варки древесины березы содержали 34,42...76,23 % лигнина и 34,74...62,35 % углеводов, ели — 39,85...69,41 % лигнина и 4,91...26,35 % углеводов в расчете на содержащиеся в исходном щелоке. Следовательно, в процессе концентрирования азотнокислотного щелока лигнинные и углеводные компоненты претерпевают изменения с образованием летучих и нелетучих соединений.

Для того чтобы проследить за изменением лигноуглеводных компонентов, проведено определение их содержания по мере концентриро-

Таблица 1

Индекс обработки	Выход концентрата	Массовая доля лигнина и углеводов в исходном щелоке	Массовая доля, %, в концентрате						В сумме от концентрата
			лигнина			углеводов			
			От концентрата	От лигнина в щелоке	От древесины	От концентрата	От углеводов щелока	От древесины	
	% от древесины								
111-I	22,1	29,10	16,23	38,50	3,58	31,18	34,74	6,88	47,41
114-I	21,0	32,50	14,07	34,42	2,96	45,17	39,66	9,48	59,24
115-I	21,4	27,60	30,29	76,23	6,48	55,67	62,35	11,91	85,96
116-I	22,9	34,70	27,17	68,65	6,22	63,00	56,20	14,41	90,17
124-I	17,1	18,39	21,70	69,41	3,70	4,83	6,28	0,86	26,53
125-I	19,8	20,31	14,43	44,05	2,85	3,42	4,91	0,68	17,85
126-I	19,5	16,50	10,92	39,85	2,10	2,10	26,35	2,96	13,02
127-I	16,6	15,19	19,30	67,87	3,19	3,19	19,06	2,00	22,49

Примечание. Варки березы — с 111 по 116, ели — с 124 по 127.

Таблица 2

Исследуемый образец	Объем, мл/степень концентрирования	Лигнин		Углеводы		Примечание
		г/л	% от древесины	г/л	% от древесины	
Щелок 117 — 118-I:						
исходный	2130	14,10	7,50	43,60	25,10	Древесина осины, 200 г
частично упаренный концентрат	67/30	57,00	1,40	85,00	1,30	»
	...	19,43*	2,10	4,80	0,51	»
Щелок 121-I:						
исходный	1360	10,50	7,30	27,85	19,27	Древесина березы 200 г
частично упаренный	156/9	23,00	1,80	173,72	13,72	»
»	47/28	44,00	1,01	336,0	8,01	»
концентрат	...	13,84*	2,26	35,95	6,05	»
Щелок 122-I:						
исходный**	1355	15,68	7,55	34,36	23,30	»
частично упаренный*	495/2,9	38,00	7,57	74,70	18,55	»

\* Лигнин и углеводы определены в процентах от концентрата.

\*\* Исходный щелок перед упариванием нейтрализован аммиаком.

вания щелока (табл. 2). Из данных таблицы видно, что при снижении объема кислых растворов после обработки осинового щепы в 9 раз за счет отгонки воды содержание лигнина в более концентрированном растворе уменьшилось в 4 раза, при снижении объема в 28—30 раз — в 5—7 раз, соответственно снижение содержания углеводов для березы наблюдалось в 1,4—2,4 раза, для осины — в 19,2 раза. Следует отметить, что при упаривании (например в 3 раза) азотнокислотного щелока, нейтрализованного аммиаком, концентрация лигнина не изменялась, а углеводов снижалась в 1,25 раза.

На промежуточных стадиях концентрирования азотнокислотного щелока от варки древесины осины (снижение объема в 30 раз) получали светло-желтый сиропообразный раствор, при охлаждении которого выделена масса игольчатых кристаллов, по составу близкая к дигидрату щавелевой кислоты ( $C = 21,42\%$ ,  $H = 5,95\%$ ).

Наиболее вероятным источником образования щавелевой кислоты может быть как пропановая цепочка, так и ароматическое кольцо лигнина.

При этом могут образовываться и другие дикарбоновые кислоты. Образование щавелевой кислоты возможно и при глубокой деструкции полисахаридов [8].

Выход щавелевой кислоты при упаривании азотнокислотных щелоков от варки осины и непровара березы представлен в табл. 3. Максимальный выход составил 21,3...23,4 % от лигнина, содержащегося в щелоке. Снижение в некоторых случаях выхода до 4,4 % свидетельствовало о том, что одновременно с реакцией образования щавелевой кислоты в результате окисления лигниновых структур идут реакции декарбоксилирования до двуокиси углерода и монокарбоновых кислот:

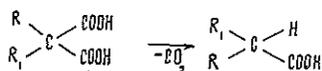


Таблица 3

Индекс обработки	Лигнин, % от древесины		Щавелевая кислота, %		Примечание
	в щелоке	в концентрате	от исходной древесины	от лигнина в щелоке	
117—118-I	7,50	2,10	1,75	23,4	Древесина осины
119-I	5,75	0,50	0,25	4,4	» »
120-I	7,43	1,60	1,60	21,4	» »
123-I	4,13	...	4,50	108,9	Непровар березы

При упаривании азотнокислотных щелоков от варки древесины березы кристаллы щавелевой кислоты не образовались, возможно, из-за процесса декарбоксилирования:



Реакция декарбоксилирования катализируется как кислотами, так и основаниями. В процессе доупаривания концентрированных азотнокислотных растворов в присутствии остаточной азотной кислоты происходит разложение образовавшейся щавелевой кислоты. Однако при осторожном концентрировании азотнокислотного щелока, полученного при варке березового непровара, количество кристаллического осадка щавелевой кислоты соответствовало лигнину, растворенному в щелоке.

Ранее проведенные нами опыты по нитрованию сульфатного и гидролизного лигнинов [2] показали, что водорастворимая их часть при упаривании также давала щавелевую кислоту с выходом для сульфатного и гидролизного соответственно 22,0...28,0 и 12,6 % (в расчете на исходный лигнин). Выход нитролигнина из сульфатного и гидролизного составил соответственно 37,4...38,8 и 78,3 %.

При упаривании азотнокислотных растворов от обработки ели (на промежуточных стадиях) также отмечено образование игольчатых кристаллов щавелевой кислоты, однако последние не были отделены от раствора и исчезали при дальнейшем его концентрировании до смолообразного продукта.

Результаты, полученные при упаривании азотнокислотных растворов индивидуальных веществ (табл. 4), показали также значительные изменения как лигнина, так и углеводов. В зависимости от условий обработки терялось в виде летучих продуктов 5...25 % от загруженных

Таблица 4

Исследуемый образец	Выход после обработки, % от исходного	Массовая концентрация после обработки, мг/л	Оптическая плотность		Лигнин		Углеводы	
			при $\lambda = 315$ мн	при $\lambda = 590$ нм	мг/л	% от исходного	мг/л	% от исходного
Ксилоза*	96,0	432	0,129	0,004	38,0	8,02	Следы	
Ксилоза**	88,5	462	0,170	0,080	44,0	8,42	71,0	13,6
Глюкоза***	75,2	285	0,244	0,006	4,5	11,85	Следы	
Нитролигнин****	91,7	102	0,274	—	82,0	65,96	...	...

\* Условия обработки: образец массой  $m = 63,6$  мг растворен в 10 мл 10 %-й  $\text{HNO}_3$  и упарен досуха при температуре  $t = 95$  °С.

\*\* Образец с  $m = 127,0$  мг растворен в 5 мл 30 %-й  $\text{HNO}_3$  и упарен досуха при 95 °С.

\*\*\* Образец с  $m = 61,8$  мг растворен в 10 мл 30 %-й  $\text{HNO}_3$ , упарен досуха. Снова добавлено 5 мл 30 %-й  $\text{HNO}_3$ , раствор упарен при 95 °С.

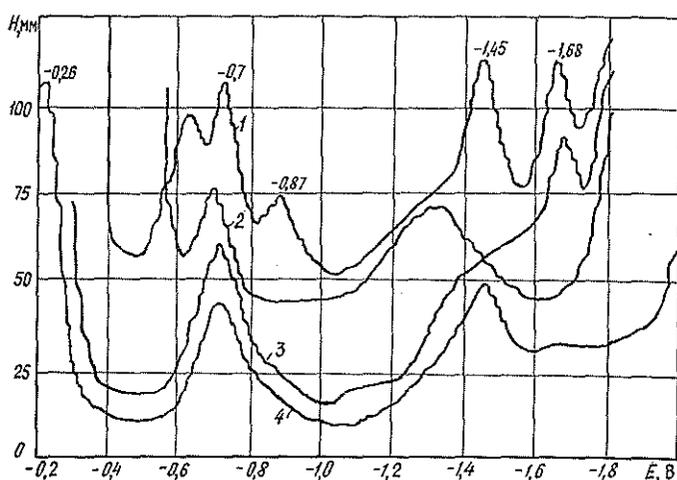
\*\*\*\* Образец с  $m = 121,4$  мг из сульфатного лигнина осины растворен в 5 мл 30 %-й  $\text{HNO}_3$  и упарен досуха при 95 °С.

веществ. При этом ксилоза и глюкоза почти полностью превращались в вещества неуглеводного характера, часть их (8,0... 11,8 %) определялась как лигнин. При обработке нитролигнина в виде летучих продуктов терялось 18 %, и остаточный продукт содержал только 66 % лигнина. Установлено, что чем быстрее проводили упаривание, тем меньшим изменениям подвергались исходные лигноуглеводные вещества.

Таким образом, при упаривании азотнокислотных щелоков, содержащих лигноуглеводные компоненты, получены концентраты, выход которых ниже, чем содержание лигнина и углеводов в исходных щелоках, за счет образования летучих веществ (синильная кислота [1]), газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) и низкомолекулярных алифатических кислот (уксусная, муравьиная и др.).

Кроме того, при упаривании азотнокислотного щелока образовывались водные дистилляты, часть летучих соединений поглощалась водным раствором гидроксида натрия, в котором были определены цианид-ионы [1] и остаточная щелочность. Полученные растворы исследованы с использованием переменного-токовой полярографии. На рисунке представлены полярограммы исходного азотнокислотного щелока, дистиллята, поглотительного щелочного раствора и концентрата на фоне 0,05 М гидроксида лития. На полярограмме исходного азотнокислотного щелока имеются пики в области потенциалов ( $E$ )  $-0,7...-0,8$  В, ответственные за нитрогруппы лигнина, и широкая полоса в области  $-1,3...-1,8$  В (кривая 1), которая может принадлежать сопряженным с ароматическим кольцом структурам с карбонильными группами [2, 4, 8]. Полярограммы дистиллятов (кривая 3) содержат пики в области  $-0,63...-0,87$  В, что указывает на образование в процессе упаривания летучих нитросоединений, например нитробензола ( $-0,63$  В) и орто-нитрофенола ( $-0,7; -0,8$  В). Пики при  $-1,45$  и  $-1,68$  В в дистилляте указывают на присутствие фурфурола и формальдегида. Суммарное количество нитросоединений, определенное полярографическим методом, не превышало 0,04 %, фурфурола и формальдегида 0,06 и 0,13 % в расчете на исходную древесину [6, с. 44]. На полярограмме концентрата имелись пики нитрогрупп ( $-0,7...-0,8$  В) и сопряженных структур ( $-1,45...-1,7$  В). Возможно, последние более характерны для продуктов, образующихся из углеводных компонентов щелока.

В результате упаривания отработанных азотнокислотных щелоков частично, примерно на 50... 65 % от загруженной, регенерировалась



Полярограммы продуктов, содержащихся в упаренном азотнокислотном щелоке (фон 0,05 М гидроксид лития; объем 20 мл): 1 — дистиллят (5 мл); 2 — щелочной поглотительный раствор (5 мл); 3 — исходный маточный раствор — щелок (0,1 мл); 4 — азотнокислотный концентрат (6,0 мг)

азотная кислота. В дистилляте ее количество не превышало 26,3 %, в поглотителях — 34,6...41,6 % от загруженной. Остаточное содержание кислоты в концентратах составляло 1,5...4,0 % от концентрата (в расчете на  $\text{NO}_3^-$ ). При упаривании терялось до 25 % от загруженной кислоты, которая разлагалась, реагируя с органическими компонентами щелока с образованием азота и его окислов. Последние дополнительно улавливали в поглотителе с пероксидом водорода.

#### Методика эксперимента

Азотнокислотные щелока были получены обработкой щепы березы, осины и ели стандартных размеров  $2,5 \times 2,0$  см при толщине 3...4 мм водной азотной кислотой концентрацией 75...100 г/л (модуль 5...6). Обработка производилась при температуре 92...93 °С в течение 2,0...2,5 ч с предварительной пропиткой при комнатной температуре в течение 2...3 ч. Полученные азотнокислотные экстракты и промывные воды после отделения древесноволокнистой массы упаривали при небольшом вакууме на водяной бане [3, 6]. Установка для упаривания азотнокислотного щелока состояла из круглодонной колбы вместимостью 0,2...2,0 л, холодильника Либиха, приемника дистиллята, поглотительной склянки Дрекслея с 4 %-м гидроксидом натрия, промежуточной склянки Вульфа и перистальтического насоса типа 372.С. При использовании 200 г щепы (осина, береза) с постепенным переходом от больших объемов к малым был выделен кристаллический продукт, проведено дальнейшее доупаривание щелока и его досушивание в фарфоровой чашке на водяной бане. Концентрация лигнина определена фотоколориметрическим методом при длине волны  $\lambda = 315$  нм с использованием калибровочного графика; углеводов — после реакции с антроном при длине волны  $\lambda = 530$  нм в сернокислой среде [7] на электрофотоколориметре КФК-2МП. Упаривание индивидуальных веществ (ксилоза, глюкоза, нитролигнин) проведено в фарфоровой чашке на водяной бане. Упаренный и доведенный до постоянного веса остаток растворен в опре-

деленном объеме воды или слабой (0,05 М) щелочи, и в нем определено содержание лигнина и углеводов, как в случае азотнокислотных концентратов. Поляррографические исследования осуществлены на поляррографе ПУ-1 в переменноточковом режиме ТАСТ с предварительной продувкой гелием. В качестве фона использован 0,05 М водный гидроксид натрия. Индикаторным электродом служила ртутная капля (время жизни 7 с, время задержки 1,1 с), электродом сравнения — хлорсеребряный электрод. Для количественных определений использован метод калибровочных линий или метод добавок [1, 5].

### Выводы

1. При упаривании азотнокислотных растворов, образующихся на первой стадии делигнификации древесины, получены кислые концентраты, содержащие измененные лигнины и углеводы, а также остаточную азотную кислоту.

2. В процессе концентрирования до 25 % азотной кислоты расходуется на вторичные реакции с лигнинными и углеводными компонентами.

3. На промежуточных стадиях концентрирования азотнокислотного щелока выделено от 4,4 до 23,4 % щавелевой кислоты в расчете на растворенный лигнин.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горбунова О. Ф., Асютченко Л. В., Богомолов Б. Д. Поляррографическое определение цианид-ионов // Лесн. журн.—1992.—№ 6.—С. 118—122.— (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Горбунова О. Ф., Боголицына Г. М., Коробова Е. Н. Исследование нитролигнинов // Лесн. журн.—1990.—№ 6.—С. 99—103.— (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Горбунова О. Ф., Боголицына Г. М., Кочергина Г. Г. О делигнификации с азотной кислотой // Лесн. журн.—1991.—№ 3.—С. 89—95.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Горбунова О. Ф., Богомолов Б. Д. О поляррографических волнах лигнина на фоне гидроксида лития // Лесн. журн.—1973.—№ 3.—С. 114—118.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Горбунова О. Ф., Крылова И. И. Определение фурфурола в сточных водах целлюлозных и гидролизных заводов // Безотходные технологические процессы химической переработки древесины и охрана окружающей среды: Тез. докл.—Рига, 1981.—С. 163—166. [6]. Изучение измененных химических и физико-химических свойств лигнинных и нелигнинных компонентов при делигнификации лиственной и хвойной древесины с использованием кислых и основных реагентов в процессе разработки экологически безопасного способа получения целлюлозы: Отчет НИР АЛТИ; Руководитель Б. Д. Богомолов.—№ ГР 01.9.2.0001819.—Архангельск, 1991.—72 с. [7]. Пивоварова В. А., Богомолов Б. Д. Количественное определение углеводов в лигноуглеводных комплексах антроновым методом // Химия древесины.—1977.—№ 2.—С. 45—47. [8]. Химия углеводов / И. Н. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев и др.—М.: Химия, 1967.—671 с.

Поступила 7 апреля 1993 г.

УДК 543.422.5 : 547.922.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ДИОКСАНЛИГНИНА ЕЛИ ПРИ ДЕЙСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И БОРГИДРИДА НАТРИЯ

Л. В. КАНИЦКАЯ, А. Н. ЗАКАЗОВ, О. А. РОССИНСКИЙ,  
А. В. РОХИН, В. А. БАБКИН

Иркутский институт органической химии СО РАН  
Иркутский государственный университет

Важнейшей тенденцией развития целлюлозно-бумажной промышленности в последние годы является рост производства полуфабрикатов высокого выхода. Одна из основных проблем на пути использования

таких полуфабрикатов для производства высококачественных видов бумаги — отсутствие эффективных и экономичных способов неделигнифицирующей отбелки. Природа хромофорных групп компонентов древесины еще недостаточно ясна. Однако известно, что лигнин ответственен за 80...95 % специфического поглощения в видимой области [9, 11].

Основные выводы о механизмах восстановительного и окислительного обесцвечивания получены на основании экспериментов с модельными соединениями лигнина [1, 2, 5, 10]. Поэтому интерпретировать результаты отбелки древесной массы следует осторожно. Детальное исследование изменений структуры лигнина при окислительном и восстановительном воздействии затруднено исключительной сложностью этого природного полимера. Успехи в изучении процессов отбелки могут быть достигнуты с развитием исследований природы лигнина и его хромофорной системы с привлечением комплекса высокоинформативных физико-химических методов анализа.

В данной работе для выяснения основных изменений структуры лигнина при действии на него окисляющих и восстанавливающих реагентов использованы методы УФ-, ЯМР<sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-спектроскопии. В качестве отбеливающих реагентов выбраны распространенные в промышленности пероксид водорода и боргидрид натрия. Объект исследования — лигнин ели, полученный ацидолизом из древесной массы. Считается, что этот метод позволяет выделить лигнин наиболее полно и наименее видоизмененным [7].

Препараты лигнина готовили из свеженарубленной щепы ели. Размол щепы производили на дисковой мельнице VN-7 при атмосферном давлении, удаление смолистых веществ из древесной муки — экстракцией этилацетатом в аппарате Сокслета в течение 8 ч. Прозекстратированные опилки сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 10 ч.

Диоксанлигнин ели выделяли по методу Пеппера [5]. Выход лигнина составил 5 % от древесной массы.

Отбелку диоксанлигнина ели осуществляли пероксидом водорода и боргидридом натрия. Выбор оптимальных условий отбелки контролировали с помощью спектрофотометра СФ-26 по поглощению при длине волны  $\lambda = 340$  нм. Условия пероксидной отбелки: расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 %, силиката натрия — 10,5 %, щелочи — 0,5 %; начальное значение pH 10,5, конечное — 8,0...8,5; температура 70 °С; продолжительность 1 ч. Условия отбелки боргидридом натрия: расход NaBH<sub>4</sub> 10 %; pH 10,5; температура 60 °С; продолжительность 1 ч.

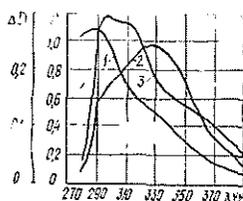
Для испытаний взяты следующие образцы: 1 — диоксанлигнин ели; 2 — диоксанлигнин ели, обработанный H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 3 — диоксанлигнин ели, обработанный NaBH<sub>4</sub>. Элементный состав образцов 1, 2 и 3 соответственно: С — 63,46, Н — 6,31, О — 30,23 % масс.; С — 65,40, Н — 6,95, О — 27,65 % масс.; С — 63,09, Н — 7,26, О — 27,60 % масс. Для получения информации об изменении спектрального состава препаратов лигнина использовали спектрофотометр «Spesord-40M». В качестве растворителя применяли смесь диоксан — вода в соотношении 9 : 1. Концентрация растворов препаратов лигнина составляла 0,025 мг/мл.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C образцов 1—3 регистрировали на спектрометре «Bruker WP-200SY» на рабочей частоте 200,1 (<sup>1</sup>H) и 50,3 МГц (<sup>13</sup>C) в импульсном режиме с использованием квадратурного детектирования. Ширина спектра ЯМР <sup>1</sup>H для растворов в дейтерохлороформе (CDCl<sub>3</sub>) и гексаметилфосфортриамиде-d<sub>18</sub> (ГМП) составляла соответственно 3000 и 10 000 Гц. Ширина спектра ЯМР <sup>13</sup>C — 20 000 Гц. Рабочий объем памяти компьютера — 16 К; релаксационная задержка — 4,0 (<sup>1</sup>H) и 2,5 с (<sup>13</sup>C). Число проходов — 128 (<sup>1</sup>H) и 6000...10 000 (<sup>13</sup>C).

Подспектры первичных, третичных и вторичных, четвертичных атомов углерода получены по методу спинового эха с мультиплетной расфазировкой (модифицированные АТР — Attached Proton Test; GASPE — Gated Spin Echo; CSE — Conventional Spin Echo) ( $\tau = 160$  Гц) [6]. Во всех экспериментах  $^{13}\text{C}$  шумовая развязка от протонов выключалась во время релаксационной задержки. Ширина импульса —  $90^\circ$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). Для регистрации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  использовали 10...20 %-е растворы лигнинов в диметилсульфоксиде- $d_6$  (ДМСО) и в качестве релаксанта триацетилацетонат хрома концентрацией 0,02 М. Химические сдвиги измерены относительно триметилсилана (ТМС).

Определение основных изменений хромофорного состава окисленных и восстановленных препаратов диоксанлигнина производили по разностным спектрам методом УФ-спектроскопии (рис. 1). Известно [2, 5], что боргидрид натрия является селективным восстановителем карбонильных групп лигнина, а пероксид водорода взаимодействует с сопряженными с бензольным кольцом олефинами,  $\alpha$ - и  $\beta$ -ненасыщенными альдегидами,  $\alpha$ - и  $\beta$ -кетонами.

Рис. 1. УФ-спектр диоксанлигнина ели (1) и разностные спектры исходного и отбеленных препаратов диоксанлигнина пероксидом водорода (2) и боргидридом натрия (3)



При выбранных нами условиях эксперимента обработка диоксанлигнина боргидридом натрия в области 296 нм приводит к снижению поглощения на 27 %, а в области 317 нм — на 41 %. Обработка лигнина пероксидом водорода в области 294 нм сопровождается снижением поглощения на 16 %, а в области 330 нм — на 48 %.

Однозначная качественная или количественная интерпретация полученных данных невозможна в связи с тем, что в каждом из указанных диапазонов УФ-спектра происходит поглощение структурными фрагментами лигнина с различным коэффициентом экстинкции.

Для выяснения основных изменений структуры диоксанлигнина ели при воздействии пероксида водорода и боргидрида натрия использовали количественные спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ .

На рис. 2 приведены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  исследованных лигнинов, зарегистрированные в растворе ГМП. Основываясь на известных значениях химических сдвигов (ХС) атомов водорода фенольных ОН-групп неэтерифицированных фрагментов лигнина, растворенного в ГМП [8], можно сделать вывод, что окисление лигнина пероксидом водорода приводит к образованию неэтерифицированных ароматических фрагментов. На это указывают узкие резонансные сигналы  $^1\text{H}$  фенольных ОН-групп с ХС: 12,49; 12,24; 11,99; 10,55 м.д. (рис. 2, а, б). Сигналы в данном диапазоне спектра свидетельствуют об образовании неэтерифицированных гваяцильных звеньев с  $\alpha$ -С=О-группой [8]. Это может являться как следствием разрыва арил-алкильных простых эфирных связей в фрагментах с  $\alpha$ -С=О-группой, так и окислением боковой цепи неэтерифицированного фрагмента в  $\alpha$ -положении.

При восстановлении боргидридом натрия в спектре макромолекулы лигнина полностью исчезают сильно уширенные резонансные линии в области 13...11 м.д., принадлежащие резонансу атомов водорода СООН-групп и частично резонансные сигналы фенольных ОН-групп, например, 12,63; 12,47, 10,74, 10,55, 10,37, 10,25, 10,04 м.д. (рис. 2, а, б).

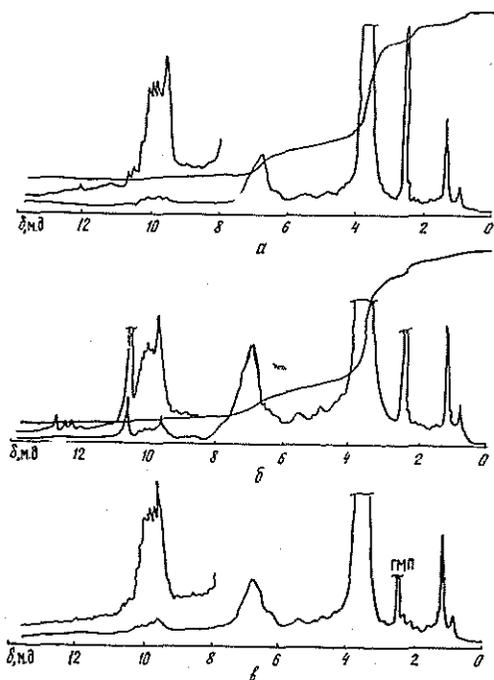


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  диоксанлигнина ели (а), то же, обработанного пероксидом водорода (б) и боргидридом натрия (в)

В несколько раз уменьшается концентрация альдегидных групп (табл. 1). Более детальную информацию о структуре модифицированного диоксанлигнина ели можно получить на основании анализа количественных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . На рис. 3, 4 приведены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов лигнина 1 и 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  лигнина 3 в общем виде подобны спектру лигнина 2. Распределение атомов углерода по структурным фрагментам в расчете на одно ароматическое кольцо представлено в табл. 2. Расчет числа фрагментов, связей и функциональных групп производили по схемам, предложенным в работах [3, 4].

Таблица 1

Фрагмент лигнина	Распределение, доля, атомов водорода по структурным фрагментам лигнина*			Диапазон спектра, м. д., относительно ТМС; отнесение
	1	2	3	
$\text{H}_{\text{COOH}}$	0,005	0,006	0,000	13,0... 11,0; атом Н COOH-групп
$\text{H}_{\text{OH фен}}$	0,049	0,053	0,041	12,6... 8,5; атом Н фенольных групп
$\text{H}_{\text{CON}}$	0,007	0,006	0,001	9,9... 9,4; атом Н альдегидных групп
$\text{H}_{\text{ар}}$	0,255	0,244	0,276	8,5... 6,3; атом Н ароматических колец
$\text{H}_{\text{ал}}$	0,691	0,696	0,683	6,3... 0,5; атом Н боковых цепей и OCH <sub>3</sub> -групп

\* Относительная ошибка 4 %.

Таблица 2

Функциональная группа, фрагмент	Число функциональных групп, фрагментов, приходящее на одно ароматическое кольцо в лигнине*			Диапазон спектра, м. д., относительно ТМС; отнесение
	1	2	3	
C=O	0,094	0,097	0,051	210...195; C=O кетонные
CHO	0,052	0,047	0,010	198...185; CHO альдегидные
COOR	0,063	0,024	0,132	181...163; COO сложноэфирные
COOH	0,062	0,079	0,000	180...163; COOH карбоновых кислот
C <sub>ар</sub> —O	2,087	2,059	2,155	162...140; 134; C—4 H; C—3, 5 S; C—3, 4 G; C—4 S;
C <sub>ар</sub>	1,447	1,390	1,403	140...117; C—1 H, G, S и в связях β—1, β—5, β—2, 5—5
CH <sub>ар</sub> <sup>o</sup> :				
1	0,619	0,679	0,620	117...114; C—5 G; C—3, 5 H
2	0,912	0,857	0,874	114...110; C—2 G
3	0,105	0,156	0,081	109...103; C—2, 6 S
CH <sub>олеф</sub>	0,220	0,167	0,260	154...120; CH=CH
CHO	1,052	1,149	1,179	89...65; C <sub>β</sub> (β—0—4); C <sub>α</sub> фенилкумаран, пинорезинол; C <sub>α</sub> (β—0—4)
CH <sub>2</sub> O	0,761	0,918	0,798	74...58; C <sub>γ</sub> пинорезинол, C <sub>β</sub> (β—1); C <sub>γ</sub> фенилкумаран, C <sub>γ</sub> (β—0—4)
CH <sub>3</sub> O	1,045	1,097	1,032	56; OCH <sub>3</sub> -группы
CH <sub>ф. к. л. р</sub>	0,167	0,209	0,163	53...51; CH <sub>β</sub> фенилкумаран, пинорезинол

\* Относительная ошибка 6 %.

Прежде чем приступить к анализу спектров исследуемых лигнинов, считаем необходимым отметить, что структура диоксанлигнина ели весьма существенно отличается от структуры лигнина механического размола ели [13], которая считается наиболее близкой к нативной. Основные отличия состоят в том, что в диоксанлигнине ели в 2 раза больше неэтерифицированных ароматических фрагментов, на 12 % выше степень конденсированности препарата, ниже содержание кетонных карбонильных групп в 3,5, альдегидных—в 1,8, сложноэфирных—в 3,6 раза. Кроме того, в диоксанлигнине ели содержится большое количество неокисленных алифатических фрагментов (табл. 2) [4].

Количественные подспектры ЯМР <sup>13</sup>C диоксанлигнина ели (рис. 1, в) позволили идентифицировать фрагмент кониферилового альдегида по резонансным сигналам с ХС <sup>13</sup>C, равным 127,7, 153,8 и 194,4 м.д. и принадлежащим соответственно C<sub>α</sub>, C<sub>β</sub>, и C<sub>γ</sub>-атомам кониферилового альдегида [14]. Концентрация кониферилового альдегида, рассчитанная из долей атомов углерода C<sub>β</sub> и C<sub>γ</sub> и данных элементного анализа, составляет (3,5 ± 0,4) % масс., или 3 структуры кониферилового альдегида в расчете на 100 ароматических колец. Остальные олефиновые фрагменты могут принадлежать структурам типа кониферилового спирта или Ar—CH=CH—O—Ar, Ar—CH=CH—CH. Химические сдвиги <sup>13</sup>C C<sub>α</sub>- и C<sub>β</sub>-атомов находятся соответственно в областях 147...141 м.д. и 132...122 м.д. [13] (рис. 3, в). Подобных структур в расчете на 100 ароматических колец всего 8—9. Химические сдвиги <sup>13</sup>C C=O групп хиноидных и хинонметидных структур расположены в диапазоне 187...179 м.д., их сигналы не перекрываются с резонансными сигналами

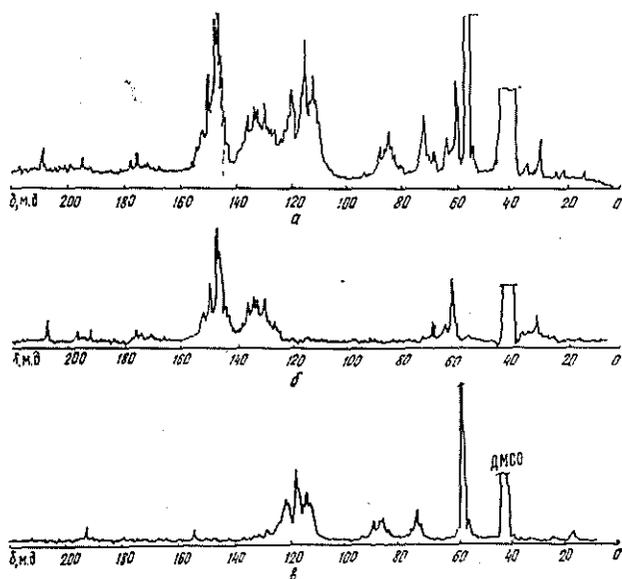


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  диоксанлигнина ели (а); под-спектр вторичных и четвертичных (б); первичных и третичных (в) атомов углерода

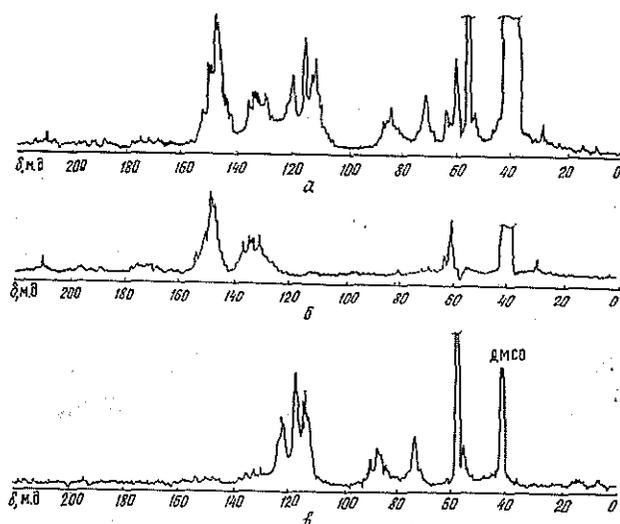


Рис. 4. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  диоксанлигнина ели, обрабо-танного пероксидом водорода (а); подспектры вторич-ных и четвертичных (б), первичных и третичных (в) атомов углерода

других структур лигнина, имеющих  $\text{C}=\text{O}$ -группу [12]. Диоксанлигнин ели не имеет отчетливых сигналов в этой области спектра, хотя интегральная интенсивность в данном диапазоне не равняется нулю. Однако корректная оценка содержания хиноидных и хинонметидных структур по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  затруднена из-за их низкой концентрации в лигнине.

Анализ подспектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  лигнинов 2, 3 (рис. 4, в) показал, что как при окислительном, так и при восстановительном воздействии

Таблица 3

Показатели	Значения показателей для лигнина		
	1	2	3
Степень ароматичности лигнина (доля атомов углерода ароматических колец)	0,572	0,574	0,590
Число атомов углерода боковых цепей (без $\text{OCH}_3$ )	3,465	3,547	3,141
Число связей $\beta-5$ , $\beta-1$ , $5-5$	0,447	0,390	0,403

на диоксанлигнин ели структура кониферилового альдегида разрушается. При этом остальные структуры, содержащие олефиновые фрагменты, не затрагиваются. Это подтверждают результаты экспериментов по окислению пероксидом водорода соединений, моделирующих структурные фрагменты лигнина [14], которые показывают, что такие соединения, как изоэвгенол, 3, 4-диметоксипропенилбензол и др., не подвергаются воздействию щелочного раствора пероксида водорода. Исключение составляет лишь кониферильный альдегид.

При воздействии пероксида водорода на диоксанлигнин ели в его макромолекуле снижается содержание карбонильных групп альдегидов (на 5 %) и сложноэфирных групп (в 2,6 раза), увеличивается число  $\text{COOH}$ -групп (в 1,2 раза). Число кетонных карбонильных групп не меняется. Степень конденсированности диоксанлигнина ели при действии пероксида водорода снижается на 5,7 %, следовательно, происходит разрыв  $\beta-1$ ,  $\beta-5$ ,  $5-5$  и др. связей (табл. 2, 3). Поскольку число  $\text{C}=\text{O}$ -групп остается неизменным, можно предположить, что увеличение числа неэтерифицированных фрагментов с  $\alpha\text{-C}=\text{O}$ -группой является следствием разрыва арил-алкильных эфирных связей. Следовательно, щелочной пероксид водорода может вступать в реакцию с этерифицированными фрагментами лигнина, содержащими  $\alpha\text{-C}=\text{O}$ -группу. Это противоречит результатам экспериментов с модельными соединениями [14], где показано, что соединения, содержащие карбонильную группу в  $\alpha$ -положении боковой цепи, вступают в реакцию лишь в том случае, когда имеется свободная гидроксильная группа в  $n$ -положении к боковой цепи.

Отбелка диоксанлигнина ели боргидридом натрия приводит к снижению числа карбонильных групп кетонов в 2, альдегидов — в 5 раз и увеличению сложноэфирных групп в 2 раза (табл. 2).

Доля атомов углерода ароматических колец препаратов, число метоксильных групп, пинорезинольных и фенилкумарановых структур ни при окислительном, ни при восстановительном процессах существенно не меняются (табл. 2, 3).

Таким образом, процесс окислительной отбелки лигнина сопровождается увеличением содержания неэтерифицированных ароматических фрагментов с  $\alpha\text{-CO}$ -группой. В процессе взаимодействия лигнина ели с боргидридом натрия наибольшие изменения претерпевают структуры, имеющие в своем составе карбонильную группу. Их число уменьшается в 2,4 раза, снижается и содержание неэтерифицированных ароматических фрагментов. В обоих случаях разрушается структура кониферилового альдегида и уменьшается степень конденсированности лигнина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина.— М.: Наука, 1973.— 296 с. [2]. Грушников О. П., Шорыгина Н. Н. Взаимодействие лигнина с перекисью водорода // Химия древесины.— 1972.— № 12.—

- С. 3—15. [3]. Количественная спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  лигнина / Л. В. Каницкая, Н. П. Дейнеко, Д. Ф. Кушнарв и др. // Химия древесины.— 1989.— № 6.— С. 17—23. [4]. Количественная спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  лигнинов ели (*Picea obovata*), осины (*Populus tremula*) и лиственницы сибирской (*Larix sibirica*) / Л. В. Каницкая, И. Д. Калихман, С. А. Медведева и др. // Химия древесины.— 1992.— № 4—5.— С. 73—81. [5]. Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена, К. К. Людвиг; Пер. с англ.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 629 с. [6]. Определение содержания фрагментов С, СН, СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> методом спинного эха / В. М. Полонов, Г. А. Қалабин, Д. Ф. Кушнарв, В. П. Латышев // Химия твердого топлива.— 1984.— № 4.— С. 5—15. [7]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, В. П. Щеголев, Г. Л. Аким и др.— М.: Лесн. пром-сть, 1965.— 411 с. [8]. Спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  как метод идентификации гидроксилсодержащих фрагментов лигнина / Л. В. Каницкая, С. А. Медведева, С. З. Иванова и др. // Химия древесины.— 1987.— № 6.— С. 3—10. [9]. Чудakov М. И. Хромофоры компонентов древесины // Химия древесины.— 1978.— № 2.— С. 3—16. [10]. Valley C. W., Denise C. W. Reactions of alkaline hydrogen peroxide with softwood lignin model compounds, spruce milled-ground wood lignin and spruce groundwood // TAPPI.— 1969.— Vol. 52. N 3.— P. 491—492. [11]. Hon N.-S., Glasser W. On possible chromophoric structures in wood and pulps— A survey of the present state of knowledge // Polym. Plast. Technol. Eng.— 1979.— Vol. 12. N 2.— P. 159—179. [12]. Kalinowski H.-O., Berger S., Braun S. Carbon-13 spectroscopy.— N. Y., Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley Song Shichester, 1988.— 776 p. [13]. Kringstad K. P., Morck R. NMR spectra of Kraft lignins // Holzforschung.— 1983.— Bd. 37, N. 5.— S. 237—244. [14]. Yiyama K., Nagamo Y. Effects of chromophoric groups on the color of various lignins // TAPPI.— 1978.— Vol. 27, N 11.— P. 530—535.

Поступила 30 июня 1993 г.

УДК 546.655.3/4

### ИОН-МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОСТОЯНИЕ СУЛЬФАТОВ ЦЕРИЯ (III, IV) В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

О. С. БРОВКО, К. Г. БОГОЛИЦЫН, А. М. АЙЗЕНШТАДТ,  
К. А. БУРКОВ

Архангельский лесотехнический институт

Способность солей церия активно вступать в окислительно-восстановительные взаимодействия с различными соединениями, которые не подвергаются окислению более «мягкими» системами, открывает возможности для использования редокс-системы церий (IV), церий (III) с целью определить компонентный состав технологических растворов предприятий химической переработки древесины. Поэтому понятен интерес, проявляемый в последнее время различными исследователями [3, 6] к решению подобных аналитических задач. Однако в этих работах не учитывается состав сернокислых растворов церия, что определяет характер взаимодействия в системе. Решение каждой конкретной задачи требует создания оптимальных условий, что невозможно без изучения состояния и устойчивости солей церия (III, IV) в растворе.

Согласно [2, 7], растворы солей церия (IV) являются достаточно устойчивыми соединениями, причем реакция разложения воды ускоряется под воздействием катализаторов либо УФ-облучения. Этот процесс в заметной степени протекает лишь в растворах церия (IV) в азотной и хлорной кислотах, тогда как титр его сернокислых растворов не меняется даже после получасового кипячения. Этот факт может быть объяснен усиленным ацидокомплексобразованием в сернокислых растворах церия (IV). Однако, как установлено нашими исследованиями [3], наряду с этим процессом, даже в достаточно кислом растворе солей

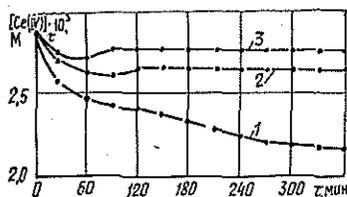
церия (IV) активно протекают процессы гидролиза, способные приводить к образованию гидросолей. Конкурирование этих двух процессов и определяет картину ион-молекулярных равновесий в сернокислом растворе солей церия (IV). Кроме того, не исключена возможность протекания процесса самопроизвольного перехода окисленной формы окислительно-восстановительной системы (ОВС) в восстановленную, что имеет место, например, для ОВС феррицианид-ферроцианид калия в щелочной среде [8].

Для проведения экспериментов по изучению устойчивости и состава сернокислых растворов солей церия использовали УФ- и КР-спектроскопию, потенциометрию и вискозиметрию. В качестве реагентов применяли серную кислоту марки «х. ч.», тетрагидрат сульфата церия (IV) марки «ч. д. а.» и сульфат церия (III) марки «ч. д. а.». Концентрацию ионов церия (IV) определяли титрометрически с солью Мора, церия (III) — перманганатом калия. В ходе работы также использовали сульфаты натрия, калия и аммония марки «о. с. ч.», хлорную кислоту и гидроокись натрия марки «х. ч.».

Изменение оптической плотности сернокислых растворов церия (III, IV) фиксировали с помощью спектрофотометра «Specord-M40», изменение ЭДС — иономера И-120. Исследуемый раствор солей церия помещали в стеклянную термостатируемую ячейку, изолированную от доступа света и воздуха, снабженную измерительным (платиновым) и вспомогательным (хлорсеребряным) электродами. Из ячейки раствор перистальтическим насосом подавали в проточную кювету спектрофотометра.

Проведенные исследования позволили установить, что оптическая плотность в области 200...500 нм и ЭДС сернокислых растворов солей церия (III) не изменяются в течение 20 ч, тогда как для сернокислых растворов церия (IV) они уменьшаются. Этот факт свидетельствует о стабильности растворов церия (III) и об интенсивном протекании в растворах церия (IV) процессов гидролиза, комплексообразования и диспропорционирования. С целью оценить вклад каждого из возможных процессов в общую картину самопревращений и зависимость их как от концентрации растворителя, так и от исходной концентрации окислителя проведен эксперимент с варьированием этих параметров. Установлено, что с уменьшением концентрации серной кислоты (1,00; 0,68; 0,28 М) в растворе интенсивнее протекают процессы, приводящие к снижению концентрации окислителя. (Концентрацию определяли по изменению оптической плотности раствора при характеристической полосе поглощения церия (IV) 320 нм.) При этом концентрация церия (IV) в первых двух растворах через 1 ч после приготовления стабилизируется, тогда как процессы, идущие в растворе церия (IV) в 0,28 М серной кислоте полностью не завершаются в течение всего эксперимента (рис. 1). Незначительное уменьшение концентрации церия (IV) в 0,68 и 1,00 М серной кислоте (4 и 1 % соответственно) может быть объяснено переходом  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  до установления равновесия в растворе. Это предположение подтверждается тем, что добавление равновесного

Рис. 1. Изменение во времени ( $\tau$ ) молярной концентрации церия (IV) в растворах серной кислоты различной концентрации: 1 — 0,28; 2 — 0,68; 3 — 1,00 М



количества церия (III) в исходный раствор приводит к стабилизации системы по контролируемому параметру. Повышение исходной концентрации окислителя, как и увеличение концентрации серной кислоты, также способствует стабилизации процессов, протекающих в растворе (рис. 2).

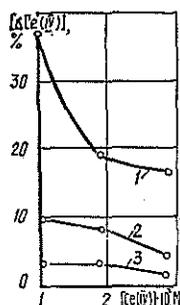


Рис. 2. Относительное изменение молярной концентрации церия (IV) в зависимости от исходной концентрации окислителя в растворах серной кислоты различной концентрации: 1 — 0,28; 2 — 0,68; 3 — 1,00 М

Таким образом, для повышения устойчивости сернокислых растворов церия (IV) следует использовать в качестве растворителя серную кислоту, имеющую концентрацию больше 0,3 М, и готовить растворы церия (IV) с концентрацией, превышающей  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М.

Помимо рассмотренных процессов диспропорционирования, в сернокислом растворе церия (IV) активно протекает комплексообразование. Согласно [4, 9, 10], церий (IV) способен образовывать с сульфат-ионом комплексы следующего вида:  $CeSO_4^{2+}$ ,  $Ce(SO_4)_2$ ,  $Ce(SO_4)_3^{2-}$  и  $Ce(SO_4)_4^{4-}$ . Приведенные данные о величинах констант нестойкости и областям существования комплексных соединений противоречивы. Сложность состава сернокислых растворов церия (IV), содержащих ацидо- и гидроксокомплексы, подтверждается наличием нескольких минимумов в спектре второй производной (рис. 3). Этот факт может свидетельствовать о существовании нескольких форм церия (IV), поглощающих в области характеристической полосы при длине волны  $\lambda = 320$  нм.

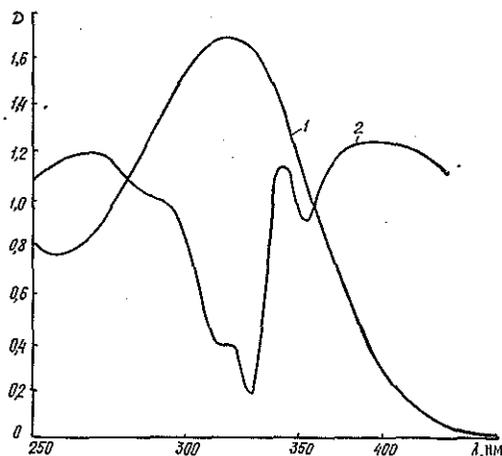


Рис. 3. Спектр  $2,8 \cdot 10^{-3}$  М раствора церия (IV) в 1 М серной кислоте (1) и его вторая производная (2)

Для описания картины межчастичных взаимодействий в тройном растворе  $Ce^{4+}$ ,  $H^+ // SO_4^{2-} - H_2O$  использовали метод вискозиметрии. Динамическую вязкость  $\eta$  растворов измеряли методом избыточного внешнего давления [1], в основе которого лежит закон Пуазейля для вязкого течения:

$$\eta = kP\tau,$$

где  $k$  — константа, определяемая характеристиками вискозиметра;  
 $P$  — прилагаемое давление;  
 $\tau$  — время истечения жидкости.

На основании экспериментальных данных строили реологические кривые  $F = f(1/\tau)$  для исследуемых растворов и воды, а относительную динамическую вязкость растворов  $\eta_{отн}$  рассчитывали по формуле

$$\eta_{отн} = \frac{\eta_p}{\eta_{H_2O}} = \frac{\text{tg } \alpha_p}{\text{tg } \alpha_{H_2O}}.$$

Здесь  $\alpha$  — угол наклона реологической прямой.

Избыточную вязкость определяли по следующей зависимости:

$$\Delta\eta^e = \eta_{т.р} - \eta_{H_2SO_4},$$

где  $\eta_{т.р}$  — вязкость тройного раствора;

$\eta_{H_2SO_4}$  — вязкость бинарного раствора серной кислоты такой же концентрации.

С целью изучить влияние концентрации ионов церия (IV),  $SO_4^{2-}$  и кислотности среды на процессы, протекающие в изучаемой системе, были определены величины относительной динамической вязкости растворов, имеющих следующие концентрации компонентов:  $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ M}$ ,  $[Ce(SO_4)_2] = 1,100 \dots 0,625 \text{ M}$ ;  $[H_2SO_4] = 0,5 \dots 5,0 \text{ M}$ ,  $[Ce(SO_4)_2] = 0,2 \text{ M}$  при 25 и 50 °С. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 4 и в табл. 1.

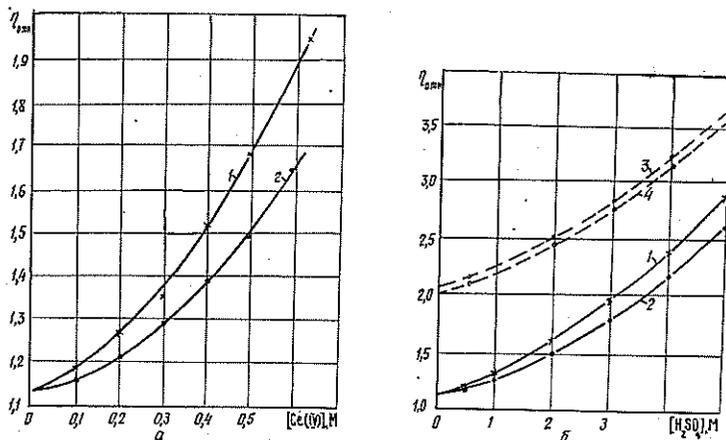


Рис. 4. Зависимость относительной динамической вязкости от концентрации Ce (IV) (а) и серной кислоты (б) для растворов церия (IV) (1, 2) и серной кислоты (3, 4) при различной температуре: 1, 3 — 25; 2, 4 — 50 °С

Анализ температурной зависимости вязкости тройных растворов позволяет качественно оценить влияние температуры на протекающие процессы. Увеличение температуры в 2 раза приводит к уменьшению вязкости тройного раствора примерно на 10 % (рис. 4), тогда как в аналогичных системах без комплексообразования вязкость уменьшается не более чем на 3...5 %. Это свидетельствует о том, что с ростом температуры происходит усиление процессов, деструктурирующих раствор, т. е.

Таблица 1

Изменение вязкости сернокислых растворов церия (IV)  
в зависимости от концентрации кислоты

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ], моль/л	[Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ], моль/л	$\eta_{\text{отн}}$	$\Delta\eta^{\circ}$
0,50	0,100	1,216/1,156	—
0,50	0,200	1,284/1,207	+0,15/+0,07
0,75	0,200	1,336/1,281	+0,15/+0,04
1,00	0,200	1,338/1,352	+0,15/+0,13
2,00	0,200	1,604/1,513	+0,10/+0,07
3,00	0,200	1,984/1,616	+0,13/+0,04
4,00	0,200	2,406/2,195	+0,17/+0,02
5,00	0,200	2,953/2,642	+0,29/—0,03
0,50	0,300	1,345/1,291	—
0,50	0,400	1,536/1,401	—
0,50	0,500	1,660/1,506	—
0,50	0,625	1,917/1,730	—

Примечание. В числителе приведены данные для температуры 25 °С, в знаменателе — 50 °С.

интенсификация ацидокомплексобразования, и уменьшение избыточной вязкости. Анализ изменения избыточной вязкости при варьировании концентрации серной кислоты показал, что при добавлении серной кислоты в тройном растворе будут одновременно наблюдаться подавление гидролиза иона  $\text{Ce}^{4+}$  и усиление ацидокомплексобразования. Первый процесс приводит к исчезновению крупных слабогидратированных гидроксокомплексов, а второй — к образованию ацидокомплексов, сопровождающемуся освобождением воды из гидратной сферы сильногидратированных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Преобладание положительных значений избыточной вязкости указывает на доминирование в изученных растворах вклада первого из указанных процессов. (Лишь при температуре 50 °С в исследуемой области концентраций при  $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 4,5 \text{ M}$  начинает преобладать вклад усиления комплексобразования.) Немонотонный харак-

Таблица 2

Отнесение полос в КР-спектрах  
сернокислого раствора церия (IV)

Частота колебаний, см <sup>-1</sup>	Отнесение	Частица
375	$\nu_{\text{Me-O}}$	$\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$
415...420	$\delta_{\text{OSO}}$	Связ. $\text{SO}_4^{2-}$
420...430	$\delta_{\text{OSO}}$	Своб. $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{HSO}_4^-$
520, 650	$\nu_{\text{Me-O}}$ , $\delta_{\text{OSO}}$	Бидент. коор. $\text{SO}_4^{2-}$
590	$\delta_{\text{OSO}}$	Связ. $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{HSO}_4^-$
890	$\nu_{\text{S-O}}$	$\text{HSO}_4^-$
980	$\nu_{\text{S-O}}^s$	Своб. $\text{SO}_4^{2-}$
1050	$\nu_{\text{S-O}}$	$\text{HSO}_4^-$
1165	$\nu_{\text{S-O}}^{as}$	$\text{HSO}_4^-$
1165	$\nu_{\text{S-O}}^s$	Связ. $\text{SO}_4^{2-}$
1180	$\nu_{\text{SO}}^{as}$	Своб. $\text{SO}_4^{2-}$
1200...1210	$\nu_{\text{SO}}^{as}$	Своб. $\text{SO}_4^{2-}$

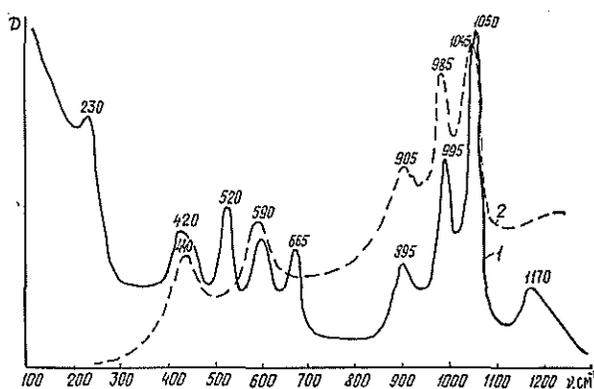


Рис. 5. Спектры КР систем  $0,1 \text{ M Ce}(\text{SO}_4)_2 + 3,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (1) и  $0,1 \text{ M Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 5,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (2)

тер концентрационной зависимости избыточной вязкости связан, по-видимому, с перераспределением форм комплексов в растворе.

Эти выводы подтверждаются характером изменения КР-спектров солей церия (III, IV) в зависимости от концентрации церия и растворителя. КР-спектры растворов сульфатов церия (III, IV), серной и хлорной кислот, сульфата и бисульфата калия в воде и  $\text{D}_2\text{O}$  измерены на спектрофотометре ДФС-52 с аргоновым лазером ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) при комнатной температуре. КР-спектры сульфатов церия (III, IV) приведены на рис. 5. Отнесение наблюдаемых в спектрах полос к тем или иным колебаниям выполнено на основании литературных данных [5] и наших исследований зависимости относительной интенсивности полос от концентрации добавляемой серной кислоты, измеренных значений изотопного сдвига  $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$  и степени деполяризации  $\rho$  (табл. 2).

Установлено, что КР-спектры растворов сульфата церия (III) не имеют новых полос по сравнению с серной кислотой и сульфатами, что может служить свидетельством отсутствия процессов комплексообразования в данной системе.

В целях использования интенсивности полос при интерпретации данных, КР-спектры сернокислого церия (IV) были нормированы. Рассчитаны величины относительных интенсивностей. За 20 условных единиц принята интенсивность полосы деформационного колебания иона

Таблица 3

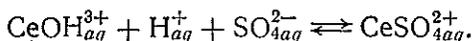
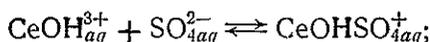
Изменение относительной интенсивности полос КР-спектров в сернокислом растворе церия (III) и (IV) в зависимости от состава раствора

Частота колебаний, $\text{cm}^{-1}$	Интенсивность полос раствора $0,1 \text{ M Ce}_2(\text{SO}_4)_3 : 0,6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	Относительная интенсивность полос в растворе, имеющем состав $X \text{ M Ce}(\text{SO}_4)_2 : Y \text{ M H}_2\text{SO}_4$						
		0,0 : 1,0	0,2 : 0,5	0,2 : 1,0	0,2 : 2,0	0,2 : 3,0	0,2 : 4,0	0,2 : 5,0
415	20*	20*	20	20	20	20	20	20
520	—	—	113	89	68	44	35	28
590	22	23	26	23	25	23	23	25
665	—	—	85	67	52	33	28	23
900	11	20	15	23	22	23	24	23
980	70	50	51	63	58	57	58	56
1050	60	86	79	121	102	98	101	93
1165	—	—	54	57	36	31	26	22

\* В этих растворах аналогичные колебания имеют частоту  $430 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{SO}_4^{2-} - \delta_{\text{Oso}}$  (табл. 3), максимум которой в церий (IV)-содержащих растворах находится при  $415 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 2). Как видно из табл. 3 и рис. 5, КР-спектры церий (IV)-содержащих систем имеют полосы собственных колебаний сульфат- и бисульфат-ионов, как координированных, так и свободных ( $415, 590, 900, 980$  и  $1050 \text{ см}^{-1}$ ). Эта группа полос имеет практически постоянные относительные интенсивности, тогда как для другой группы полос ( $520, 650, 1165 \text{ см}^{-1}$ ), существующих только в системе  $\text{Ce}^{4+}, \text{H}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ , интенсивность уменьшается при повышении концентрации серной кислоты. Полосы в области до  $400 \text{ см}^{-1}$  относят к полносимметричному колебанию аква-иона церия (IV). Определяя изотопный сдвиг и степень деполяризации для этой полосы и сравнивая с подобными показателями для перхлоратной системы, устанавливаем, что аква-комплексы церия (IV) в сульфатной и перхлоратной системах имеют различную природу. Следует предположить, что в сульфатных системах внутренняя координационная сфера иона церия содержит сульфат- или гидроксил-ионы. Наличие сильных полос при  $520$  и  $650 \text{ см}^{-1}$ , деполяризованных с  $\nu_n/\nu_D = 1$ , позволяет предположить существование в сульфатном растворе гидросульфатного комплекса церия (IV) с бидентантной координацией сульфат-иона.

Следовательно, в системе  $\text{Ce}^{4+}, \text{H}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  возможно существование различных равновесий с участием гидроксо-, ацидо- и смешанных гидросульфатных комплексов, в которых ион  $\text{SO}_4^{2-}$  координирован бидентантно:



Полученные экспериментальные данные позволили, оценив устойчивость и состав сернокислых растворов солей церия, подобрать оптимальные условия приготовления равновесной системы, а также установить, что состав сернокислых растворов церия (IV) зависит от концентрации растворителя, а ион-молекулярная картина равновесий в системе определяется вышеприведенной схемой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Барр Г. Вискозиметрия.—Л.: Изд-во АН СССР, 1938.—238 с. [2]. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии.—М.: Химия, 1968.—318 с. [3]. Боголицын К. Г., Бровка О. С. Оценка устойчивости водных растворов солей церия, используемых для характеристики редокс-свойств компонентов технологических растворов ЦБП // Лесн. журн.—1987.—№ 2.—С. 80—82.—(Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Бондарева Т. Н., Барковский В. Ф., Великанова Т. Ф. Комплексные соединения церия (IV) с сульфат-ионами // Журн. неорг. химии.—1965.—Т. 10, вып. 1.—С. 127—131. [5]. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.—М.: Химия, 1991.—536 с. [6]. Потенциометрический анализ с использованием растворов сульфатов церия / Г. В. Дугин, А. М. Писаревский, И. П. Полозова, М. М. Шульц // Журн. прикладной химии.—1986.—Т. 79, № 1.—С. 22—27. [7]. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1.—М.: Мир, 1979.—480 с. [8]. Устойчивость цанно-комплексов железа (II) и (III) в водных растворах / К. Г. Боголицын, А. М. Айзенштадт, Г. М. Полторацкий, В. Г. Крунчак // Журн. прикладной химии.—1987.—№ 9.—С. 1965—1969. [9]. Bhansali G. R., Mathur D. L., Rao S. P. Oxidimetric determination of sugar with vanadium (V) and cerium (IV) // Indian J. Chem.—1967.—Vol. 5, n. 9.—P. 454—455. [10]. Hardwick T. J., Robertson E. Association of ceric ions with sulphate (a spectral study) // Can. J. Chem.—1951.—Vol. 29.—P. 828—837.

УДК 546.655.3/4

**МЕХАНИЗМ  
ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
СТРУКТУРНОГО ЗВЕНА ЛИГНИНА  
СЕРНОКИСЛЫМ ЦЕРИЕМ (IV)**

*О. С. БРОВКО, К. Г. БОГОЛИЦЫН, А. М. АЙЗЕНШТАДТ*

Архангельский лесотехнический институт

Соли церия (III, IV), составляющие окислительно-восстановительную систему (ОВС), находят широкое применение в аналитической практике для прямых и косвенных определений различных веществ [2, 4, 6—9]. Эти способы основаны на реакции окисления определяемых компонентов церием (IV), однако механизм протекающих при этом процессов авторами не рассматривается.

Цель настоящей работы — исследовать механизм окисления серно-кислым церием (IV) соединений лигнинного типа, являющихся основными компонентами технологических растворов предприятий химической переработки древесины.

Исходя из современных представлений о строении и свойствах лигнина, его необходимо рассматривать как природный редокс-полимер. С позиций статистической независимости поведения функциональных групп в химических реакциях и определения суммарного редокс-состояния полимера изучение реакции окисления можно проводить, используя такие органические структуры, которые моделируют фрагменты его макромолекулы, т. е. имеют специфические функциональные группы, характерные связи и атомные группировки. Поэтому в качестве модели, на примере которой изучен механизм процесса окисления, выбран ванилиновый спирт.

Для проведения экспериментов использовали раствор тетрагидрата сульфата церия (IV) марки «ч. д. а.» в 0,5 М серной кислоте марки «х. ч.». Концентрацию раствора церия определяли титриметрически с потенциометрической индикацией точки эквивалентности и использованием свежеприготовленного раствора соли Мора, стандартизованного по бихромату калия [2], концентрацию кислоты — титрованием стандартным раствором тетрабората натрия в присутствии метилоранжа. Рабочие растворы готовили из исходных путем смешивания. Исследуемый раствор помещали в термостатированную ячейку с постоянным перемешиванием, снабженную измерительным (платиновый) и вспомогательным (хлорсеребряный) электродами, подключенными к иономеру И-130. С помощью перистальтического насоса раствор подавали в проточную кювету спектрофотометра «Spekord-M40». В процессе проведения эксперимента записывали спектры поглощения в УФ и видимой области, одновременно фиксируя ЭДС гальванического элемента Pt || Исследуемый раствор || KCl; AgCl, Ag.

Механизм окисления органических субстратов церием (IV) в кислой среде для описанных в литературе реакций [7, 8] включает следующие стадии: первая — быстрое образование комплекса между церием (IV) и органическим субстратом; вторая — медленное разложение ком-

плекса с образованием церия (III) и соответствующих радикалов, последние, в свою очередь, быстро реагируют с церием (IV), давая церий (III) и конечные продукты реакции. Как показали проведенные нами исследования, подобный механизм взаимодействия наблюдается и для реакции окисления ванилинового спирта сернокислым церием (IV). На первой стадии взаимодействия сернокислого церия (IV) с ванилиновым спиртом образуется комплекс между исходными реагентами. На комплексообразование в системе указывает тот факт, что при добавлении ванилинового спирта светло-желтый раствор окислителя приобретает красно-оранжевый цвет. Кроме того, в спектре поглощения раствора после смешения реагентов появляется новая полоса при 408...410 нм (рис. 1), отсутствующая в спектрах исходных растворов. Состав образующегося комплекса найден методом изомольярных серий, основанным на определении отношения изомольярных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения.

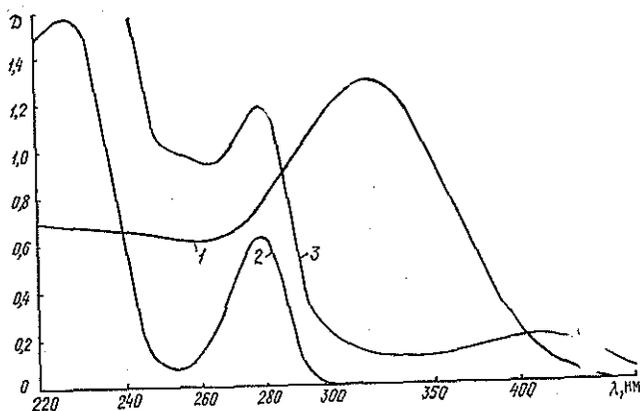
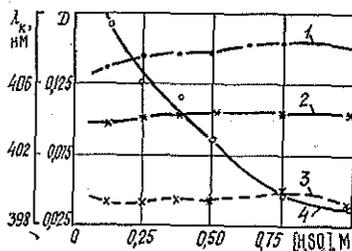


Рис. 1. УФ-спектры поглощения сернокислых растворов: 1 — церий (IV); 2 — ванилиновый спирт; 3 — продукт их взаимодействия (концентрация исходных реагентов 0,0023 моль/л)

Для установления состава комплекса подобраны оптимальные условия его образования в зависимости от pH раствора. Экспериментально установлено (рис. 2), что в максимуме ( $\lambda = 408$  нм) поглощения комплекса оптическая плотность окислителя и комплекса (кривые 1, 2), а также разница между ними (кривая 3) незначительно изменяются с увеличением концентрации растворителя. Однако максимум поглощения комплекса при возрастании концентрации серной кислоты  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  сдвигается в коротковолновую область (кривая 4). Такое смещение приводит к увеличению перекрытия поглощения окислителя. Кроме того, следует учитывать устойчивость сернокислых растворов церия (IV), для которых свойственно образование основных солей в результате реакции гидролиза даже в достаточно кислой среде. Нами в работе [3] установлено, что гидролиз солей  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  в значительной степени подавляется при  $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 0,25$  М. Для наиболее полного образования комплекса за оптимальный диапазон рабочей концентрации серной кислоты следует принять 0,385...0,750 М.

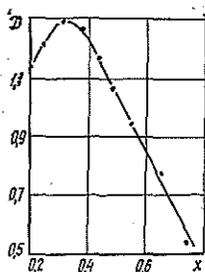
Для использования метода изомольярных серий необходимо соблюдение постоянства следующих параметров: объема рабочего раствора  $V = 25$  мл; суммарного числа молей компонентов  $C = 0,02$  М; ионной силы раствора, задаваемой сульфатом натрия,  $I = 2,0$  М; кислотности

Рис. 2. Изменение спектральной плотности системы церий (IV) — серная кислота: 1, 2 — оптическая плотность растворов церия (IV) ( $D_1$ ) и комплекса ( $D_2$ ) при  $\lambda = 408$  нм; 3 — разность значений  $D_1 - D_2$ ; 4 — смещение максимума поглощения



раствора, определяемой 0,5 М серной кислотой. Изомольярная диаграмма, построенная по полученным экспериментальным данным, имеет максимум при соотношении компонентов 2:1, т. е. в образующемся комплексе на две молекулы окислителя приходится одна молекула ванилинового спирта (рис. 3).

Рис. 3. Изомольярная диаграмма при  $\lambda = 405$  нм для системы церий (IV) + ванилиновый спирт в серной кислоте ( $[Ce^{4+}] + [ванилиновый спирт] = 0,02$  моль/л;  $[H_2SO_4] = 0,5$  моль/л;  $x$  — мольная доля ванилинового спирта в растворе)



Подобный вывод может быть сделан из анализа кинетических кривых изменения концентрации церия (IV) во времени в процессе его взаимодействия с ванилиновым спиртом (рис. 4). Данные кривые можно разделить на два участка: первый соответствует быстрому взаимодействию реагентов (30 с) с распадом 80...90 % окислителя (комплексобразование); второй — медленному расходу окислителя (распад образовавшегося комплекса). Изменение концентрации окислителя за время активного взаимодействия в зависимости от концентрации ванилинового спирта [В. С.] характеризуется прямой. Математическим выражением данной функциональной зависимости является уравнение  $[\Delta Ce(IV)] = 2 [В. С.]$ , полученное методом наименьших квадратов (средняя относительная погрешность аппроксимации 0,9 %; доверительный

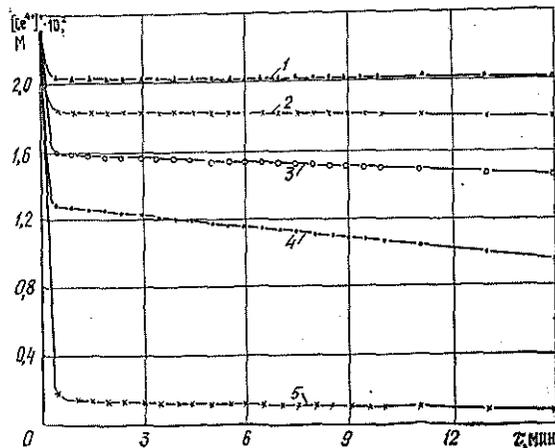


Рис. 4. Изменение во времени  $\tau$  молярной концентрации церия (IV) при окислении ванилинового спирта ( $[H_2SO_4] = 0,5$  моль/л) различной исходной концентрации: 1 —  $0,6 \cdot 10^4$ ; 2 —  $1,5 \cdot 10^4$ ; 3 —  $2,6 \cdot 10^4$ ; 4 —  $4,5 \cdot 10^4$ ; 5 —  $10,3 \cdot 10^4$  М

интервал углового коэффициента 2,0...0,1) (рис. 5). Градиент наклона прямой определяет число молей окислителя, израсходованное на редокс-взаимодействие с ванилиновым спиртом.

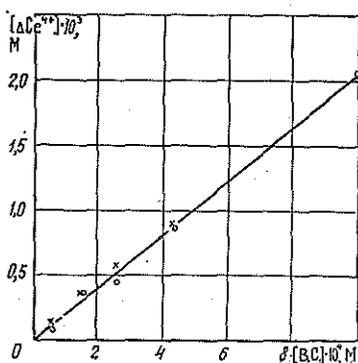


Рис. 5. Зависимость изменения молярной концентрации церия (IV) за период активного взаимодействия (30 с) от исходной концентрации ванилинового спирта ( $x$  — концентрация серной кислоты 0,5 моль/л;  $o$  — 1,5 моль/л)

Соли церия (IV) в сернокислой среде представляют собой сложную смесь ацидо-, гидроксо- и смешанных комплексов. Для установления окислительного агента, участвующего в комплексобразовании с ванилиновым спиртом, записаны КР-спектры растворов исходных веществ и продуктов их взаимодействия, также проведено отнесение полос. Для оценки влияния растворителя на ванилиновый спирт записаны спектры комбинационного рассеяния водного и сернокислого растворов ванилинового спирта. Полученные результаты показали практическую идентичность КР-спектров этих растворов. (В спектре сернокислых растворов новые полосы при 850...870  $cm^{-1}$  принадлежат колебаниям  $HSO_4^-$ , а при 980  $cm^{-1}$  —  $SO_4^{2-}$ .) Спектры комбинационного рассеяния ванилинового спирта в серной кислоте приведены на рис. 6, а.

На основании литературных данных [1, 5] проведено отнесение наиболее интенсивных полос. Установлено, что полоса 1600  $cm^{-1}$  относится к валентным C—C колебаниям бензольного кольца, 1280  $cm^{-1}$  — к

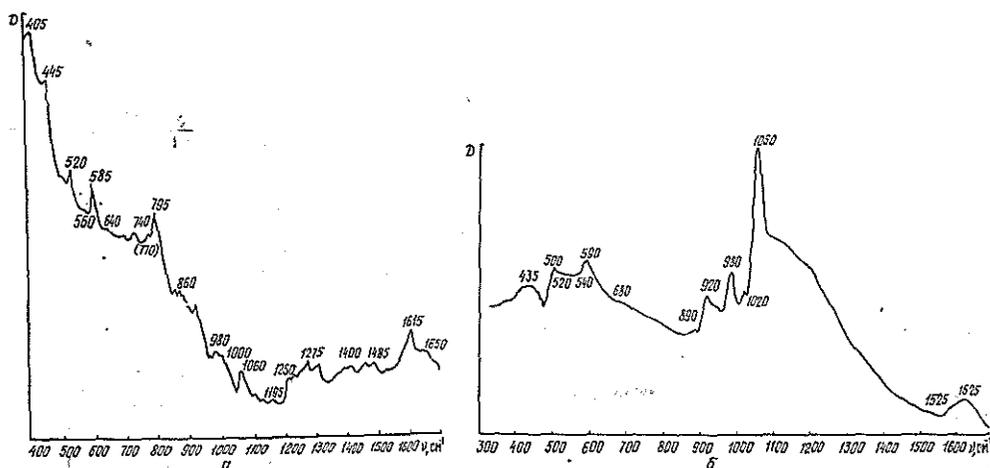


Рис. 6. Спектр КР систем ванилиновый спирт — серная кислота ([ванилиновый спирт] = 0,075 моль/л;  $[H_2SO_4]$  = 0,2 моль/л) (а) и церий (IV) + ванилиновый спирт в серной кислоте ( $[Ce^{4+}]$  = 0,025 моль/л; [ванилиновый спирт] = 0,075 моль/л;  $[H_2SO_4]$  = 0,25 моль/л) (б)

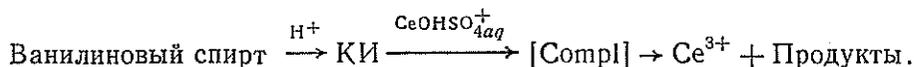
валентным С—О колебаниям эфирной группы, 720, 740 и 795  $\text{см}^{-1}$  — к деформационным С—Н колебаниям бензольного кольца.

Таким образом, при интерпретации спектров растворов после взаимодействия окислителя с ванилиновым спиртом (рис. 6, б) наблюдаемые изменения характеризуют продукт данного процесса: исчезают полосы 520, 665 и 230  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие гидросульфатным комплексам церия (IV); в спектре ванилинового спирта практически пропадают полосы 720, 740, 795 и 1000  $\text{см}^{-1}$  (область С—О и деформационных С—Н колебаний).

На основании полученных экспериментальных данных основным окислительным агентом в системе церий (IV) — серная кислота можно считать гидросульфатный комплекс церия (IV) с бидентантной координацией сульфат-иона.

В кислой среде ванилиновый спирт переходит в ионизированную форму — ион карбония (КИ), который вступает в редокс-взаимодействие с окислителем. Для оценки полноты этого перехода и влияния кислотности среды на редокс-взаимодействие проведена реакция окисления ванилинового спирта серноокислым церием (IV) в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 1,5 моль/л. Установлено, что увеличение в три раза концентрации растворителя не приводит к изменению характера редокс-взаимодействия в системе, т. е. в серной кислоте концентрацией 0,5 моль/л происходит практически полная ионизация ванилинового спирта.

Схема процесса окисления ванилинового спирта серноокислым церием (IV) может быть представлена в следующем виде:



Лимитирующей стадией процесса является реакция разложения комплекса. Логарифмическая зависимость мгновенной скорости превращений от концентрации ванилинового спирта и окислителя имеет прямолинейный характер с градиентом наклона соответственно 1,0...0,1 и 2,0...0,1, что говорит о первом порядке реакции по органическому субстрату и второму — по окислителю.

Проведенные исследования позволили предположить механизм процесса окисления соединений лигнинного типа серноокислым церием (IV), включающий стадию быстрого комплексообразования (состав комплекса 2:1); оптимизировать условия максимального образования этого комплекса; рассчитать кинетические характеристики его разложения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул.— М.: Химия, 1971.— 318 с. [2]. Берка А., Вултерн Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии.— М.: Химия, 1968.— 318 с. [3]. Боголицын К. Г., Бровко О. С. Оценка устойчивости водных растворов солей церия, используемых для характеристики редокс-свойств компонентов технологических растворов ЦБП // Лесн. журн.— 1987.— № 2.— С. 80—82.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Дугин Г. В., Писаревский А. М., Полозова И. П. Прямое потенциометрическое определение органических веществ в воде // Химия и технология воды.— 1986.— Т. 7, вып. 753.— С. 51—53. [5]. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния.— М.: Химия, 1952.— 466 с. [6]. Потенциометрический анализ с использованием растворов солей церия / Г. В. Дугин, А. М. Писаревский, И. П. Полозова, М. М. Шульц // Журн. прикладной химии.— 1986.— Т. 59, № 1.— С. 22—27. [7]. Терни Т. Механизмы реакции окисления—восстановления.— М.: Мир, 1968.— 238 с. [8]. Эшворт М. Р. Титриметрические методы анализа органических соединений, Т. 1, 2.— М.: Химия, 1968.— 218 с. [9]. Bhansali G. R., Vaidya D. L., Rao S. P. Oxidimetric determination of sugars with vanadium (V) and cerium (IV) // Indian. J. Chem.— 1967.— Vol. 5, N 9.— P. 454—455.

УДК 630\*864

## СНИЖЕНИЕ РАСХОДА ХИМИКАТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МАЛОЗОЛЬНОГО СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА

П. П. ТИРАНОВ

Архангельский лесотехнический институт

Сульфатный лигнин является основным компонентом черного щелока, получаемого в процессе сульфатной варки целлюлозы. В щелоке он находится в растворенном состоянии в виде химического соединения с натрием — натриевой соли, при разложении которой кислотами лигнин становится нерастворимым. Это свойство положено в основу большинства предложенных способов его выделения и освобождения от сопутствующих примесей [5]. В качестве кислотных реагентов для осаждения лигнина наиболее широко применяют диоксид углерода и серную кислоту, что позволяет возвращать получаемые при выделении соду и сульфат натрия в цикл регенерации химикатов целлюлозного производства.

Повышенный интерес вызывают безреагентные методы выделения лигнина, которые основаны на ультрафильтрации и обратном осмосе [2, 6, 7, 9]. В Финляндии процесс осаждения лигнина методом ультрафильтрации освоен в 1983 г. на промышленной установке, состоящей из четырех модулей общей площадью 168 м<sup>2</sup>. Годовая производительность установки 2 тыс. т очищенного лигнина в год. Полученный ультрафильтрацией лигнин используют в качестве проклеивающего вещества при производстве фанеры.

Однако, как показали исследования [8], с экономической и технологической точек зрения кислотное осаждение сульфатного лигнина является предпочтительным. Так, при кислотном осаждении капитальные затраты и текущие расходы соответственно в 1,7 и 2,2 раза ниже, чем при ультрафильтрации. Поэтому метод ультрафильтрации, вероятно, найдет ограниченное применение, например для выделения лигнина определенной молекулярной массы. При использовании серной кислоты для подкисления черного щелока без нарушения баланса по сере может быть выделено 10...15 % лигнина. Если извлекается более 15 % лигнина, то в целях предотвращения нарушения баланса по сере для подкисления щелока необходимо использовать диоксид углерода либо дымовые газы.

Использование дымовых газов в производстве очищенного от посторонних примесей лигнина неприемлемо. Подкисление же щелока чистым диоксидом углерода целесообразно проводить под давлением, что значительно усложняет технологию получения лигнина. Кроме того, с помощью диоксида углерода удастся подкислить щелок лишь до рН 9 и выделить лигнин в виде натриевой соли, которая имеет высокие зольность и остаточное содержание маточного раствора. Для снижения зольности натриевую соль лигнина дополнительно обрабатывают серной кислотой, полученный при этом лигнин в виде свободной кислоты отделяют от жидкой фазы и многократно промывают водой.

Применение серной кислоты предполагает осаждение лигнина из черного щелока как в виде соли при рН 9, так и в виде свободной кис-

лоты при рН 3...5\*. В первом случае дальнейшая обработка и очистка лигнина осуществляются аналогично описанному выше углекислотному способу получения малозольного продукта. Во втором случае отпадает необходимость в дополнительной обработке лигнина кислотой, проводят лишь его отделение от маточного раствора и промывку, что упрощает технологию получения малозольного лигнина. По данному варианту освоено производство сульфатного лигнина на Соломбальском ЦБК [3].

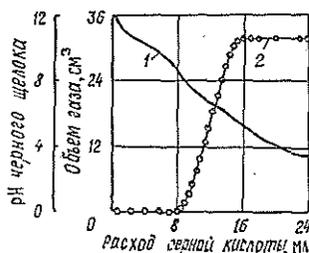
Процесс производства малозольного сульфатного лигнина связан с выделением парогазов, содержащих высокотоксичный компонент — сероводород, который образуется в результате взаимодействия содержащегося в щелоче сульфида натрия с серной кислотой. В целях снижения токсичности выделяющихся парогазов было предложено [4] для получения лигнина использовать окисленный черный щелок. При благоприятных условиях проведения процесса (окисление в пленочном режиме, увеличение поверхности и продолжительности контакта с окислителем, УФ-облучение, использование кислорода или озона, повышение кратности обмена окислителя и т. д.) можно достичь практически полного отсутствия сульфида натрия в окисленном щелоке.

Однако на большинстве сульфатно-целлюлозных предприятий окисление черного щелока не проводится либо из-за отсутствия окислительных установок, либо по причине их неработоспособности. Даже при наличии действующей окислительной установки обработанный в ней щелок будет содержать некоторое количество сульфида натрия, поскольку для достижения его полного окисления требуются большие затраты.

Ввиду того, что черный щелок, включая окисленный, содержит сульфид натрия, в процессе получения лигнина при обработке щелока серной кислотой до низких рН выделяется сероводород. Наряду с сероводородом, при подкислении черного щелока образуется углекислый газ, что обусловлено присутствием в щелоке карбоната натрия. Поэтому технология производства сульфатного лигнина должна предусматривать специальную операцию улавливания и обезвреживания токсичных парогазов. Как показали проведенные нами исследования, выделение газообразных веществ в процессе подкисления щелока происходит в интервале рН от 8,7 до 5,2 (рис. 1). Для эксперимента использован производственный полуупаренный щелок после приготовления из него 20 мл водного раствора с содержанием сухого остатка 8,4 %.

Для установления оптимального значения рН осаждения сульфатного лигнина проведена серия экспериментов по определению выхода лигнина, осаждаемого из полуупаренного (плотность 1,22 г/см<sup>3</sup>) черного щелока при различных значениях рН (рис. 2). Осажденный лигнин отделяли и отмывали от маточного раствора. Во избежание растворения лигнина, осажденного в виде натриевой соли, для промывки осадка

Рис. 1. Зависимость рН раствора черного щелока (1) и объема выделяющихся при его подкислении газообразных продуктов (2) от расхода 0,5 н. раствора серной кислоты



\* Часть сильно кислых групп лигнина при данных значениях рН остается связанной с натрием.

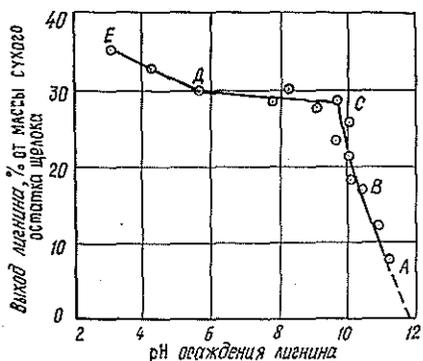


Рис. 2. Зависимость выхода лигнина от pH при его осаждении из полуупаренного черного щелока

от остатков маточного раствора использовали специальный нейтральный промывочный раствор (НПР). После такой обработки натриевую соль лигнина переводили в Н-форму, полученный осадок промывали водой и определяли выход абс. сухого лигнина в процентах от массы сухого остатка черного щелока.

Как видно из рис. 2, основная часть лигнина (27,7 %) осаждается при pH 9,5 (точка С) и лишь небольшая часть (5,1 %) — при снижении до pH 4. При этом общий выход лигнина составляет 32,8 %. На рис. 3 приведена кривая подкисления щелока до pH 3, которая разделена на отрезки, соответствующие отрезкам на рис. 2. Из анализа рис. 1—3 следует, что лигнин начинает осаждаться при pH 11,5... 12,0, т. е. после связывания присутствующего в щелоке свободного гидроксида натрия. (Начальное значение pH щелока равно 12,15.) Отрезки АВ и ВС на рис. 2, 3 соответствуют осаждению лигнина в виде натриевой соли, ДС — разложению присутствующих в щелоке карбоната и сульфида натрия, ДЕ — осаждению дополнительного количества более низкомолекулярного лигнина [1].

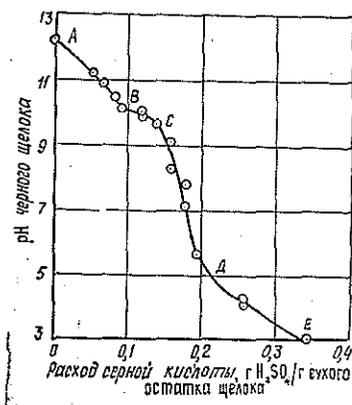


Рис. 3. Кривая титрования неразбавленного полуупаренного черного щелока

Расход кислоты (г  $H_2SO_4$ /г абс. сухого остатка щелока) на связывание свободного гидроксида натрия составил 0,02; на осаждение натриевой соли лигнина 0,14—0,02 = 0,12; на разложение минеральных солей 0,20—0,14 = 0,06; на дополнительное осаждение лигнина (при снижении pH от 9,5 до 4,0) 0,27—0,20 = 0,07. Если учесть, что выход лигнина при pH 9,5 и 4,0 составляет соответственно 27,7 и 32,8 % от массы сухого остатка щелока, то удельный расход кислоты на подкисление щелока будет равен соответственно 0,50 и 0,82 г  $H_2SO_4$ /г осажденного и промытого лигнина. Следовательно, с точки зрения экономии

кислоты и во избежание разложения карбоната и сульфида натрия, сопровождающихся выделением токсичных парогазов, наиболее целесообразно осуществлять осаждение из щелока и промывку лигнина при рН 9...10.

Однако лигнин, выделенный в виде натриевой соли, имеет повышенную растворимость в воде, что не позволяет промывать его водой. Поэтому при получении малозольного продукта осажденную и отделенную от маточного раствора соль лигнина обычно предварительно промывают кислотой для перевода лигнина в свободную от натрия и нерастворимую в воде Н-форму. Поскольку сырой непромытый лигнин содержит значительное количество маточного раствора, то на стадии кислотной обработки осадка также неизбежно выделение сероводорода. Расход кислоты и количество выделяющегося сероводорода зависят от полноты отделения маточного раствора.

С целью снизить расход кислоты и исключить выделение сероводорода на стадии подкисления и промывки лигнинового осадка нами предложено использовать НПР, приготовленный из имеющихся на сульфатно-целлюлозных предприятиях компонентов.

С использованием НПР смоделирована технологическая схема получения малозольного сульфатного лигнина, исключающая образование сероводорода и не требующая специального узла для улавливания и обезвреживания токсичных парогазов. Данная схема включает следующие операции: а) подкисление черного щелока серной кислотой либо диоксидом углерода до рН 9...10; б) отделение лигнинового осадка; в) промывка осадка с помощью НПР; г) обработка освобожденного от маточного раствора осадка кислотой до рН 4; д) отделение от лигнина жидкой фазы и его окончательная промывка водой. Результаты моделирования представлены на рис. 4 и в таблице (вариант 3), где для сравнения приведены также результаты получения малозольного лигнина путем подкисления щелока до рН 4 с последующей промывкой лигнина водой (вариант 1) и до рН 10 с дальнейшей промывкой кислотой и водой (вариант 2).

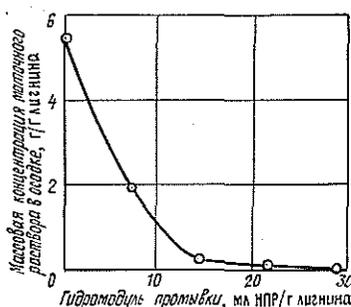


Рис. 4. Зависимость остаточного содержания маточного раствора в лигниновом осадке от расхода нейтрального промывочного раствора

Как видно из таблицы, при переходе от варианта 1 к варианту 3 выход лигнина из щелока несколько снижается. Это обусловлено тем, что, во-первых, при рН 10 (варианты 2 и 3) из черного щелока осаждается часть лигнина от осаждаемого при рН 4 (вариант 1), во-вторых, при отделении осадка лигнина от маточного раствора значительная часть последнего удерживается в твердой фазе. В случае последующей обработки осадка кислотой (вариант 2) из удержанного в осадке маточного раствора осаждается дополнительное количество лигнина. В случае промывки осадка с помощью НПР (вариант 3) маточный раствор практически полностью удаляется из твердой фазы. Поэтому в варианте 3 по сравнению с вариантом 2 хотя и несколько ниже выход лигнина, но в то же время намного ниже и расход кислоты на подкисление лиг-

Основные показатели процесса получения разными способами малозольного сульфатного лигнина из черного щелока

Показатели	Значения показателей для вариантов		
	1	2	3
Выход лигнина, % от массы сухого остатка черного щелока	27,7	25,1	21,4
Расход кислоты, г H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /г:			
на нейтрализацию NaOH	<u>0,02</u> 0,10	<u>0,02</u> 0,11	<u>0,02</u> 0,13
на осаждение лигнина	<u>0,23</u> 0,80	<u>0,07</u> 0,25	<u>0,07</u> 0,29
на подкисление лигнинового осадка	0,00	<u>0,09</u> 0,35	<u>0,02</u> 0,08
общий	<u>0,25</u> 0,90	<u>0,18</u> 0,71	<u>0,11</u> 0,50
Масса выделившегося сероводорода, г H <sub>2</sub> S/г	<u>0,010</u> 0,038	<u>0,005</u> 0,021	Следы

Примечание. Расход кислоты и масса выделившегося сероводорода приведены в расчете на 1 г сухого остатка черного щелока (числитель) и на 1 г абс. сухого лигнина (знаменатель).

нинового осадка. При получении лигнина по варианту 3, в отличие от вариантов 1 и 2, не происходит выделение сероводорода и соответственно в 1,8 и 1,4 раза снижается общий расход кислоты в расчете на единицу абс. сухой массы получаемого продукта, а расход кислоты на подкисление лигнинового осадка снижается в 4,4 раза по сравнению с вариантом 2.

Из рис. 4 видно, что процесс промывки лигнина с помощью НПР, который осуществлялся в слое осадка, наиболее эффективно протекает в начальный период, при увеличении гидромодуля до 15. При этом остаточное содержание маточного раствора в лигнине по сравнению с непромытым лигнином сокращается в 20 раз. При дальнейшем увеличении гидромодуля промывки эффективность удаления маточного раствора снижается. На практике промывку лигнина целесообразно производить при гидромодуле не выше 21, поскольку при этом содержание маточного раствора в лигнине достигает следового количества.

Таким образом, вышеприведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что в производственных условиях реализация технологической схемы получения сульфатного лигнина по варианту 3 даст следующие преимущества:

исключается необходимость в специальном узле обезвреживания парогазов, поскольку они практически не будут содержать высокотоксичных веществ, каким является сероводород; улучшатся санитарно-гигиенические условия производства;

существенно снизятся удельный расход кислоты и расход каустика, используемого для нейтрализации маточного раствора и промывных вод в процессе их последующей утилизации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Исследование лигнинов черного щелока и очищенной сточной воды сульфатцеллюлозных предприятий / П. П. Тиранов, Б. Д. Богомолов, Н. А. Маркова, Н. С. Абакумова // Химия древесины.— 1988.— № 3.— С. 76—79. [2]. Коган Л. В., Соколова В. В., Курган Ф. Б. Мембранная фильтрация сульфатного щелока // Бум. пром-сть.— 1989.— № 6.— С. 9—10. [3]. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков / Б. Д. Богомолов, С. А. Сапотницкий, О. М. Соколов и др.— М.: Лесн.

пром-сть, 1989.—360 с. [4]. Тиранов П. П., Гельфанд Е. Д., Шульгина Е. В. О целесообразности и эффективности окисления черного щелока, используемого для получения лигнина // Проблемы экологии на Европейском Севере: Сб. науч. тр.—Архангельск, 1992.—С. 91—93. [5]. Тиранов П. П. Технические лигнины, их получение и использование // Целлюлоза, бумага и картон: Обзор. инф.—М.: ВНИПИЭИлеспром, 1992.—Вып. 5.—60 с. [6]. Forss K., Pulkkinen E. M., Sagfors P. E. Ultrafiltration of Kraft Pre- evaporated Black Liquor after Soap Skimming // ISF-85: Proc. Inter. Symp. Fiber Scien. and Tec-Techol., Hakone, Aug. 20—24, 1985.—Barking, 1986.—P. 325. [7]. Nielsen W. K., Haagen sen V. H. Applikation of Membrane Filtration in the Pulp and Paper Industry // International Dissolving and Specialty Pulp Conference, 1983.—Опубл.: Промышленное применение ультрафильтрации и обратного осмоса // Целлюлоза, бумага, картон: Экспресс-информация / ВНИПИЭИлеспром.—1985.—Вып. 3.—С. 20—22. [8]. Uloth V. C., Wearing J. T. Kraft Lignin recovery: Acid Precipitation Versus Ultrafiltration, Part 2: Technology and Economics // Pulp and Paper Canada.—1989.—90:10.—P. 34—37. [9]. Woerner D. L., McElarthy J. L. Rejection of Kraft Lignins from Ultrafiltration Membranes // 4-th Inter. Symp. Wood and Pulping Chem., Apr. 27—30.—Paris, 1987.—Vol. 2, Post Present S. 1.—P. 355—360.

Поступила 19 мая 1993 г.

УДК 676.084.2 : 661.872.9

## ВЛИЯНИЕ РАСХОДОВ РЕАГЕНТОВ И УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОЛИГНОСУЛЬФОНАТНОГО КОМПЛЕКСА

Ю. Г. ХАБАРОВ, С. В. МАНАХОВА, Л. М. СОФРЫГИНА

Архангельский лесотехнический институт

Лигносульфоновые кислоты (ЛСК) содержат, наряду с обычными для лигнинов функциональными группами, кислые сульфогруппы и способны к образованию щелочерастворимых комплексов с металлами переменной валентности [3—5, 7].

По одному из способов железолигносульфонатный (ФЛС) комплекс, содержащий до 28 % железа, получают путем обработки щелочного раствора ЛСК раствором соли железа (III) в присутствии сульфит-аниона [1]. Технология получения, роль сульфит-аниона и химизм протекающих процессов детально не изучены.

Нами исследовано влияние расходов реагентов и условий дальнейшей обработки ФЛС комплекса на его свойства. При решении поставленной задачи применено планирование эксперимента [2]. В качестве независимых переменных приняты расходы сульфита  $X_1$ , основания  $X_2$  и Fe(III)  $X_3$  (табл. 1). Проведены две серии экспериментов, в которых использованы натриевое и аммониевое основания.

ФЛС комплексы получали в виде растворов. Для их приготовления применяли растворы следующих реагентов:

Декатионированные ЛСК сульфитно- дрожжевой бражки АЦБК . . . . .	51,1 г/л
NaOH . . . . .	200,0 г/л
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> . . . . .	200,0 г/л
NH <sub>3</sub> . . . . .	269,5 г/л
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> . . . . .	7,04 %
Сульфат-нитрат железа [6] . . . . .	218,0 г Fe(III)/л

В каждом опыте для ФЛС комплекса определяли растворимость в воде, 0,1 н. и 1,0 н. NaOH; pH; потенциал на Pt электроде; выход продукта.

ФЛС комплексы можно использовать в качестве органоминеральных удобрений на щелочных почвах для устранения железистой недо-

Таблица 1  
Расход реагентов в процентах (числитель)  
и граммах ЛСК (знаменатель)

Уровень	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
-1,682	0,0/0,00	0,0/0,00	5,0/0,15
-1	5,5/0,17	8,5/0,26	12,0/0,37
0	15,0/0,46	20,5/0,63	22,5/0,69
+1	23,5/0,72	32,0/0,98	33,0/1,01
+1,682	30,0/0,92	40,0/1,23	40,0/1,23

статочности сельскохозяйственных культур, приводящей к заболеванию хлорозом, резкому снижению урожайности и даже гибели растений [8]. Растворы их должны быть стабильными и обладать хорошей растворимостью в щелочной среде.

Таблица 2

## Характеристики ФЛС комплекса

Но- мер об- раз- ца	Кодированные значения независимых факторов			Растворимость ФСЛ комплекса, % (по железу)				рН раст- вора	По- тен- циал раст- вора на рН элек- тро- де, мВ	Выход продукта, г	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Исходный образец		Термообработанный образец				в ра- створ- е	об- щий
				Дис- тилли- рован- ная вода	Раствор NaOH 0,1 н.	Дис- тилли- рован- ная вода	Раствор NaOH 1,0 н.				
1	-1	-1	-1	100	100	100	100	1,11	450	4,67	4,67
2	-1	-1	-1	100	100	100	100	1,34	430	5,16	5,16
3	-1	-1	-1	100	100	100	100	2,80	420	5,50	5,50
4	-1	-1	-1	100	100	100	100	4,65	270	5,84	5,84
5	-1	-1	-1	100	100	100	100	1,12	495	6,85	6,85
6	-1	-1	-1	100	100	11	100	1,01	460	7,31	7,31
7	-1	-1	-1	100	100	16	100	3,12	470	7,10	7,10
8	-1	-1	-1	100	100	12	100	2,19	440	8,20	8,20
9	-1,682	0	0	100	100	22	45	1,68	508	5,65	5,65
10	1,682	0	0	100	100	40	40	1,70	420	7,28	7,28
11	0	-1,682	0	100	100	36	72	0,90	472	5,85	5,85
12	0	1,682	0	100	100	100	74	3,15	400	7,41	7,41
13	0	0	-1,682	100	100	100	100	3,35	340	4,89	4,89
14	0	0	1,682	100	100	21	25	1,51	470	8,27	8,27
15	0	0	0	100	100	100	40	1,61	450	6,55	6,55
16	0	0	0	100	100	100	36	1,60	450	6,66	6,66
17	0	0	0	100	100	100	22	1,60	450	6,88	6,88
18	0	0	0	100	100	100	27	1,58	450	6,80	6,80
19	0	0	0	100	100	100	27	1,36	452	6,56	6,56
20	0	0	0	100	100	100	18	1,60	450	6,50	6,50

## Натриевое основание



$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^{i=3} b_i X_i + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} b_{ij} X_i X_j.$$

Уравнения регрессии рассчитаны для показателя растворимости в щелочах продукта, прошедшего термическую обработку ( $Y_1$ —0,1 н. NaOH;  $Y_2$ —1,0 н. NaOH), pH раствора ФЛС комплекса ( $Y_3$ ), потенциала ( $Y_4$ ), выхода продукта без ( $Y_5$ ) и с учетом осадка, получаемого на стадии приготовления ФЛС комплекса при использовании аммониевого основания ( $Y_6$ ).

Результаты вычислений и значения относительной погрешности  $d$  приведены в табл. 3.

Установлено, что ФЛС комплексы на натриевом основании весьма чувствительны к нагреванию. Растворимость их в щелочах сильно снижается, причем в большей степени это прослеживается на разбавлен-

Таблица 3

Y	Коэффициенты уравнения регрессии											$d, \%$	
	$b_0$	$b_1$	$b_{11}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_2$	$b_{22}$	$b_{23}$	$b_3$	$b_4$	$b_{33}$		
Натриевое основание													
$Y_1$	90,6	-18,9	-7,26	-4,5	-15,4	13,31	-8,99	3,8	22,3	-5,2	35		
	86,3	-18,9	-6,74	—	-15,4	13,31	-8,47	—	22,3	—	36		
$Y_2$	66,7	-7,05	5,57	-12	6,8	10,99	1,05	8,18	-21,5	2,4	50		
	72,9	—	—	—	—	—	—	—	-21,5	—	64		
$Y_3$	1,73	-0,08	0,27	-0,2	-0,18	1,63	1,05	-0,91	1,54	0,93	11		
	1,73	—	0,27	—	-0,18	1,63	1,05	-0,91	1,54	0,93	10		
$Y_4$	432	-23,9	-2,26	1,25	7,50	-68,2	-40,8	36,0	82,8	-41,1	3		
	429	-23,9	—	—	7,50	-68,2	-40,8	36,0	82,8	-40,9	3		
$Y_5$	7,01	0,38	-0,08	0,18	-0,02	0,04	-0,34	-0,04	0,78	-0,13	2		
	6,86	0,38	—	—	—	—	-0,32	—	0,78	—	3		
$Y_6$	7,00	0,30	-0,00	0,22	-0,12	0,42	-0,04	0,26	1,00	-0,11	2		
	6,91	0,30	—	—	—	—	—	0,26	1,00	—	3		
Аммониевое основание													
$Y_1$	28,5	-4,77	2,64	23,5	-9,90	-2,29	8,64	-11,2	-17,6	12,6	36		
	30,7	—	—	23,5	-9,90	—	8,38	-11,2	-17,6	12,4	37		
$Y_2$	48,5	-4,38	-2,22	23,2	-10,7	-6,47	8,60	-7,28	-16,3	4,62	17		
	46,7	-4,38	—	23,2	-10,7	-6,47	8,82	-7,28	-16,3	4,84	16		
$Y_3$	1,59	0,08	0,05	0,10	-0,39	0,88	0,17	-0,23	-0,41	0,32	12		
	1,59	0,08	0,05	0,10	-0,39	0,88	0,17	-0,23	-0,41	0,32	12		
$Y_4$	450	-28,0	3,84	-15,6	13,1	-26,1	-6,06	18,1	37,6	-17,0	2		
	451	-28,0	3,84	-15,6	13,1	-26,1	-6,06	18,1	37,6	-17,0	2		
$Y_5$	6,67	0,38	-0,12	0,06	0,09	0,39	-0,06	-0,05	1,02	-0,08	2		
	6,57	0,38	-0,10	—	—	0,39	—	—	1,02	—	2		

Примечание. В числителе данные до оценки, в знаменателе — после оценки значимости.

ных растворах. Наибольшее влияние на растворимость продукта как в слабой, так и в крепкой щелочи оказывает совместное увеличение расходов основания и сульфита. В противоположность натриевым образцам, растворимость продуктов на аммониевом основании, прошедших термическую обработку, с увеличением концентрации щелочи уменьшается незначительно. По-видимому, это можно объяснить конденсационными процессами, которые начинают протекать при растворении препаратов в NaOH, а увеличение концентрации щелочи их ускоряет.

Уравнения регрессии для потенциала раствора на Pt электроде у обоих типов продукта весьма сходны, величины коэффициентов различны, но знаки одинаковы. Повышение расходов основания и сульфита приводит к уменьшению потенциала раствора, т. е. способствует протеканию окислительно-восстановительных процессов.

Как потенциал, так и pH растворов ФЛС комплекса определяются соотношением реагентов. С увеличением расхода сульфита и основания возрастает pH раствора, а с повышением расхода Fe(III) как сильно кислого реагента pH снижается.

Выход продукта (по сухому веществу) возрастает при увеличении расхода реагентов. Уравнение регрессии с хорошей точностью (2 %) позволяет описать его зависимость от расхода.

Расходы реагентов, соответствующие центру плана, близки к оптимальным. Для обоих типов основания в этой точке образуется хорошо растворимый ФЛС комплекс, который в случае использования аммониевого основания при получении не дает осадка. Кроме того, даже термическая обработка при таких расходах сильно не сказывается на растворимости в щелочах аммониевого ФЛС комплекса.

Экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы: при получении ФЛС комплекса с использованием как натриевого, так и аммониевого оснований из разбавленных растворов ЛСК образуются продукты, полностью растворимые в щелочах;

расходы сульфита, щелочи и Fe(III) в центре плана, соответствующие 15,0; 20,5 и 22,5 %, являются оптимальными и приводят к образованию полностью растворимых в щелочах продуктов;

нагревание значительно уменьшает растворимость в щелочах ФЛС комплекса на натриевом основании, комплексы на аммониевом основании более устойчивы к термическому воздействию;

для ФЛС комплекса на натриевом основании предпочтительным является применение концентрированных растворов из полуупаренных лигносульфонатов, для ФЛС комплекса на аммониевом основании можно использовать разбавленные растворы лигносульфонатов с дальнейшим упариванием.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 988823 СССР, МКИ С 07 G 1/00; С 07 F 15/20. Способ получения железолигносульфонатных комплексов / Ю. Г. Хабаров, Г. В. Комарова, Г. Ф. Прокшин (СССР).— № 3282864/23—04; Заявлено 23.03.81. Оpubл. 15.01.83. Бюл. № 2 // Открытия. Изобретения.— 1983.— № 2.— С. 104. [2]. Богданович Н. И. Расчеты в планировании эксперимента: Учеб. пособие.— Л.: ЛТА, 1978.— 80 с. [3]. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков.— М.: Лесн. пром-сть, 1981.— 224 с. [4]. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 632 с. [5]. Телышева Г. М., Панкова Р. Е. Удобрения на основе лигнинов.— Рига: Зинатне, 1978.— 61 с. [6]. Хабаров Ю. Г., Комарова Г. В., Кузнецова Л. Э. Исследование вязкости и плотности продуктов окисления железного купороса азотной кислотой.— Черкасы, 1987.— 8 с.— Деп. в ОНТИИХим 14.12.87, № 812. [7]. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнинов.— М.: Лесн. пром-сть, 1983.— 200 с. [8]. Mortvedt J. J. Iron sources and management practices for correcting iron chlorosis problems // Journal of plant nutrition.— 1986.— V. 9, N 3—7.— P. 961—974.

УДК 630\*866

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПРИ РЕЗОНАНСНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

*Е. Г. АКСЕНОВА, Р. Ш. АБИЕВ, Г. М. ОСТРОВСКИЙ,  
С. Н. ВАСИЛЬЕВ, В. И. РОЩИН, М. Ю. АЛЯБЬЕВА*

С.-Петербургский технологический институт ЦБП  
С.-Петербургская лесотехническая академия

Проблема сбережения лесов, повышения их продуктивности, более полного и рационального использования очень актуальна.

Древесная зелень — один из основных вторичных лесных ресурсов — содержит многочисленные биологически активные и энергопластические вещества, широко используемые в народном хозяйстве [6].

Выделение экстрактивных веществ проводят в аппаратах дефлегмационно-оросительного типа с использованием в качестве экстрагента гидрофобного растворителя — бензина БР-1, БР-2 или нефраса. При этом извлекается приблизительно 50 % находящихся в древесной зелени смолистых веществ (около 5 % от абс. сухого сырья). Концентрация хлорофиллиновых пигментов в бензиновом экстракте составляет 20... 30 %, а каротиноидов — до 50 % от содержания их в исходном сырье [2], что явно не отвечает современным требованиям.

Для интенсификации процесса извлечения экстрактивных веществ и выделения углеводов, фенольных и других «полярных» соединений предложено использовать гидрофильные растворители [3, 6]. Однако эффективность процесса экстракции не ограничивается выбором типа растворителя и технологического режима, а существенно зависит от способа подготовки сырья и аппаратурного оформления процесса.

При извлечении биологически активных веществ в аппаратах с интенсивным массообменом — дисковых экстракторах, а также роторно-пульсационных аппаратах [4] — существенно повышается выход экстракта и снижаются продолжительность и температура экстрагирования. Но их применение связано с рядом трудностей, возникающих при эксплуатации.

Возможность интенсификации процесса экстрагирования с помощью низкочастотных колебаний в традиционном варианте [1] также мало реализуема по причине высокой энергоемкости и низкой надежности имеющихся конструктивных решений.

Перевод работы пульсационных аппаратов в резонансную область [5] способствует устранению указанных недостатков и открывает новые перспективы их применения. Однако вопрос о возможности использования этих аппаратов для рассматриваемого процесса можно решить лишь при наличии сведений о выходе экстрактивных веществ.

Ранее исследования массообмена в системе жидкость — твердое капиллярно-пористое тело при резонансном режиме колебаний вообще не проводились. Нами сделана попытка оценить влияние резонансных колебательных воздействий на выход и состав экстрактивных веществ древесной зелени.

Для организации резонансного режима колебаний использован лабораторный образец экстрактора вместимостью 0,0015 м<sup>3</sup>, в котором

колебательные воздействия от генератора передаются рабочей среде через газовую полость.

После загрузки древесной зелени и экстрагента до достижения жидкостного модуля — 3 при заданной температуре, обеспечиваемой нагревателем, включают генератор колебаний и регулируют его частоту до установления в жидкофазной среде резонансного режима, который поддерживают на протяжении всего процесса.

При резонансном режиме колебаний происходит постепенный размыв неподвижного слоя осевшей на дне емкости древесной зелени и образование однородной смеси, в которой взвешенные частицы совершают возвратно-поступательные перемещения. Через определенные промежутки времени производят отбор проб экстракта на содержание экстрактивных веществ. В полученных экстрактах определяют содержание восков, жидкорастворимой фракции, а также пигментов.

Для сравнения одновременно проведены опыты на установках дефлегмационно-оросительного типа. В качестве экстрагентов использованы гексан и изопропанол (последний — различной концентрации). Исследована древесная зелень одинаковой дисперсности со средним радиусом частиц 0,2 мм, площадью поверхности 2100 м<sup>2</sup> на 1 кг и влажностью 49,5 %, собранная в июне 1992 г. в Ленинградской области. Характеристика исходного сырья, а также образцов древесной зелени после экстрагирования изопропанолом приведена в табл. 1.

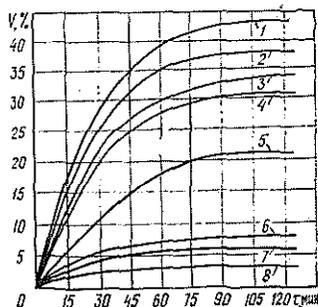
Таблица 1

Характеристика образцов древесной зелени до и после экстракции изопропанолом

Древесная зелень	Целлюлоза	Лигнин	Вещества, экстрагируемые диэтиловым эфиром	Сырой протеин	Хлорофилл	Каротиноиды
Исходная	17,0	32,5	5,87	5,44	8980	240,0
После экстракции изопропанолом; резонансным методом	23,0	32,2	0,06	6,39	...	...
дефлегмационно-оросительным методом	20,3	30,5	0,11	6,58	—	1,2

Кинетические кривые процесса экстракции для применяемых экстрагентов при различной температуре приведены на рисунке.

Зависимость выхода экстрактивных веществ  $V$  во времени  $t$  от температуры процесса  $t$ , природы растворителя и метода экстракции: 1—4 — изопропанол при  $t = 75 \dots 78$  °C концентрацией 100, 80, 100 и 60 %; 5 — изопропанол при  $t = 20$  °C концентрацией 100 %; 6—8 — гексан концентрацией 100 % при температуре 65... 68 и 20 °C (кривая 7 — экстракция проведена дефлегмационно-оросительным методом)



Из графика следует, что при резонансных колебательных воздействиях суммарный выход экстрактивных веществ возрастает на 20... 25 % по сравнению с дефлегмационно-оросительным способом как для гидрофобного, так и для гидрофильного растворителя. При этом с повышением температуры от 20 °С до температур, близких к температурам кипения экстрагентов, их выход возрастает в 2,0—2,5 раза.

При экстрагировании изопропанолом происходит снижение его концентрации после регенерации экстракта на 8... 12 %. Поэтому одновременно исследовано влияние на выход и состав экстрактивных веществ не только температуры и природы экстрагента, но и концентрации гидрофильного растворителя (табл. 2).

Таблица 2

Состав экстрактивных веществ в зависимости от способа экстракции, природы растворителя и температуры процесса

Номер опыта	Растворитель (массовая доля, %)	Температура, °С	Общий выход экстракта, % от абс. сухого сырья	Группы соединений, % от суммы			Пигменты в жирорастворимой фракции, мг/кг	
				Воскообразные	Жирорастворимые	Остаток	Хлорофиллин и его производные	Каротиноиды
1	Изопропанол (100)	75...78	42,5	3,5	27,3	69,2	3114,5	107,5
2	То же (80)	75...78	37,4	3,8	21,0	75,2	1295,5	48,6
3	» » (100)	—	32,6	3,4	26,2	70,4	3920,0	146,1
4	» » (60)	75...78	31,1	1,8	15,3	82,9	925,5	31,5
5	» » (100)	20	20,7	—	36,5	64,5	7219,0	467,0
6	Гексан (100)	65...68	8,5	21,9	79,1	—	1802,0	82,6
7	То же	—	5,6	10,3	89,7	—	1408,5	58,5
8	» »	20	3,0	—	100,0	—	552,6	5,8

Примечание. В опытах 3 и 7 экстракция проведена дефлегмационно-оросительным методом.

Из приведенных данных можно сделать вывод о целесообразности использования для экстрагирования изопропанола с концентрацией не ниже 80 % (опыты 1—3), поскольку при более низких концентрациях (опыт 4) происходит значительное снижение выхода (на 30 %) экстрактивных веществ и уменьшение в них жирорастворимой фракции.

Выход жирорастворимой фракции, которая аналогична по составу веществам, переходящим в гидрофобный растворитель (опыты 6—8), полученный дефлегмационно-оросительным и резонансным методами, примерно такой же, как и для гексановых экстрактов. Он соответствует полному выделению из древесной зелени этих соединений. Наблюдается значительное увеличение содержания во фракции жирорастворимых соединений пигментов при использовании гидрофильного растворителя (опыты 1—5), особенно проявляющееся при экстрагировании неразбавленным растворителем. Наилучший результат по их выходу достигается при температуре 20 °С (опыт 5). Это, очевидно, объясняется снижением выхода сопутствующих соединений и отсутствием процесса феофитинизации хлорофилла, происходящих при повышенных температурах.

К недостаткам метода резонансной экстракции следует отнести трудности отделения экстракта от отработанного сырья, особенно для гидрофильного растворителя, способного проникать в субклеточные структуры. Вместе с таким экстрагентом в сырье остается до 25 % извлекаемых соединений. Поэтому наиболее перспективным представляется совмещение в одной экстракционной установке как резонансного способа (на стадии извлечения экстрактивных веществ), так и дефлегмационно-оросительного (на стадии удаления остатков экстрактивных

веществ после слива из отработанного сырья основной массы экстракта).

### Выводы

1. Из двух исследованных растворителей более высокую степень извлечения способен обеспечить изопропанол (до 40...45 % от массы абс. сухого сырья).

2. Экстрагирование при температуре, близкой к температуре кипения экстрагента, повышает выход экстрактивных веществ в 2—3 раза.

3. При резонансных условиях колебаний выход экстрактивных веществ возрастает на 20...25 %. Процесс экстрагирования можно считать завершенным за 80...100 мин (см. рисунок).

4. При переработке древесной зелени перспективно использование аппаратов с интенсивным массообменом, позволяющих наиболее полно извлекать ценные биологически активные соединения.

5. Аппараты резонансного типа обладают в этом отношении рядом преимуществ: не требуют серьезных изменений в уже существующих экстракционных аппаратах, отличаются низкой энергоемкостью, отсутствием подвижных частей в зоне экстракции. Объединение резонансного и дефлегмационно-оросительного методов экстракции позволит существенно повысить степень использования древесной зелени.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М. Экстрагирование (система твердое тело — жидкость).— Л.: Химия, 1974.— С. 211—219. [2]. Баранова Р. А., Фрагина А. И., Чернолюдский С. А. Получение и применение хлорофиллосодержащих препаратов из хвои // Лесохимия и подсоска: Обзор информ. / ВНИИПЭИлеспром.— М., 1973.— 32 с. [3]. Ладинская С. И., Медников Ф. А. Выбор растворителя для экстракции зеленых пигментов из древесной зелени // Лесохимия и подсоска: Реф. информ.— М., 1974.— № 3.— С. 10—11. [4]. Левин Э. Д., Репях С. М. Переработка древесной зелени.— М.: Лесн. пром-сть, 1984.— 120 с. [5]. Островский Г. М., Малышев П. А., Аксенова Е. Г. О работе пульсационных аппаратов в резонансном режиме // Теор. основы химической технологии.— 1990.— Т. 24.— С. 835—839. [6]. Ягодин В. И., Антонов В. И. Экстракционная химическая переработка древесной зелени для получения биологически активных веществ // Химия древесины.— 1983.— № 1.— С. 3—15.

Поступила 1 июня 1993 г.

УДК 630\*861

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИАНИД-ИОНОВ НА МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ В УСЛОВИЯХ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

О. Ф. ГОРБУНОВА, С. А. ВЕРБИЦКАЯ, Л. В. ГЕРАСИМОВА

Архангельский лесотехнический институт

При двустадийной азотнокислотно-щелочной делигнификации древесины в водной среде при температуре, не превышающей 90...95 °С, получают целлюлозу, по качеству не уступающую сульфитной. В процессе обработки, как известно, образуется синильная кислота [1, 4, 5], что является недостатком данного способа. Следует отметить, что этому вопросу посвящено мало исследований, в основном работы зарубежных авторов.

Образование синильной кислоты происходит с разрывом С—С связей при нитровании и нитрозировании органических веществ [2]. На примере фенола это можно объяснить восстановлением азотной кислоты

до азотистой, получением изонитрозокетона в результате взаимодействия азотистой кислоты с лигнином и разрушения последнего.

Для установления типа структур, влияющих на образование цианид-ионов при азотнокислотной обработке древесины, нами исследовано поведение модельных соединений, лигнинов и моносахаридов после обработки азотной кислотой при температуре 90...95 °С по схеме азотнокислотной варки, включающей улавливание синильной кислоты 4 %-й щелочью в поглотительном сосуде [4]. Цианид-ион определяли ранее разработанным методом [3]. Изучены как поглотительные растворы, так и реакционные остаточные азотнокислотные растворы после их нейтрализации гидроксидом натрия.

В качестве моделей использовали ароматические соединения с карбонильными, карбоксильными, нитро- и нитрозогруппами, с фенольными гидроксильными и без гидроксильными, а также модели с пропановой цепочкой, лигнины и моносахара. Результаты полярографического анализа модельных соединений после азотнокислотной обработки представлены в таблице.

Данные, полученные при исследовании щелочных поглотительных растворов, свидетельствуют о том, что наибольшее количество синильной кислоты (в расчете на  $CN^-$ ) по волне в области  $-0,25 \dots -0,28$  В дают структуры с альдегидной группой и фенольными гидроксильными: ванилин и 3,4-диоксибензальдегид соответственно 5,62 и 4,92 %. При реакции метилированной структуры ванилина (3,4-диметоксибензальдегид) определены только следовые количества цианид-ионов (0,04 %), в структурах без фенольных групп (коричная, гидрокоричная кислоты) они отсутствуют, а сиреневая кислота (3,5-диметокси-4-оксибензойная) дает 1,54 % цианид-ионов при азотнокислотной обработке. Структуры без пропановой цепочки или бензильного углеродного атома (фенол и гваякол) — соответственно 2,45 и 3,85 %, что свидетельствует о частичном разрушении ароматической структуры в процессе обработки.

Соединение	Массовая доля, % от исходного		
	цианид-ионов в поглотителе	нитросоединений	
		в поглотителе	в остатке
Фенол	2,45	6,40*	78,00
Гваякол	3,85	0,31	46,20
Ванилин	5,62	0,00	28,05
3,4-диоксибензальдегид	4,92	Следы	0,86
3,4-диметоксибензальдегид	0,04	Следы	5,37
Сиреневая кислота	1,54	0,00	6,85
Кофейная кислота	4,22	Следы	0,31
Коричная кислота	0,00	0,00	0,15
Гидрокоричная кислота	0,00	Следы	Следы
Метилловый эфир коричной кислоты	0,00	Следы	0,11
Изоэвгенол	0,06	0,00	43,00
Дигидродинизоэвгенол	1,82	0,26	4,20
Ванилинный спирт	2,81	0,00	0,20
$\alpha$ -гваяцилпропанол	0,82	0,00	1,20
<i>l</i> -нитрофенол	0,24	Следы	65,93
<i>o</i> -нитрофенол	0,17	4,60	50,28
$\alpha$ -динитрофенол	0,03	Следы	76,10
$\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтол	0,17	0,00	61,90
Диоксанлигнин	1,84	0,00	2,65
Сульфатный лигнин (паста)	2,63	Следы	0,80
Нитролигнин (НЛСК-7)	1,04	0,00	2,79
Лигносультфоновая кислота (ЛСК-2)	1,24	0,00	2,72

\* В расчете на фенол в поглотителе это составит 4,32%.

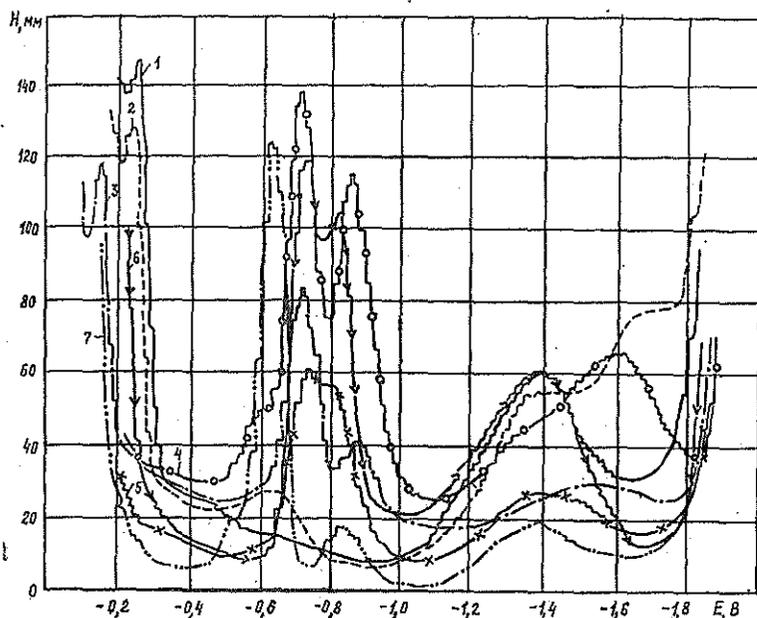
После взаимодействия с ароматическими нитро- и нитрозосоединениями в щелочных поглотителях определены только незначительные (следовые) количества цианид-ионов. Это указывает на то, что образование цианид-ионов предшествовало реакции нитрования ароматического кольца. Присутствие нитрогруппы до какой-то степени способствовало стабилизации ароматического кольца. Расщепление С—С связи не происходило, о чем свидетельствовало низкое содержание цианид-ионов в поглотительных растворах при обработке нитро- и нитрозофенолов (0,17... 0,24 %), а также при обработке динитрофенола (0,03 %).

При обработке лигнинов получены близкие результаты (1,04... 2,68 %). Причем наиболее низкое значение характерно для нитролигнина, наиболее высокое — для сульфатного лигнина.

Наиболее вероятно, что реакция нитрования в разбавленных растворах азотной кислоты идет через промежуточное образование ароматических нитрогрупп, дальнейшее окисление которых до нитрогрупп сопровождается побочной реакцией перегруппировки атомов молекулы фенольного нитрозосоединения до кетоноксида. Последний в дальнейшем окислительно-восстановительном процессе при повышенной температуре деструктурируется до цианистого водорода, двуокиси углерода и воды.

Моносахариды (ксилоза и глюкоза) при обработке разбавленной азотной кислотой в указанных условиях не давали цианид-ионов.

На основании результатов эксперимента можно сделать заключение, что реакции образования цианид-иона предшествует реакция нитрования, и за нее ответственны структурные элементы лигнина со свободным фенольным гидроксилем и альдегидной группой.



Полярограммы обработанных азотной кислотой нейтрализованных растворов модельных соединений на фоне 0,05 М гидроксида лития (в скобках приведена концентрация в ячейке при пересчете на исходное соединение, г/л: 1 — кофейная кислота (79,40); 2 — 3,4-дихлорбензальдегид (92,40); 3 — гваякол (6,65); 4 — фенол (7,06); 5 — ванилин (7,18); 6 — диметоксибензальдегид (93,00); 7 — сиреневая кислота (71,40)

Как показали полярографические данные, из всех исследованных соединений только фенол, *o*-нитрофенол, гваякол и дигидродизоэвгенол давали летучее нитросоединение, обнаруженное по пикам в областях  $-0,72 \dots -0,75$  и  $-0,80 \dots -0,90$  В.

Сравнение полярограмм остаточных азотнокислотных нейтрализованных растворов после обработки модельных соединений, приведенное на рисунке, показало, что нитросоединения образуются в наибольшей степени из фенольной, гваяцильной и ванилиновой структур (28,00... 78,00 %), а также сиригильной и 3, 4-диметоксибензольной (5,40... 6,85 %). Следует отметить, что пирокатехиновые (3, 4-диоксibenзальдегид, кофейная кислота) и бензилспиртовые (ванилиновый спирт,  $\alpha$ -гваяцилпропанол) структуры давали в области  $-0,75 \dots -0,90$  В волны малой величины. Количество определяемых нитросоединений колебалось в пределах 0,20... 1,20 %. Подобные результаты получены при использовании в качестве модели сульфатного лигнина (см. таблицу). В то же время указанные структуры образовывали достаточно ощутимые количества цианид-ионов.

### Методика эксперимента

Опыты по обработке азотной кислотой проведены на установке, обычно используемой для микроопределения алкоксильных групп. Она состоит из реакционной колбочки вместимостью 15 мл, куда помещали 35... 75 мг исследуемого вещества и 1,0... 2,0 мл водной азотной кислоты концентрацией 75... 80 г/л, змеевикомого холодильника и двух поглотительных сосудов, заполняемых 4 %-м гидроксидом натрия. Реакцию осуществляли при температуре 90... 95 °С в течение 1... 2 ч. Во время реакции содержимое колбочки продували воздухом из газометра со скоростью 1—2 пузырька в секунду.

Полученные поглотительные растворы и содержимое реакционных колбочек полярографировали на фоне 0,05 М гидроксида лития на ртутной капле в трехэлектродном переменноточковом режиме ТАСТ на полярографе ПУ-1 (время задержки 1,1 с). В качестве электрода сравнения использован хлорсеребряный. Объемы поглотительных растворов измерены перед анализом, содержимое реакционных колбочек нейтрализовано до рН 7... 8 гидроксидом натрия, объем растворов доведен дистиллированной водой до 25 мл. Определение цианид-ионов полярографическим методом проведено при диапазоне тока  $1 \times 10$ , амплитуде 30 мВ. Высота пика измерена в области  $-0,25 \dots -0,28$  В [5].

Исследование области нитрогрупп 0,65... 0,75 и 0,80... 0,90 В осуществлено в диапазоне тока  $0,25 \times 10$ , амплитуде 30 мВ с предварительной записью в тех же условиях полярограмм модельных нитросоединений без азотнокислотной обработки (концентрация в ячейке 2,5... 5,5 мг/л на фоне 0,05 М гидроксида лития). Растворы перед полярографированием продуты гелием в течение 5... 10 мин для освобождения от кислорода. В аналогичных условиях, но при концентрации 7... 100 мг/л в расчете на исходное соединение исследованы остаточные азотнокислотные растворы после нейтрализации. Количественно нитросоединения определены методом калибровочных линий с использованием в качестве модели соответствующего нитросоединения. Расчет проведен на исходное вещество.

### Выводы

1. Образованию цианид-ионов при азотнокислотной обработке древесины в наибольшей степени способствует наличие фенольных структур с альдегидными группами, а также пирокатехиновых структур.

2. Присутствие нитрогрупп в ароматическом кольце и метилированных фенольных гидроксиллов препятствует образованию цианид-ионов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Браунс Ф. Э., Браунс Д. А. Химия лигнина / Пер. с англ.— М.: Лесн. пром-сть, 1964.— 863 с. [2]. Вейганд—Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Пер. 3-го нем. изд.— М.: Химия, 1969.— 944 с. [3]. Горбунова О. Ф., Асютченко Л. В., Богомолов Б. Д. Полярографическое определение цианид-ионов // Лесн. журн.— 1992.— № 6.— С. 80—84.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Горбунова О. Ф., Богомолов Б. Д., Кочергина Г. Г. О делигнификации с азотной кислотой // Лесн. журн.— 1991.— № 3.— С. 90—95.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина.— М.: Наука, 1976.— 367 с.

---

Поступила 30 июня 1993 г.

## ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

УДК 338.26 : 630\*3

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОРТИМЕНТНОГО ПЛАНА  
ЛЕСОЗАГОТОВИТЕЛЬНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ  
В УСЛОВИЯХ РЫНКА***П. С. ГЕЙЗЛЕР*

Белорусский технологический институт

Рыночные отношения обязывают руководителя последовательно отстаивать интересы своего предприятия, гибко реагируя на спрос и цены на продукцию.

Одним из важнейших условий успешного функционирования лесозаготовительного предприятия является определение плана выпуска сортиментов круглого леса. На его формирование влияет комплекс внутренних и внешних факторов. К внутренним относятся производственные условия предприятия: сырьевая база, оборудование, кадры. Наибольшее значение имеет сырьевая база. От наличия в ней разных пород древесины, размерных характеристик деревьев зависит получение тех или иных сортиментов. Сырьевые возможности лесозаготовительного предприятия постоянно меняются при переходе в новые делянки, поэтому сортиментный план не может быть стабильным в течение нескольких лет. Обоснование его требует серьезного научного подхода, при котором учитывались бы и внешние факторы: спрос на сортименты того или иного потребителя, возможности их доставки.

Задача обоснования плана выпуска сортиментов лесозаготовительным предприятием давно привлекает внимание специалистов. Известны попытки ее решения [4—6]. Многие годы эта тема разрабатывалась в КарНИИЛПе. Господствовавший ранее административно-командный подход предусматривал распределение директивно установленного задания объединению между входящими в него лесозаготовительными предприятиями и их нижними складами. Разработчики пошли по линии максимального усложнения задачи, когда одновременно с оптимизацией сортиментных планов предприятий рассматриваются и многие смежные вопросы (специализация лесозаводов на распиловку одной породы, планы поставок лесопроductии потребителям, производство технологической щепы и т. д.). Это привело к появлению задачи огромных размеров: 3500 строк и 27500 столбцов [3]. Такая задача малотехнологична с точки зрения подготовки исходных данных, решения и истолкования результатов. Гораздо эффективнее был бы многоуровневый подход с созданием системы взаимосвязанных задач. Для этого требуется значительный объем подготовительных расчетов, в первую очередь объемов размерно-качественных и породных групп древесины.

Такое решение удовлетворяет интересы только объединения в целом в ущерб интересам отдельного предприятия. Сегодня, в условиях определенной самостоятельности и независимости каждого предприятия, при обосновании сортиментного плана необходимо исходить из интересов предприятия. В нашем случае это необходимость поиска такого сортиментного плана, который обеспечивал бы получение наилучших конечных хозяйственных результатов предприятия. А это максимум прибыли от реализации произведенных сортиментов или наибольшая

стоимость всей выпущенной и реализованной продукции (сортиментов). При этом, однако, следует учитывать упомянутые внутренние и внешние факторы, изучать спрос на сортименты, проводить определенную работу с потребителями, координировать действия с соседними лесозаготовительными предприятиями.

Рассмотрим экономико-математическую модель. Введем обозначения.

Индексы и множества:

- $i, r$  — размерно-качественные группы (круглая, средняя, мелкая, дровяная) и породы древесины в лесосечном фонде предприятия;
- $j$  — сортименты;
- $q$  — сорт древесины;
- $l$  — потребитель;
- $I_j$  — множество размерно-качественных групп древесины, из которых может быть получен сортимент  $j$ ;
- $J$  — множество сортиментов, которые может выпускать предприятие и на которые есть спрос.

Ограничения:

- $R_{ir}$  — объем размерно-качественной группы  $i$  породы  $r$  в лесосечном фонде предприятия на планируемый период;
- $A^{\circ}_{jrql}$   $A^1_{jrql}$  — минимально допустимый и максимально возможный объем выпуска сортимента  $j$  породы  $r$  сорта  $q$  для потребителя  $l$ ;
- $N_{jrql}$  — норма выхода сортимента  $j$  сорта  $q$  из размерно-качественной группы  $i$  породы  $r$ . Информация по  $N$  берется по данным предприятий и зависит от характеристики лесосечного фонда.

Переменные:

- $X_{irj}$  — объем сырья размерно-качественной группы  $i$  породы  $r$ , израсходованный на выпуск сортимента  $j$ ;
- $Y_{jrql}$  — объем реализации потребителю  $l$  сортимента  $j$  сорта  $q$  породы  $r$ , при этом  $\sum_l Y_{jrql} = Y_{jrq}$ .

Коэффициенты функционала:

- $C_{irj}$  — затраты на производство сортимента  $j$  из размерно-качественной группы  $i$  породы  $r$ , по ныне действующей системе учета затрат они не различаются ни по сортиментам, ни по породам, ни по размерно-качественным группам, т. е. для предприятия известна только одна обезличенная величина — себестоимость 1 м<sup>3</sup> лесопродукции  $C$ ;
- $P_{jrql}$  — прибыль от реализации 1 м<sup>3</sup> сортимента  $j$  сорта  $q$  породы  $r$ ;
- $d_{jrql}$  — цена реализации 1 м<sup>3</sup> сортимента  $j$  сорта  $q$  породы  $r$ .

Примем следующие ограничения и соотношения модели.

1. Объем выпуска сортимента  $j$  из сырья размерно-качественной группы  $i$  породы  $r$  не должен превышать имеющихся ресурсов этого сырья  $R_{ir}$ :

$$\sum_j X_{irj} \leq R_{ir}, \quad i \in I_j, \quad j \in J, \quad (1)$$

2. Круглые лесоматериалы (сортименты) выпускаются в соответствии с нормами образования (выхода) сортимента  $j$  сорта  $q$  из древесины размерно-качественной группы  $i$  породы  $r$  ( $N_{irjq}$ ) и все получаемые сортименты реализуются:

$$\sum_j X_{irj} N_{irjq} - Y_{irq} = 0, \quad i \in I_j, j \in J. \quad (2)$$

3. Реализация каждого сортимента регулируется спросом:

$$\sum_l A_{jrql}^0 \leq Y_{irq} \leq \sum_l A_{jrql}^1, \quad j \in J. \quad (3)$$

При этом могут устанавливаться двух- и односторонние ограничения (сверху и снизу).

Целевая функция максимизирует прибыль от реализации сортиментов или общую стоимость произведенных круглых лесоматериалов:

$$\sum_{j,r,q} P_{jrq} Y_{jrq} \rightarrow \max \quad (4)$$

или

$$\sum_{j,r,q} (d_{jrq} - C) Y_{jrq} \rightarrow \max. \quad (5)$$

Задача решается с помощью стандартной программы, реализующей симплексный метод линейного программирования. Схема матрицы задачи приведена в таблице.

Элемент матрицы	Этап производства сортиментов	Этап реализации сортиментов
$R_{ir}$ — ресурсы сырья по видам	Нормы расхода сырья на производство сортиментов = 1	—
Сортименты по сортам	Нормы образования сортиментов по сортам $N_{jrjq}$	Нормы расхода сортиментов на реализацию = 1
Сортименты без разбивки по сортам	—	Нормы образования сортиментов = 1
Целевая функция: Вариант 1	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	$P_{jrq}$
» 2	$C_{irj}$	$d_{jrq}$

Данная задача в полном объеме решалась по материалам ПЛЮ Лунинецлес (Республика Беларусь), а в несколько упрощенном виде по данным Березновского лесхозага Ровенской области (Украина). В решении задачи по второму объекту принял участие С. И. Дзеба. Решения показали возможность существенного улучшения конечных показателей работы предприятий в результате оптимизации сортиментных планов, при этом во всех случаях для первого и второго вариантов целевой функции получен одинаковый конечный результат.

Применение пакета прикладных программ «LES» для IBM-совместимых ПЭВМ позволяет при переходе от коммерческого решения (без ограничений по спросу) к окончательному вводить ограничение (3) путем табличного введения верхних и нижних границ ( $A_{jrql}^0$  и  $A_{jrql}^1$ ).

Модель может применяться для поиска оптимального сортиментного плана самостоятельного лесозаготовительного предприятия. В объединениях лесозаготовительных предприятий, подразделения которых не находятся на самостоятельном балансе, а также на нижних складах при определении сортиментных планов может быть использована методика распределения сортиментных заданий [1]. Если предприятие, наряду с лесозаготовками, выпускает достаточно много продукции переработки древесины, предпочтительно пользоваться моделью оптимизации

ции производственной программы комплексного лесного предприятия [2], в которой одновременно определяются сортиментный план и выпуск продукции переработки древесины.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гейзлер П. С. Оптимальное планирование выпуска сортиментов в объединениях лесозаготовительной промышленности // Экономические проблемы развития лесопромышленного комплекса КАССР.—Петрозаводск, 1979.—С. 91—100. [2]. Гейзлер П. С. Модель оптимизации производственной программы комплексного лесного предприятия (объединения) // Лесн. журн.—1991.—№ 5.—С. 112—116.—(Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Годоева З. А. Методические вопросы совершенствования планирования производства и поставок лесоматериалов предприятиям лесопромышленного района: Автореф. ... канд. экон. наук.—Л., 1991.—22 с. [4]. Коробов П. Н. Математические методы планирования и управления в лесной и лесоперерабатывающей промышленности.—М.: Лесн. пром-сть, 1974.—311 с. [5]. Соколов П. Н. Методические основы поиска оптимального сортиментного плана // Тр. / ВНИИБ.—1969.—№ 54.—С. 54—60. [6]. Степаков Г. А. Распределение сортиментных заданий в АСУ // Лесн. пром-сть.—1972.—№ 2.—С. 4—5.

Поступила 12 февраля 1993 г.

## ИСТОРИЯ НАУКИ

УДК 630\*6 : 06.091

**ТАЕЖНЫЕ ПЕРВОПРОХОДЦЫ**  
(к 110-летию Вологодского лесоустройства)

Изучение лесов России было начато в 1703 г. после издания первого общегосударственного лесного закона Петра I от 19 ноября 1703 г. Закон предписывал для корабельных нужд описать во всех уездах леса по берегам больших рек полосой в 50 верст и малых, удобных для сплава, в 20 верст. В этих лесах разрешалась рубка деревьев только для потребностей военно-морского флота.

Эксплуатация северных лесов усилилась, когда Петр I обратил внимание на лесные богатства русского Севера. Еще после первого посещения им Архангельска в 1693 г. город стал центром судостроения России. В 1702 г. в Вологде был построен флот против Шведов из 100 дощаников и 270 барок грузоподъемностью по 4 тыс. пудов для перевозки снарядов и ратников.

С развитием кораблестроения и лесоэкспорта в западноевропейские страны возросла потребность в заготовке высококачественного корабельного леса, которым Вологодская губерния в течение почти 150 лет снабжала Архангельское адмиралтейство до перехода на строительство кораблей из металла.

При Екатерине II возникло опасение, что в связи с частным судостроением леса в Архангельской губернии могут быть истощены. Туда был послан капитан Дьяков с 14 инженерами — морскими офицерами и 4 геодезистами, которые должны были составить карты и описи, начиная с системы р. Двины, а затем по рекам Вологде, Югу, Сухоне, Вычегде и Онеге. Им же предписывалось составить общий расчет использования наличных запасов для адмиралтейства и постараться разделить лес на 50 лесосек.

Начало лесоустроительных работ в Вологодской губернии относится к 1834 г., когда были сделаны съемки трех дач, входящих ныне в границы Грязовецкого лесхоза.

Основополагающее значение для развития лесоустройства на Севере имело распоряжение Лесного департамента от 27 апреля (10 мая) 1883 г., которым в Вологде было положено начало формированию двух местных лесоустроительных партий в составе 15 таксаторов, топографов и межевщиков. Организацию этих двух партий и следует считать началом формирования местных лесоустроительных подразделений, предназначенных для устройства северных лесов.

В лесоустроительном отчете, написанном в 1902 г. старшим лесным ревизором Василевским по материалам полевых исследований Вашкинского лесничества Яренского уезда Вологодской губернии (ныне Ертомский и Удорский лесхозы Республики Коми), сказано, что край этот — чрезвычайно глухой, малонаселенный и крайне бедный. Здесь, в Вашском лесничестве, вологодские лесоустроители прорубили квартальную сеть на площади 1,6 млн га, выделив 216 кварталов размером 4 × 16 верст. Они не только привели в известность ранее никому неведомые леса, но и составили на них подробные карты-планы лесонасаждений с раскраской выделов по преобладающим породам.

В 1908 г. известный таксатор, а позднее профессор А. А. Битрих на собрании лесного общества в Петербурге сделал большой доклад о первых результатах таксационных исследований лесов Усть-Сысольского уезда Вологодской губернии.

Лесоустроительные работы на площади 566 тыс. десятин выполнялись двумя вологодскими партиями в составе 12 таксаторов и 18 съемщиков с разрубкой квартальной сети на 2639 верст. При исследовании необъятной тайги вологодские таксаторы впервые применили ее разделение на естественные категории — типы, что послужило началом учения о типах леса в лесоводстве на научной основе. Это были первые успехи вологодского лесоустройства.

Из-за отсутствия сведений о лесах плановое лесное хозяйство и промышленность развиваться не могли. Поэтому уже 27 мая 1918 г. ВЦИК и Совнарком приняли Основной закон о лесах, директивами которого предусматривалось, что «леса должны быть устроены в техническом отношении, иметь подробные технические планы лесного хозяйства и исчерпывающее кадастровое описание».

Хотя в начале XX в. лесоустроительные работы значительно расширились, изученность северных лесов в дореволюционный период оставалась на весьма низком уровне. Так, к 1918 г. из 28,5 млн десятин казенных лесов бывш. Вологодской губернии было устроено лишь 4,9 млн десятин (17 %), причем 3,8 млн десятин по низким IV—VI разрядам точности.

Из-за отсутствия угля и нефти уже к лету 1918 г. в стране усилился топливный кризис, многие железные дороги полностью перешли на дровяное топливо. Комиссариату земледелия правительством было дано распоряжение о немедленном отводе лесосек и выдаче лесорубочных билетов для заготовки дров. В этом же году вологодские лесоустроители в составе 9 партий из 72 человек обследовали в лесах Севера 621 частновладельческую дачу на площади 464 тыс. га и отвели лесосеки на 20 тыс. га для нужд северных железных дорог. Эти работы продолжались до 1921 г.

В связи с восстановлением народного хозяйства и его индустриализацией быстро возрастала потребность в древесине как внутреннего потребления, так и для экспорта. В 1924—1930 гг. в госфонде Архангельской и Вологодской областей впервые было устроено 13,8 млн га лесов и получены необходимые таксационные и картографические материалы для лесных массивов, тяготеющих к важнейшим путям транспорта. Эти материалы уже тогда имели высокое качество и в течение 20...30 лет служили основой для лесного хозяйства и лесной промышленности.

Кроме инвентаризации лесосырьевых баз, в 1930-х гг. были составлены планы лесоэксплуатации базы Вологодско-Сухонского промузла. В трудные годы Великой Отечественной войны наши лесоустроители проводили срочные изыскания лесосырьевых ресурсов для заготовки спецсортиментов оборонного значения: авиафанеры, лыжной и ружейных болванок и др. На фронтах сражались 114 лесоустроителей, 38 из них не вернулись к мирному труду.

В 1940—1951 гг. наши специалисты в разных областях страны выполнили лесоустройство 12 лесных заповедников на 3,5 млн га с детальным геоботаническим описанием лесов и составлением подробных планов хозяйства.

С созданием Вологодского треста Леспроект в 1948 г. с тремя экспедициями ежегодные объемы лесоустроительных работ возросли до 3 млн га. В течение первых 10 лет число партий увеличилось с 4 до 28, а состав производственно-технического персонала — с 46 до 237 человек. В этот период происходило организационное становление систе-

мы послевоенного лесоустройства, для которого много сделали заслуженные лесоводы РСФСР: начальник предприятия Н. А. Фирсонов и главный инженер Н. А. Шишкин. Начальниками экспедиций были Н. М. Нефедов, О. А. Неволин, И. А. Тукмачев, партий — В. В. Пулякин, А. А. Иванов и др. Благодаря самоотверженному труду инженеров-таксаторов и всего коллектива таежных первопроходцев в 1957 г. было закончено первичное устройство всех лесов госфонда Вологодской области, а в 1960 г. — Архангельской области и Республики Коми, где часть площади оставалась обследованной только методом аэротаксации.

В 1961 г. трест был реорганизован в Северное предприятие Леспроект. В этот период, наряду с увеличением объемов, совершенствуется технология, повышается качество лесоустроительных работ и материалов за счет массового использования цветных спектрональных аэрофотоснимков, применения перечислительных методов таксации. В последние 10...15 лет предприятие ежегодно устраивает более 4 млн га лесов с общим объемом таксационных ходов по границам и просекам около 50 тыс. км. Только за годы Советской власти северные лесоустроители провели лесные изыскания на площади более 200 млн га. В 1986—1990 гг. нашими специалистами выполнено очередное лесоустройство всех лесов Вологодской области, в том числе и колхозно-совхозных. Завершается разработка сводного проекта по лесам гослесфонда области.

Большой вклад в выполнение напряженных планов Северного лесоустройства внесли таксаторы, заслуженные лесоводы России В. Г. Домнин, В. Н. Андреев, начальники партий В. В. Болонов, В. И. Соловьев, ветераны лесоустройства Т. Ф. Лодыгина, до сих пор выезжающая с партией на полевые работы, А. А. Серый, написавший ряд проектов и Основные положения лесного хозяйства Республики Коми и Вологодской области.

Целый комплекс программ для ЭВМ разработал программист В. В. Пуляев, большую работу в цехе камерального производства выполняет Ю. В. Рубенс. Ряд работ сотрудников предприятия экспонировался на ВДНХ и был удостоен медалей всех степеней достоинства (Н. В. Дерман, Н. М. Нефедов, Е. Г. Тюрин и др.).

В содружестве с институтами предприятие проводит опытно-производственные и исследовательские работы, результаты которых внедряются в производство, публикуются в печати и способствуют повышению качества работ и проектов.

Вся многочисленная информация, полученная в полевых экспедициях, обрабатывается на электронно-вычислительной технике, что обеспечивает автоматизацию лесоустроительного проектирования, решение задач оптимизации главного и промежуточного пользования лесом, лесовосстановления, урожайности ягодников и др.

Признанием важности лесоустройства как ведущей отрасли лесного хозяйства явилось законодательное закрепление его содержания, целей и задач в Основах лесного законодательства Российской Федерации. Поэтому все мероприятия в проектах развития лесного хозяйства с учетом рыночных отношений должны максимально способствовать повышению продуктивности лесов, их рациональному и комплексному использованию в пределах расчетной лесосеки при многоцелевом, непрерывном и неистощительном лесопользовании.

Е. Г. Тюрин

Северное предприятие Леспроект

## ИЗ ЖИЗНИ ВУЗОВ

УДК 06.091

## 190 ЛЕТ

## САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКОЙ АКАДЕМИИ

В 1993 г. крупнейшему вузу России — Санкт-Петербургской лесотехнической академии — исполнилось 190 лет. История академии отражает возникновение и развитие не только высшего лесного образования, но и всей отечественной лесной науки, лесного хозяйства и лесной промышленности.

1 июня (19 мая ст. ст.) 1803 г. был утвержден доклад министра финансов «Об учреждении практического лесного училища», положивший начало подготовке лесных специалистов. Ее необходимость была обусловлена экономическим и социальным развитием России, а также возросшей в XIX в. ролью лесов в финансах. К тому времени уже в течение 100 лет действовало разработанное и введенное Петром I общегосударственное лесное законодательство и постоянно совершенствовавшееся Управление государственными лесами.

Во второй половине XVIII в. был накоплен определенный опыт, появились первые лесоводственные книги и статьи по отечественному лесоводству, авторами которых были Ф. Г. Фокель, А. Т. Болотов, А. А. Нартов, П. И. Рычков. М. В. Ломоносовым были высказаны ценные для лесной науки мысли о рациональном лесопользовании и сбережении лесов, роли различных древесных пород в образовании гумуса. Он же первым указал, каким должен быть учебник по лесоводству.

Новая форстмейстерская инструкция 1798 г. предписывала для распространения лесоводческих знаний закреплять за каждым форстмейстером двух учеников, которые жили бы при нем, обучались лесоводству, а со временем сами заняли форстмейстерские должности.

В 1799 г. была использована еще одна форма подготовки специалистов лесного хозяйства: четырех воспитанников морского корпуса отправили в Англию для изучения разведения леса в королевских рощах, снабжающих флот. Двое из них — ученые лесничие Тихонов и Нольде — успешно работали позже в Департаменте корабельных лесов.

В 1800 г. был сформирован форстмейстерский класс при морском корпусе для обучения некоторых кадетов лесным наукам, однако занятия не состоялись из-за отсутствия преподавателей. В 1803 г. этот класс был официально закрыт.

В ноябре 1802 г. утвержден «Устав о лесах», предписывавший учредить школы для обучения людей лесоводственным наукам. Таков далеко не полный перечень событий, предшествовавших организации в 1803 г. Царскосельского практического лесного училища.

В 1811 г. Царскосельское училище перевели в С.-Петербург и к нему присоединили основанный в 1808 г. на Елагинном острове Орловский практическо-теоретический лесной институт. Новое учебное заведение называли Санкт-Петербургским форстинститутом. В 1813 г. в него влились учащиеся упраздненного Козельского лесного института. Учебное заведение получило название Санкт-Петербургский практический лесной институт. И в дальнейшем институт подвергался неоднократным реорганизациям и переименованиям. 28 ноября 1929 г. Ленинградский лесной институт был преобразован в Ленинградскую лесотехническую

академию, а 27 сентября 1935 г. Постановлением ЦИК Союза ССР академии было присвоено имя С. М. Кирова. В ознаменование 150-летнего юбилея и за заслуги в деле подготовки высококвалифицированных специалистов для народного хозяйства Указом Президиума Верховного Совета СССР в 1953 г. академия была награждена орденом Ленина.

Еще в дореволюционный период институт приобрел мировую известность. В нем трудились замечательные ученые и талантливые педагоги, корифеи лесной науки А. Ф. Рудзкий, Ф. К. Арнольд, Г. Ф. Морозов, М. М. Орлов, В. Д. Огиевский, Д. Н. Кайгородов, выдающиеся деятели естествознания А. Н. Энгельгардт, И. П. Бородин, П. А. Костычев, К. К. Гейдройц, Н. А. Холодковский, П. С. Коссович, Д. А. Лачинов и др.

К 100-летию со дня основания Лесного института в 1903 г. в качестве почетных членов и членов-корреспондентов института ученый совет избрал выдающихся ученых, лесоводов России, а также зарубежных стран. Среди них В. Т. Собичевский, Н. К. Генко, Ф. Ф. Тихонов, Ф. А. Теплоухов, А. П. Молчанов, Н. С. Нестеров, И. Я. Шевырев, Г. Н. Высоцкий, В. Вейзе, Б. Боргреве, А. Шваппах, Г. Майр, Э. Рамман, М. Кунце, А. Цизлар, В. Перона и др. Еще ранее почетными членами С.-Петербургского лесного института были избраны Ф. К. Арнольд, А. Р. Варгас де Бедемар, П. Н. Вереха, К. Гайер, Э. Эбермайер, Ф. Юдейх, Л. Бопп.

В 1918—1919 гг. широко обсуждался проект реформы высшего образования в стране. Совет Лесного института разработал «Временное положение о Петроградском лесном институте». После принятия специальной комиссией оно 19 июня 1919 г. было передано на утверждение Наркомпроса. Проект реформы высшей школы был утвержден Советским правительством в ноябре 1920 г. С этого времени высшие учебные заведения стали развиваться по единому пути широкой демократизации, сообразуя подготовку кадров с задачами развития народного хозяйства страны.

Совет института 26 ноября 1920 г. заслушал «Положение о институте (о втузе)» и принял решение разработать временный Устав института, который обсуждался на последующих заседаниях совета. Основные положения Устава устанавливали наличие четырех секций (лесохозяйственная, лесомелиоративная, лесотехнологическая и лесоторфяная), создание подготовительных курсов, 27 кафедр и введение 14 новых предметов.

Для подготовки пролетарского студенчества в 1923 г. при Лесном институте был создан рабочий факультет (рабфак) на 150 человек с двухлетним сроком обучения. Основная масса рабфаковцев была из рабочих с достаточным жизненным опытом. Уже в 1924 г. из 225 человек, принятых в Лесной институт, рабочих было 61, крестьян 152, служащих 12 человек.

В начале 1924 г. была начата переработка учебных программ всех дисциплин и специальностей в целях их приближения к требованиям народного хозяйства. В процессе дискуссии по проектам программ выявилось два основных направления развития института — биологическое и лесохозяйственное с техническим уклоном. Проф. М. М. Орлов заявил, что необходимо готовить не лесоведа-натуралиста, а подлинного хозяина леса, биоинженера с глубокими знаниями механики и экономики. В дискуссии активное участие приняли студенты. Они поддержали мнение М. М. Орлова. Рекомендации студентов (академической секции) были приняты за основу при обсуждении характеристики лесного специалиста на совете института 26 мая 1924 г.

В переработке программ участвовали также представители производства и управления лесами, которые помогли установить для каждой специальности объем и соотношение дисциплин. Темы дипломных ра-

бот рекомендовалось брать по заявкам лесных предприятий и учреждений. Они были направлены на решение практических задач лесного хозяйства, лесозаготовительной и лесобрабатывающей промышленности.

Осуществление первого пятилетнего плана развития народного хозяйства СССР на 1928—1933 гг. потребовало всемерного усиления подготовки новых специалистов, которые удовлетворяли бы растущие потребности страны и коренным образом изменяли кадровый состав промышленности и хозяйства СССР.

В связи с этими задачами была проведена перестройка управления вузами страны, и Лесотехническая академия была подчинена сначала ВСНХ, а с 1932 г. вновь созданному Народному комиссариату лесной промышленности СССР.

В эти годы были также организованы лесотехнические институты в Архангельске, Минске, Киеве, Воронеже, Свердловске, Брянске и открыты соответствующие отделения в нелесных вузах. Однако Лесотехническая академия оставалась основным лесным вузом, что увеличивало ее ответственность за подготовку кадров не только для народного хозяйства, но и для новых вузов, научно-исследовательских и проектных институтов.

За 14 предвоенных лет академию окончило 6620 человек, или в среднем 473 человека в год, в то время как за 114 лет своего существования до революции выпускалось в среднем всего 37 человек. Наибольший выпуск (1758 человек) был в 1930 г.

В годы Великой Отечественной войны сотрудники и студенты академии были эвакуированы в Киров и Свердловск. В Свердловске занятия продолжались совместно с Уральским лесотехническим институтом. В Кирове сначала проводились только вечерние занятия, а с середины 1943 г., после размещения в здании педагогического института, на всех пяти отделениях в соответствии с учебными планами, но, естественно, с меньшим контингентом студентов.

К началу 1945/46 учебного года в академии насчитывалось 565 студентов, 14 профессоров и 103 преподавателя, 38 кафедр были объединены в 6 факультетов. В 1946 г. на первый курс было принято 400 студентов, на старшие курсы восстановлены студенты, демобилизованные из армии. Таким образом, к началу 1946/47 учебного года число студентов увеличилось до 1026.

Сектор заочного обучения после войны был преобразован в самостоятельный Заочный лесотехнический институт с непосредственным подчинением Минвузу СССР.

К началу 1947/48 учебного года вступили в строй все аудитории и кабинеты в здании факультета МТД и восстановлена учебная база других факультетов в главном и втором учебных корпусах. Лаборатории кафедр стали получать современное оборудование, приборы и инструменты. Возрождается парк и оранжереи, восстанавливаются учебно-опытные лесхозы в Лисино и на Охте.

В возмещение недостатка преподавателей в 1946/47 учебном году для работы в академии были приглашены совместители (57 человек), в том числе 12 докторов и 23 кандидата наук.

В этот период кадры преподавателей были представлены видными учеными: профессора Н. И. Никитин, Л. А. Иванов, К. М. Ашкенази, М. Е. Ткаченко, И. С. Прохорчук, С. И. Ванин, Н. Н. Непенин, Н. В. Федоров и др.

В первое послевоенное десятилетие успешно защитили докторские диссертации А. Э. Грубе, Б. С. Петров, А. К. Славянский, В. Н. Михайлов, П. Л. Богданов и кандидатские Б. Г. Залегадлер, Е. А. Лебедев, Ю. Н. Непенин и многие другие.

По мере развития научных исследований и роста требований промышленности увеличивается число кафедр и штатных сотрудников. Уже в 1947 г. на 43 кафедрах работало 185 штатных преподавателей и только 7 совместителей.

Академия проводит большую работу по повышению квалификации руководящих и инженерно-технических работников промышленности и преподавателей лесотехнических техникумов. В 1949/50 учебном году при академии были организованы двухгодичные курсы повышения квалификации руководящих работников Минлеспрома СССР и постоянно действующие трехмесячные курсы ИТР лесного хозяйства и механизации лесозаготовок. На двухгодичных курсах занималось 50 человек, на трехмесячных 250. Впоследствии срок переподготовки с двух лет был сокращен до одного года. В 1975 г. курсы повышения квалификации ИТР реорганизованы в факультет повышения квалификации.

В 1954/55 учебном году при ЛТА открыто вечернее отделение с приемом на первый курс 175 человек. В 1960 г. оно преобразовано в вечерний факультет с подготовкой специалистов без отрыва от производства по факультетам лесомеханическому, химико-технологическому, инженерно-экономическому и механической технологии древесины.

Ныне академия имеет факультеты: лесохозяйственный, лесоинженерный, лесомеханический, химико-технологический, механической технологии древесины, инженерно-экономический, гуманитарный, по работе с иностранными учащимися, повышения квалификации инженерно-технических работников и специалистов и преподавателей техникумов, а также Сыктывкарский филиал, аспирантуру, докторантуру, два учебно-опытных лесхоза и другие подразделения. Подготовка специалистов ведется по 9 специальностям и 26 специализациям, в аспирантуре и докторантуре соответственно по 13 и 8 специальностям. При академии работают 4 специализированных совета по защите докторских и 3 — по защите кандидатских диссертаций по всем специальностям лесного комплекса.

В состав академии входят 47 кафедр, из них 14 общеобразовательных, 11 общетехнических, 22 выпускающие. Кроме того, имеется военная кафедра, один УНПК, 15 филиалов кафедр на производстве, 6 проблемных и 5 отраслевых лабораторий, 22 научно-производственных предприятия новых форм хозяйствования.

В настоящее время план приема студентов на дневное отделение 875 чел., на заочное — 475; в Сыктывкарском филиале 175 на заочное и 125 на вечернее отделение. Общий контингент студентов составляет 7665 чел., в том числе дневного обучения 3545 чел.

Профессорско-преподавательский состав академии — 603 чел., из них профессоров, докторов наук — 68, с другими степенями и званиями — 429 чел. Доктора наук возглавляют 3 факультета и 47 кафедр.

С 1963 г. академия является базовым вузом России по подготовке научно-педагогических кадров высшей квалификации для родственных лесотехнических и других вузов и НИИ всей страны. За 30 лет она выпустила 1461 аспиранта (без учета соискателей и иностранных аспирантов). С 1981 г. по 1990 г. из 428 окончивших аспирантуру защитили диссертации в срок 60,5 % и представили к защите 13,9 %. Докторантами и аспирантами руководят 37 докторов наук, профессоров и 15 кандидатов наук, доцентов.

Академия как базовый вуз ведет подготовку студентов, аспирантов и стажеров для многих стран Африки, Латинской Америки, Ближнего Востока и Восточной Европы. Свыше 1300 аспирантов для 60 стран мира обучались в ЛТА.

Благодаря высокому научному и методическому потенциалу профессорско-преподавательского состава сотрудниками академии за последние

5 лет издано 26 учебников, 18 учебных пособий в центральных издательствах, 54 монографии, а также 160 наименований учебной и 1082 наименования методической литературы внутривузовского издания. Академия обеспечивает учебной и методической литературой другие однопрофильные вузы. За этот же период издано 54 межвузовских сборника научных трудов.

При академии постоянно работают подготовительные курсы по вечерней, заочной и дневной формам. Для их слушателей проводятся репетиционные экзамены.

Обучение студентов ведется как на общих основаниях, так и на договорной основе по долгосрочным и индивидуальным договорам. На лесоинженерном и лесомеханическом факультетах организована подготовка специалистов для научно-исследовательских и проектных институтов, конструкторских бюро и предприятий. Договоры с этими организациями предусматривают обучение по индивидуальным учебным планам целевой интенсивной подготовки (ЦИПС). Такие договоры заключены с ЦНИИЛесосплава, С.-Петербургским НИИ лесного хозяйства, Гипролестрансом, СевНИИПом, АО Ленлес, Кировским заводом в Санкт-Петербурге, Сыктывкарским механическим заводом, Красноярским заводом лесного машиностроения и др.

Организовано дополнительное изучение дисциплин, предусмотренных индивидуальными договорами: «Маркетинг», «Менеджмент», по программам «Оператор ЭВМ», деловой иностранный язык и др.

С 1992 г. Лесотехническая академия перешла на многоуровневую систему высшего образования по дневной форме обучения на всех факультетах. Для этого разработаны образовательно-профессиональные программы, учебные планы, уточнены направления. Так, по инициативе академии сформировано направление С.09 — «Лесное дело», разработан проект Государственного образовательного стандарта базового высшего образования по этому направлению.

Переход на многоуровневую систему потребовал полной, коренной перестройки учебного процесса. Созданы новые, внедрены элективные, значительно увеличен объем фундаментальных дисциплин.

Научно-методическим советом организованы систематические ежемесячные методические семинары, на которых преподаватели осваивают новые формы и методы педагогики. Академия является инициатором межвузовских семинаров, конференций, посвященных совершенствованию и обмену опытом внедрения многоуровневой системы высшего образования. В этой работе большая роль принадлежит межвузовскому учебно-методическому центру, который является непосредственным организатором проведения семинаров, конференций, внедрения рейтинговой системы контроля учебного процесса, компьютеризации, обучающих систем типа «АДОНИС» и других мероприятий.

Объем научных исследований в ЛТА в 1992 г. составил 47,6 млн р., или 69,9 тыс. р. на одного сотрудника. В выполнении НИР участвуют 1385 чел. (88 штатных сотрудников и 1297 совместителей), в том числе 68 докторов наук (из них два академика, один член-корреспондент, четыре заслуженных деятеля науки и техники РФ и один заслуженный лесовод РФ), 361 кандидат наук, 57 аспирантов, 591 студент, 67 инженерно-технических работников и 85 представителей учебно-вспомогательного персонала. К участию в НИР привлекались и сторонние исполнители.

По результатам НИР за последние 5 лет получено 180 авторских свидетельств, опубликовано около 4200 научных статей, тезисов докладов, в том числе 50 за рубежом, 54 монографии и 54 сборника научных трудов. За этот же период сотрудниками академии защищено 7 докторских и 42 кандидатские диссертации.

В академии работает Головной совет комитета высшей школы «Проблемы лесного комплекса» по лесному хозяйству, лесной, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности. ЛТА является его базовой организацией. Совет в целом и все семь его секций возглавляют ученые академии.

Академия является также штаб-квартирой Международного совета экспертов ЮНЕСКО по химии растительных ресурсов, финансируемой ЮНЕСКО. Его председателем назначен первый проректор ЛТА, д-р хим. наук, профессор, академик Международной лесной академии М. Я. Зарубин.

Академия — исполнитель и головная организация по ряду направленных Государственных научно-технических программ. Так, по программе «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья» ЛТА возглавляет направления II «Новые технологические процессы механической и химико-механической переработки древесины» (научный руководитель д-р техн. наук, проф. В. И. Онегин) и V «Проблемы химической переработки низкосортной древесины, древесных отходов и технических лигнинов с получением новых высокоэффективных продуктов» (научный руководитель д-р техн. наук, проф. В. И. Ягодин); по программе «Экологически безопасные процессы химии и химической технологии» — направление «Химия и экологически безопасные технологии переработки возобновляемого растительного сырья» (научный руководитель д-р хим. наук, проф. М. Я. Зарубин).

Академия принимает участие в ряде международных проектов по проблемам лесного хозяйства, лесозаготовок и химической переработки древесины. На стадии утверждения находится франко-российский проект «Разработка экологически чистой технологии получения целлюлозы» (руководитель д-р хим. наук, проф. М. Я. Зарубин).

Совместно с Хельсинкским университетом разрабатывается тема «Исследование технологии лесозаготовок при полной механизации на рубках главного пользования». Совместно с Университетским центром Пинар дель Рио (Куба) ведутся работы по темам «Теоретические аспекты процессов химической и биологической конверсии полисахаридов растительной биомассы» и «Изучение возможности экстрактивной переработки древесной зелени». Подписаны соглашения и начаты совместные работы с Лесным университетом в г. Еенсуу (Финляндия), Университетом штата Северная Каролина (США), лесными университетами Пекина, Нанкина, Харбина и др.

В планировании и организации научных исследований прослеживается тенденция к росту как объемов выполняемых работ за 5 лет от 3,6 до 47,6 млн р., так и доли выполненных работ по заданиям директивных органов с 54 до 98 %. Повышению эффективности научных исследований способствовала и реорганизация управления. За последние годы ликвидированы малоэффективные структуры, сокращен штат научных работников.

Материально-техническая база академии формировалась в течение почти двух столетий, поэтому на содержание основных учебно-лабораторных зданий общей площадью 48,8 тыс. м<sup>2</sup> требуются постоянные значительные затраты. Кроме основных для учебного и научного процесса приспособлены здания, предназначавшиеся для других целей (здания котельной, метеорологическая башня, здание бывших ремонтных мастерских и т. д.). Было запланировано строительство дополнительного учебно-лабораторного корпуса, проект которого завершен, но сложившаяся в стране экономическая ситуация отодвинула их осуществление на неопределенное время.

Площадь учебных зданий, проходящаяся на одного студента дневного обучения, составляет 13,77 м<sup>2</sup>, что позволяет организовать учебный

процесс на достаточно высоком уровне. Академия обладает богатейшей уникальной лесной библиотекой, насчитывающей 1,5 млн единиц хранения, но ее площади перегружены и находятся в аварийном состоянии.

В академии имеются пять ценнейших специальных музеев, занесенных в общегосударственный реестр. Ее экспонаты собирались столетиями и представляют большую научную и учебную ценность.

Культурно-массовые мероприятия проводятся в клубе с актовым залом на 700 мест. Но в связи с необходимостью его ремонта работает только несколько кружков художественной самодеятельности, что явно не удовлетворяет потребности студенческой молодежи.

Академия имеет прекрасный стадион, здание спортивного комплекса, надувной зал, комплекс сооружений для автоспорта. Однако этих сооружений недостаточно, и академия вынуждена арендовать дополнительные спортивные площадки и сооружения.

В группах спортивного совершенствования по 23 видам спорта занимается 315 человек. За последние 5 лет подготовлено более 20 мастеров спорта. Ведущими спортивными специализациями в вузе являются хоккей (чемпионы универсиады 1985—1992 гг.), прыжки с трамплина по лыжному двоеборью (чемпионы первенства вузов Санкт-Петербурга), легкая атлетика, футбол, волейбол, баскетбол, академическая гребля (неоднократные призеры чемпионатов вузов, участники чемпионатов Европы и мира среди студентов). С 1976 г. академия является головным вузом в системе Минвуза по развитию автомобильного спорта как одного из основных видов профессионально-прикладной подготовки, особенно для студентов лесомеханического и лесоинженерного факультетов. В парке академии 14 спортивных и обслуживающих автомобилей. Ежегодно через отделение авторалли проходит обучение до 100 студентов.

Для совершенствования спортивного мастерства и организации отдыха студентов и сотрудников созданы спортивно-оздоровительные лагеря на берегу Черного моря в г. Адлере и пос. Стрельцово на Карельском перешейке, общее число мест в спортивных лагерях 430, работают они в 4-5 смен.

В студенческом профилактории на 30 мест ежегодно поправляют здоровье 360 студентов и сотрудников. Питание организовано в столовой на 605 посадочных мест и буфетах при каждом учебном здании и в общежитиях. Заканчивается строительство нового общежития со столовой на 200 мест.

Общая стоимость основных фондов составляет более 390 млн р., или 110,4 тыс. р. на одного студента дневного обучения. Балансовая стоимость оборудования — 150 млн р., или 42,9 тыс. р. на одного студента.

Рост технической оснащенности позволил увеличить среднее время работы на дисплее для каждого студента за последние 5 лет с 14,3 до 36,7 ч в год. Тем не менее здесь наблюдается отставание от передовых вузов. Кроме того, в общем количестве ЭВМ значительную долю занимают устаревшие ЭВМ «Искра-1256», ДВК-3. Всего в ЛТА в настоящее время имеется 284 ЭВМ, 296 дисплеев, 14 дисплейных классов.

Вечно юным остается студенчество Лесотехнической академии. Мощные корни нестареющего 190-летнего дерева высшего лесного образования, лесной науки и сегодня растут и развиваются, умножают его мощь, дают молодую поросль, питают идеями и кадрами огромную ветвистую крону лесных вузов, отраслевых научно-исследовательских институтов, вносят весомый вклад в научно-технический прогресс лесных отраслей народного хозяйства.

**В. И. Онегин**

С.-Петербургская лесотехническая академия

## СОДЕРЖАНИЕ

### ЛЕСНОЕ ХОЗЯЙСТВО

Г. А. Чибисов. Целевое воспроизводство лесов на основе динамической типологии леса . . . . .	3
Л. П. Рысин, С. Л. Рысин. Типология лесных культур . . . . .	10
А. П. Рябоконт. Продуктивность сосняков различного происхождения в Сумской области . . . . .	13
В. С. Писанов. Динамика ельников-черничников Дарвинского заповедника под влиянием водохранилища . . . . .	19

### ЛЕСОЭКСПЛУАТАЦИЯ

В. Я. Харитонов, И. И. Долгова, А. Н. Вихарев. Прогнозирование водности и перспективы транспорта леса по р. Пинеге . . . . .	23
Б. М. Заливко, С. Д. Соколова. Размерно-качественные характеристики еловых хлыстов . . . . .	25
А. В. Жуков, С. П. Мохов, А. Р. Гороновский. Оценка динамической нагруженности автощеповозов . . . . .	27
В. Е. Сергутин. Зимний коэффициент . . . . .	32
В. А. Вологдин. Математическая модель для исследования поворота гусенично-колесного сортиментовоза . . . . .	34

### МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ И ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ

Р. Е. Калитеевский, А. С. Гудков. Оперативное управление и планирование процессов подготовки и раскроя сырья на пиломатериалы . . . . .	39
Ю. Ф. Чернышев, Б. Ф. Редькин. Показатели упругих деформаций прессованной древесины лиственницы сибирской при сжатии . . . . .	42
Л. В. Сенькевич. К вопросу определения вязкости разрушения древесины при антиплоском сдвиге . . . . .	45
Ю. М. Стахив. Проблемы совершенствования конструкций круглых пил для распиловки древесины . . . . .	48

### ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

Р. З. Пен, С. И. Суворова, М. О. Леонова. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины и свойства волокнистых полуфабрикатов . . . . .	57
Э. И. Чупка, Н. В. Ходырева, С. Г. Семенов. Квантовохимическая оценка влияния растворителя на скорость окисления фенолов, моделирующих нуклеофильные фрагменты лигнина . . . . .	60
Э. И. Гермер. Катализ 1, 10-фенантролином кислородно-щелочной делигнификации древесины при низких температурах и на начальной стадии варки . . . . .	68
Г. Ф. Прокшин, Ю. А. Мухин, А. Ф. Троянская, Н. М. Коктягская. Влияние добавок элементарной серы на образование метилсернистых соединений при низкосульфидной сульфатной варке целлюлозы . . . . .	74
Г. Ф. Прокшин, Ю. А. Мухин, Л. А. Попова. Сульфатная варка целлюлозы с добавками продуктов щелочной активации гидролизного лигнина водным раствором сульфида натрия . . . . .	77
Ю. С. Иванов, Л. О. Иоффе, Ш. Ф. Двоскин, А. Б. Бродерзон, Ю. П. Воробьев, В. В. Сергеева, Л. К. Луканина, Г. Г. Бакина. Исследование влияния pH на стабилизацию и деструкцию полисахаридов при кислородно-щелочной варке древесины . . . . .	80
З. А. Коржицкая, Л. В. Голубева, М. А. Коржова. Получение небеленой сульфитной целлюлозы из древесины сосны . . . . .	83
А. Б. Никандров. Влияние размера древесного сырья на растворение лигнина в условиях кислородно-уксуснокислотной варки . . . . .	87
В. Е. Чибирев, А. Б. Курятников, Ю. С. Астахов. Технологические аспекты экологически безопасного процесса получения полуфабрикатов сверхвысокого выхода и возможности его промышленной реализации . . . . .	91

<i>Н. Н. Калинин.</i> Нестационарный режим гипохлоритной отбелики целлюлозы . . . . .	93
<i>Т. И. Маковская, Е. Н. Медведева, А. Н. Заказов, Ф. М. Гизетдинов, В. А. Бабкин.</i> Исследование изменений хромофорного состава ТММ и ХТММ при пероксидной отбелике . . . . .	96
<i>О. А. Терентьев, Э. А. Смирнова, В. С. Куров, В. А. Смирнов.</i> Теоретическое исследование реологических характеристик бумажной массы с учетом тиксотропно-реопектических свойств . . . . .	102
<i>О. А. Терентьев, С. Г. Васильева, Ю. А. Тотухов, Э. А. Смирнова.</i> Внутреннее структурообразование в наполненных каолином волокнистых суспензиях с пониженным содержанием воды . . . . .	105
<i>Б. Н. Филатов, И. Н. Павлова, Ю. В. Храмов, О. В. Цветков, С. В. Алейник, В. Ф. Преминин, А. А. Вдовин.</i> Оптические методы как средство исследования течения концентрированных целлюлозных суспензий . . . . .	107
<i>В. И. Комаров, Я. В. Казаков.</i> Связь фундаментальных свойств (по Кларку) неразмолотой сульфатной небеленой целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности . . . . .	112
<i>В. В. Петрова, М. В. Мелех.</i> Исследование структурного состояния целлюлозы ранней и поздней древесины сосны и ели методами рентгенографии . . . . .	116
<i>В. И. Комаров.</i> Анализ зависимости напряжение — деформация при испытании на растяжение целлюлозно-бумажных материалов . . . . .	123
<i>Н. Г. Костюкевич, Д. В. Евтюгин, А. Б. Никандров.</i> Молекулярно-массовые характеристики кислородно-органосульфонированных лигнинов . . . . .	131
<i>О. Ф. Горбунова, В. А. Пивоварова, В. П. Чертовская, С. А. Вербицкая.</i> Исследование лигноуглеводного состава щелоков при азотнокислотно-аммиачных обработках древесины . . . . .	137
<i>О. Ф. Горбунова, В. П. Чертовская, В. А. Пивоварова, С. А. Вербицкая, Л. В. Герасимова.</i> Исследование образования вторичных продуктов при концентрировании азотнокислотных щелоков . . . . .	142
<i>Л. В. Каницкая, А. Н. Заказов, О. А. Россинский, А. В. Рохин, В. А. Бабкин.</i> Исследование структурных изменений диоксанлигнина ели при действии пероксида водорода и боргидрида натрия . . . . .	147
<i>О. С. Бровко, К. Г. Боголицын, А. М. Айзенштадт, К. А. Бурков.</i> Ион-молекулярное состояние сульфатов церия (III, IV) в сернокислом растворе . . . . .	154
<i>О. С. Бровко, К. Г. Боголицын, А. М. Айзенштадт.</i> Механизм процесса окисления модельных соединений структурного звена лигнина сернокислым церием (IV) . . . . .	161
<i>П. П. Тиранов.</i> Снижение расхода химикатов при получении малозольного сульфатного лигнина . . . . .	166
<i>Ю. Г. Хабаров, С. В. Манахова, Л. М. Софрыгина.</i> Влияние расходов реагентов и условий обработки на свойства железолигносульфонатного комплекса . . . . .	171
<i>Е. Г. Аксенова, Р. Ш. Абиев, Г. М. Островский, С. Н. Васильев, В. И. Роцин, М. Ю. Алябьева.</i> Извлечение экстрактивных веществ древесной зелени при резонансных колебательных воздействиях . . . . .	176
<i>О. Ф. Горбунова, С. А. Вербицкая, Л. В. Герасимова.</i> Исследование образования цианид-ионов на модельных соединениях в условиях азотнокислотной делигнификации древесины . . . . .	179

#### ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

<i>П. С. Гейзлер.</i> Оптимизация сортиментного плана лесозаготовительного предприятия в условиях рынка . . . . .	184
---	-----

#### ИСТОРИЯ НАУКИ

<i>Е. Г. Тюрин.</i> Таежные первопроходцы (к 110-летию Вологодского лесоустройства) . . . . .	188
---	-----

#### ИЗ ЖИЗНИ ВУЗОВ

<i>В. И. Онегин.</i> 190 лет Санкт-Петербургской лесотехнической академии . . . . .	191
---	-----

Рефераты . . . . .	202
--------------------	-----

## CONTENTS

### FORESTRY

- G. A. Chibisov.* Purpose-Oriented Forest Regeneration Based on Dynamic Forest Typology 1  
*L. P. Rysin, S. L. Rysin.* Typology of Forest Artificial Stands 1  
*A. P. Ryabokon'.* Productivity of Pine Forests of Different Origin in Sumy Region 1  
*V. S. Pisanov.* Dynamics of Bilberry Heath-Spruce Forests of Darvin Reserve under the Influence of Storage Reservoir 1

### FOREST EXPLOITATION

- V. Ya. Kharitonov, I. I. Dolgova, A. N. Vikharev.* Water Content Forecast and Outlook for Timber Transport on the Pinega River 2  
*B. M. Zalivko, S. D. Sokolova.* Dimension-Quality Characteristic of Spruce Tree Length Logs 2  
*A. V. Zhukov, S. P. Mokhov, A. R. Goronovskii.* Estimation of Chip Truck Dynamic Load Capacity 2  
*V. E. Sergutin.* Winter Factor 3  
*V. A. Vologdin.* Mathematical Model of Wood Assortment Caterpillar-Wheel Tractor Turn Calculation 3

### MECHANICAL TECHNOLOGY OF WOOD AND WOODSCIENCE

- R. E. Kaliteevskii, A. S. Gudkov.* Operational Control and Planning of Preparing and Cutting Raw Materials into Lumber 3  
*Yu. F. Chernyshev, V. F. Red'kin.* Indices of Siberian Larch Pressed Wood Elastic Deformation under Compression 4  
*L. V. Sen'kevitch.* On Problem of Wood Failure Viscosity Determination in Antiflat Shearing 4  
*Yu. M. Stakhiev.* Problems of Woodcutting Circular Saw Development 4

### CHEMICAL TECHNOLOGY OF WOOD

- R. Z. Pen, S. I. Suvorova, M. O. Leonova.* Low Temperature Oxidizing Wood Delignification and Wood Pulp Properties 5  
*E. I. Chupka.* Quantum-Chemical Estimation of Solvent Action on the Oxidation Rate of Phenols Modelling Nucleophilic Fragment of Lignin 6  
*E. I. Germer.* 1. 10-Phenanthroline Catalysis of Oxygen-Alkali Wood Delignification at Low Temperatures and at an Early Stage of Pulping 6  
*G. F. Prokshin, Yu. A. Mukhin, A. F. Troyanskaya, N. M. Kokryatskaya.* Influence of Elementary Sulphur Additions on the Formation of Low Sulphidity Sulphate Pulping Methyl Sulphide Compounds 7  
*G. F. Prokshin, Yu. A. Mukhin, L. N. Popova.* Sulphate Pulping with Products Additives of Hydrolysis Lignin Alkali Activated by Aqueous Sodium Sulphide Solution 7  
*Yu. S. Ivanov, L. O. Ioffe, Sh. F. Dvoskin, A. B. Broderzon, Yu. P. Vorobiev.* 8  
*V. V. Sergeeva, L. K. Lukanina, G. G. Bakina.* Investigation of pH Action on Polysaccharide Stabilization and Destruction in Oxygen-Alkali Wood Pulping 8  
*Z. A. Korzhitskaya, L. V. Golubeva, M. A. Korzhova.* Unbleached Pine Wood Sulphite Pulp Production 8  
*A. B. Nikandrov.* Influence of Woodraw Size on Lignin Solution in the Oxygen-Acetic Acid Pulping 8  
*V. E. Chibirev, A. B. Kuryatnikov, Yu. S. Astakhov.* Technological Aspects of Ecologically Safe Process of Wood Pulp Superhigh Yield and Potential of its Industrial Realization. 9  
*N. N. Kalinin.* Unstationary Conditions of Hypochlorite Pulp Bleaching 9  
*T. I. Makovskaya, E. N. Medvedeva, A. N. Zakazov, F. M. Gizetdinov, V. A. Babkin.* Investigation of Chromophore TMM and CTMM Composition Changes at Peroxide Bleaching 9

<i>O. A. Terentiev, E. A. Smirnova, V. S. Kurov, V. A. Smirnov.</i> Theoretical Study of Paper Pulp Characteristics Including Thixotropico-Rheoplectic Properties . . . . .	102
<i>O. A. Terentiev, S. G. Vasilieva, Yu. A. Totukhov, E. A. Smirnova.</i> Internal Structure Formation in Clay-Filled Fibre Low Water Content Suspensions . . . . .	105
<i>B. N. Filatov, I. N. Pavlova, Yu. V. Khranov, O. V. Tsvetkov, S. V. Aleinik, V. F. Preminin, A. A. Vdovin.</i> Optical Methods as a Means of Investigating of Concentrated Pulp Suspensions Flow . . . . .	107
<i>V. I. Komarov, Ya. V. Kazakov.</i> Relation of Fundamental Properties (according to Clark) of Unbeaten Sulphate Unbleached Pulp to Deformity and Strength Characteristics . . . . .	112
<i>V. V. Petrova, M. V. Melekh.</i> Radiography Examination of Cellulose Structural Condition of Early and Late Pine and Spruce Wood . . . . .	116
<i>V. I. Komarov.</i> Analysis of Stress-Strain Relationship by Pulp-and-Paper Materials Tensile Test . . . . .	123
<i>N. G. Kostyukevich, D. V. Evtuyugin, A. B. Nikandrov.</i> Molecular-Weight Characteristics of Oxygen-Organic Solvent Lignins . . . . .	131
<i>O. F. Gorbunova, V. A. Pivovarova, V. P. Chertovskaya, S. A. Verbitskaya.</i> Investigation of Ligno-Carbohydrate Composition of Alkaline Solutions in Nitrogen-Acid-Ammonia Wood Treatment . . . . .	137
<i>O. F. Gorbunova, V. P. Chertovskaya, V. A. Pivovarova, S. A. Verbitskaya, L. V. Gerasimova.</i> Investigation of Secondary Products Formation by Concentrating of Nitrogen Acid Liquors . . . . .	142
<i>L. V. Kanitskaya, A. N. Zakazov, O. A. Rossinskii, A. V. Rokhin, V. A. Babkin.</i> Examination of Spruce Dioxan Lignin Structural Variation under the Action of Hydrogen Peroxide and Sodium Boron Hydride . . . . .	147
<i>O. S. Brovko, K. G. Bogolitsyn, A. M. Aizenstadt, K. A. Burkov.</i> Ion-Molecular State of Ceric Sulphates (III, IV) in Sulphuric-Acid Solutions . . . . .	154
<i>O. S. Brovko, K. G. Bogolitsyn, A. M. Aizenstadt.</i> A Mechanism of Ceric (IV) Oxidizing Process Model Compounds of Lignin Structural Link . . . . .	161
<i>P. P. Tiranov.</i> Chemicals Consumption Reduction in Isolation of Low-Ash Sulphate Lignin . . . . .	166
<i>Yu. G. Khabarov, S. V. Manakhova, L. M. Sofrygina.</i> Influence of Reagent Consumption and Treatment Conditions on the Properties of Ferrilignosulphonate Complex . . . . .	171
<i>E. G. Aksenova, R. Sh. Abiev, G. M. Ostrovskii, S. N. Vasiliev, V. I. Roshchin, M. Yu. Alyabieva.</i> Desorption of Green Wood Extractives by Resonance Oscillating Action . . . . .	176
<i>O. F. Gorbunova, S. A. Verbitskaya, L. V. Gerasimova.</i> Investigation into Model Compound Cyanide-Ions Formation by Nitrogen Acid Delignification of Wood . . . . .	179

ECONOMICS AND MANAGEMENT

<i>P. S. Geizler.</i> Optimization of Market Logging Industrial Assortment Plan under Market Conditions . . . . .	184
---	-----

HISTORY OF SCIENCE

<i>E. G. Tyurin.</i> Taiga Pioneers (to 110th Anniversary of Vologda Forest Management) . . . . .	188
---	-----

FROM VUSES' LIFE

<i>V. I. Onegin.</i> S.-Petersburg Forestry & Engineering Academy - 190 Years old . . . . .	191
Précis . . . . .	202

## РЕФЕРАТЫ

УДК 630\*187

Целевое воспроизводство лесов на основе динамической типологии леса. ЧИБИСОВ Г. А. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 3—10.

Рассмотрены пути лесообразовательных процессов на Еропейском Севере в зависимости от лесообразующих факторов. Изучена динамика типов леса и типов производных лесных биогеоценозов по подзонам тайги. Приведена характеристика сосняков и ельников оптимального состояния, формируемых рубками ухода из сосново-лиственных и лиственно-еловых насаждений. Табл. 3. Библиогр. список: 13 назв.

УДК 630\*232

Типология лесных культур. РЫСИН Л. П., РЫСИН С. Л. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 10—13.

Предложено конкретизированное определение понятия «тип лесных культур». Совокупность выделенных типов может быть использована в качестве основы для составления и ведения регионального кадастра типов лесных культур. Библиогр. список: 12 назв.

УДК 630\*85

Продуктивность сосняков различного происхождения в Сумской области. РЯБОКОНЬ А. П. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 13—19.

Показана сортиментная структура древесины культур, предназначенных в рубку главного пользования, в сравнении с естественными сосняками в лесхозагах ПЛО Сумылес. Предложены пути повышения качества древесины. Табл. 4. Библиогр. список: 5 назв.

УДК 630\*187

Динамика ельников-черничников Дарвинского заповедника под влиянием водохранилища. ПИСАНОВ В. С. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 19—22.

Дана характеристика разных компонентов ельника-черничника свежего. Показана их динамика за 30—45-летний период. Выявлена устойчивость данного типа леса на рассмотренном этапе. Библиогр. список: 9 назв.

УДК 630\*378:001.18

Прогнозирование водности и перспективы транспорта леса по р. Пинеге. ХАРИТОНОВ В. Я., ДОЛГОВА И. И., ВИХАРЕВ А. Н. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 23—25.

На основании анализа среднегодовых расходов по четырем водотермным постам на р. Пинеге установлена тенденция к увеличению водности реки и уменьшению амплитуды колебаний расходов, а также их цикличность. Приведены математические зависимости для прогнозирования средних, экстремальных и текущих среднегодовых расходов для водпоста Кулогоры. Ил. 2. Библиогр. список: 7 назв.

УДК 674-412

Размерно-качественные характеристики еловых хлыстов. ЗАЛИВКО Б. М., СОКОЛОВА С. Д. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 25—27.

На основании исследования еловых хлыстов выявлены запасы древесины по сортам и крупности, что позволяет определить выход требуемых материалов. Табл. 2. Библиогр. список: 3 назв.

УДК 629.114.456.3

Оценка динамической нагруженности автоцеповозов. ЖУКОВ А. В., МОХОВ С. П., ГОРОНОВСКИЙ А. Р. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 27—31.

Приведена методика моделирования напряженно-деформированного состояния несущих систем автоцеповозов, основанная на применении метода конечных элементов и дающая возможность статического и динамического анализа нагруженности конструкций автоцеповозов. Ил. 3. Библиогр. список: 2 назв.

УДК 556.536

Зимний коэффициент. СЕРГУТИН В. Е. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 32—33.

Для определения зимнего коэффициента предложено использовать натурные данные Гидрологических ежегодников издания до 1975 г. Ил. 1. Табл. 1. Библиогр. список: 7 назв.

УДК 630\*375.4.001.572

Математическая модель для исследования поворота гусенично-колесного сортиментовоза. БОЛОГДИН В. А. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 34—38.

Рассмотрена математическая модель поворота сортиментовоза, позволяющая определить влияние физико-механических свойств грунта и извилистости трассы трелевочного волока на суммарный коэффициент сопротивления движению. Ил. 2. Библиогр. список: 4 назв.

УДК 674.093.658.512

Оперативное управление и планирование процесса подготовки и раскрясы сырья на пиломатериалы. КАЛИТЕЕВСКИЙ Р. Е., ГУДКОВ А. С. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 39—42.

Разработанная система взаимосвязанных моделей оперативного управления и планирования процессов подготовки и раскрясы сырья на пиломатериалы позволяет определить как общие закономерности процессов в динамике, так и их особенности в зависимости от структуры и режимов работы конкретных лесопильных предприятий, а также заложить теоретические основы технологической подготовки пиловочного сырья к раскрясу на пиломатериалы и САПР технологии лесопиления. Ил. 1.

УДК 674.812

Показатели упругих деформаций прессованной древесины лиственных пород сибирской при сжатии. ЧЕРНЫШЕВ Ю. Ф., РЕДЬКИН В. Ф. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 42—45.

Экспериментально определены девять независимых упругих постоянных (три модуля упругости и шесть коэффициентов поперечной деформации) при сжатии образцов из прессованной древесины лиственных пород сибирской в трех главных направлениях (вдоль и поперек волокон в радиальном и тангенциальном направлениях). Табл. 1. Библиогр. список: 7 назв.

УДК 620.1

К вопросу определения вязкости разрушения древесины при антиплоском сдвиге. СЕНЬКЕВИЧ Л. В. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 45—48.

Приведено решение задачи по определению коэффициентов напряженности для антиплоской деформации. Ил. 2. Табл. 1. Библиогр. список: 5 назв.

УДК 674.053:621.934

Проблемы совершенствования конструкций круглых пил для распиловки древесины. СТАХИЕВ Ю. М. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 48—50.

Рассмотрены возможные направления развития стандартных, специальных (с прорезами) и плавающих круглых пил для распиловки древесины на основе выполненных ЦНИИ-МОДОМ исследований их устойчивости и колебаний. Ил. 8. Библиогр. список: 8 назв.

УДК 676.1.022.6.001.5

Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины и свойства волокнистых полуфабрикатов. ПЕН Р. З., СУВОРОВА С. И., ЛЕОНОВА М. О. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 57—60.

Разработан способ низкотемпературной катализируемой окислительной делигнификации, позволяющий получать легкосепарируемые волокнистые полуфабрикаты в широком диапазоне выхода с низким содержанием остаточного лигнина и высокими прочностными характеристиками. Ил. 3. Табл. 3. Библиогр. список: 2 назв.

УДК 542.943:547.992.3 + 539.19

Квантовохимическая оценка влияния растворителя на скорость окисления фенолов, моделирующих нуклеофильные фрагменты лигнина. ЧУПКА Э. И., ХОДЫРЕВА Н. В., СЕМЕНОВ С. Г. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 60—67.

Квантовохимическим методом CNDO/S3' с применением континуальной модели растворителя исследовано влияние физико-химических свойств растворителя на реакционную способность модельных соединений структурного звена лигнина в процессе первого одно-электронного перехода. Ил. 2. Табл. 4. Библиогр. список: 15 назв.

УДК 676.16.022.62

Катализ 1, 10-фенантролином кислородно-щелочной делигнификации древесины при низких температурах и на начальной стадии варки. ГЕРМЕР Э. И. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 68—73. Установлено ускоряющее действие 1, 10-фенантролина на делигнификацию в условиях кислородно-щелочной варки уже через 5 мин от начала процесса при подъеме температуры на конечную. Табл. 3. Библиогр. список: 9 назв.

УДК 676.088

Влияние добавок элементарной серы на образование метилсернистых соединений при низкосульфидной сульфатной варке целлюлозы. ПРОКШИН Г. Ф., МУХИН Ю. А., ТРОЯНСКАЯ А. Ф., КОКРЯТСКАЯ Н. М. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 74—77.

Установлено, что состав метилсернистых соединений черного щелока сульфатной варки еловой щепы с нормальной сульфидностью не отличается от щелока низкосульфидной варки с компенсирующей сульфидность добавкой элементарной серы в автоклав. Содержание метилмеркаптана, диметилсульфида и неидентифицированного компонента в щелоке начальной стадии низкосульфидной варки с добавками серы в виде кристаллического порошка или смеси серы с поверхностно-активными веществами существенно различаются. Ил. 1. Табл. 2. Библиогр. список: 5 назв.

УДК 676.1.022.62

Сульфатная варка целлюлозы с добавками продуктов щелочной активации гидролизного лигнина водным раствором сульфата натрия. ПРОКШИН Г. Ф., МУХИН Ю. А., ПОПОВА Л. Н. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 77—80.

Установлено, что добавка 1,0...1,5% щелочных водорастворимых продуктов по отношению к абс. сухой древесине в процессе сульфатной варки еловой щепы с белым щелоком пониженной и нормальной сульфидности позволяет при определенных условиях повысить на 1...3% выход целлюлозы и снизить непро-

вар при сохранении примерно одинаковой степени делигнификации. Табл. 2. Библиогр. список: 7 назв.

УДК 676.16.022.13

Исследование влияния pH на стабилизацию и деструкцию полисахаридов при кислородно-щелочной варке древесины. ИВАНОВ Ю. С., ИОФФЕ Л. О., ДВОСКИН Ш. Ф., БРОДЕРЗОН А. Б., ВОРОБЬЕВ Ю. П., СЕРГЕЕВА В. В., ЛУКАНИНА Л. К., БАКИНА Г. Г. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 80—83.

Предложена лабораторная пульсационная установка для изучения процесса кислородно-щелочной варки древесины. Установлено, что при кислородно-щелочной делигнификации основной щепы оптимальным является проведение варочного процесса в диапазоне pH 7,0...7,5.

УДК 676.163.5

Получение небеленой сульфитной целлюлозы из древесины сосны. КОРЖИЦКАЯ З. А., ГОЛУБЕВА Л. В., КОРЖОВА М. А. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 83—86.

Приведены данные о свойствах небеленой сульфитной целлюлозы из тонкомерной древесины сосны, показаны ее отличия от сульфитной еловой целлюлозы и возможность использования в производстве массовых видов бумаги без отбелки. Табл. 4. Библиогр. список: 3 назв.

УДК 676.16.022.62

Влияние размера древесного сырья на растворение лигнина в условиях кислородно-уксуснокислотной варки. НИКАНДРОВ А. Б. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 87—90.

Рассчитаны энергии активации исследуемого древесного сырья различных размеров. Показано отсутствие значительных проблем с диффузией варочных реагентов в технологическую щепу или крупную фракцию опилок в условиях кислородно-уксуснокислотной варки. Ил. 3. Табл. 3. Библиогр. список: 3 назв.

УДК 676.163/164.2.001.5

Технологические аспекты экологически безопасного процесса получения полуфабрикатов сверхвысокого выхода и возможности его промышленной реализации. ЧИБИРЕВ В. Е., КУРЯТНИКОВ А. Б., АСТАХОВ Ю. С. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 91—93.

Показана принципиальная возможность промышленной реализации экологически безопасного процесса получения полуфабриката сверхвысокого выхода из листовой древесины путем интегрирования с производством сульфатной целлюлозы и использования существующей системы регенерации химикатов. Установлено, что количество сбрасываемых от производства полуфабрикатов сверхвысокого выхода загрязнений определяется замкнутым водооборотом производства сульфатной целлюлозы. Ил. 1. Библиогр. список: 3 назв.

УДК 676.1.023.1

Нестационарный режим гипохлоритной отбелки целлюлозы. КАЛИНИН Н. Н. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 93—95.

На основе известных кинетических закономерностей процессов отбелки определены основные технологические параметры, влияющие на скорость отдельных стадий процесса. Исследованное влияние порционной подачи реагента, увеличение температуры в течение процесса доказывает справедливость предположений о многостадийности процесса и возможности его ускорения на второй внутридиффузионной стадии. Табл. 2. Библиогр. список: 3 назв.

УДК 676.1.061:543.422

Исследование изменений хромофорного состава ТММ и ХТММ при пероксидной отбелке. МАКОВСКАЯ Т. И., МЕДВЕДЕВА Б. Н., ЗАКАЗОВ А. Н., ГИЗЕТДИНОВ Ф. М., БАБКИН В. А. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 96—102.

Методом спектрофотометрии в УФ и видимой областях исследованы основные закономерности качественных и количественных изменений хромофорного состава еловой ТММ и осиновой ХТММ в процессе пероксидной отбелки, а также зависимость белизны этих полуфабрикатов от расхода отбеливающего агента. Установлен вклад основных хромофорных группировок, поглощающих при 27000..29000 и 19000..22000 см<sup>-1</sup>, в природу белизны ТММ и ХТММ. Предложена методика количественного определения лигнина в лигноцеллюлозных материалах. Ил. 3. Табл. 2. Библиогр. список: 8 назв.

УДК 678.1.017.4

Теоретическое исследование реологических характеристик бумажной массы с учетом тиксотропно-реопектических свойств. ТЕРЕНТЬЕВ О. А., СМИРНОВА Э. А., КУРОВ В. С., СМИРНОВ В. А. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 102—105.

Приведено аналитическое выражение, описывающее реологические особенности волокистых суспензий с учетом их тиксотропно-реопектических свойств. Ил. 2. Библиогр. список: 2 назв.

УДК 676.1.017.6

Внутреннее структурообразование в наполненных каолином волокистых суспензиях с пониженным содержанием воды. ТЕРЕНТЬЕВ О. А., ВАСИЛЬЕВА С. Г., ТОТУХОВ Ю. А., СМИРНОВА Э. А. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 105—107.

Отмечено, что наполнение каолином волокистых суспензий оказывает количественное и качественное влияние на их реологические характеристики. Ил. 2.

УДК 543.42:661.728

Оптические методы как средство исследования течения концентрированных целлюлозных суспензий. ФИЛАТОВ Б. Н., ПАВЛОВА И. Н., ХРАМОВ Ю. В., ЦВЕТКОВ О. В., АЛЕЙНИК С. В., ПРЕМИНОВ В. Ф., ВДОВИГ А. А. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 107—111.

Изложены результаты определения скорости движения концентрированных суспензий целлюлозы оптическим методом. Для количественной характеристики скорости движения использован коэффициент мощности спектральных составляющих.

Установлена математическая зависимость между скоростью движения потока и его спектральными характеристиками. Ил. 3. Табл. 2. Библиогр. список: 3 назв.

УДК 676.017

Связь фундаментальных свойств (по Кларку) неразмолотой сульфатной небеленой целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности. КОМАРОВ В. И., КАЗАКОВ Я. В. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 112—116.

Определены фундаментальные (по Кларку), деформационные и прочностные характеристики различных образцов неразмолотой сульфатной целлюлозы со степенью делигнификации 23...53 ед. Каппа. Дана их статистическая характеристика. Получены уравнения связи фундаментальных свойств с характеристиками деформативности и прочности и рассчитаны коэффициенты парной корреляции исследуемых характеристик. Табл. 5. Библиогр. список: 6 назв.

УДК 547.458.81:548.7

Исследование структурного состояния целлюлозы ранней и поздней древесины сосны и ели методами рентгенографии. ПЕТРОВА В. В., МЕЛЕХ М. В. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 116—122.

Предложена новая методика рентгенографирования тангенциальных срезов поздней и ранней древесины сосны и ели в нативном состоянии и после гидролиза, позволяющая расширить круг получаемых структурных характеристик и повысить корректность результатов. Ил. 1. Табл. 2. Библиогр. список: 11 назв.

УДК 676.017

Анализ зависимости напряжение — деформация при испытании на растяжение целлюлозно-бумажных материалов. КОМАРОВ В. И. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 123—131.

Проведено сравнение стандартных и предлагаемых характеристик, оценивающих качество целлюлозно-бумажных материалов при испытании на растяжение. Показано, что кривая зависимости напряжение — деформация является интегральной характеристикой механических свойств данного материала и позволяет рассчитать не только целый ряд характеристик деформативности и прочности, но и проследить кинетику процесса разрушения, определить энергию межволоконных связей, время релаксации напряжения и др. Ил. 9. Табл. 1. Библиогр. список: 39 назв.

УДК 630\*861.19

Молекулярно-массовые характеристики кислородно-органо-сольвентных лигнинов. КОСТЮКЕВИЧ Н. Г., ЕВТЮГИН Д. В., НИКАНДРОВ А. Б. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 131—137.

Изучены молекулярно-массовые характеристики лигнинов, выделенных из отработанных варочных растворов после кислородно-органо-сольвентных варок различных пород древесины в среде ацетон — вода, этанол — вода, уксусная кислота — вода. Ил. 2. Табл. 6.

УДК 630\*86

Исследование лигноуглеводного состава щелоков при азотнокислотно-аммиачных обработках древесины. ГОРБУНОВА О. Ф., ПИВОВАРОВА В. А., ЧЕРТОВСКАЯ В. П., ВЕРБИЦКАЯ С. А. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 137—141.

Представлены результаты исследования азотнокислотных и аммиачных щелоков, полученных при двустадийной азотнокислотной варке, включающей обработку древесины водной азотной кислотой концентрацией 75...100 г/л на I стадии и аммиаком концентрацией 20...50 г/л на II стадии. Установлен лигноуглеводный состав щелоков и лигнинов электрофотокolorиметрическим и полярографическим методами.

Показано влияние продолжительности азотнокислотной обработки березовых опилок в течение 15...120 мин на массовую концентрацию лигнина и углеводов в щелоках. Ил. 2. Табл. 1. Библиогр. список: 9 назв.

УДК 630\*86

Исследование образования вторичных продуктов при концентрировании азотнокислотных щелоков. ГОРБУНОВА О. Ф., ЧЕРТОВСКАЯ В. П., ПИВОВАРОВА В. А., ВЕРБИЦКАЯ С. А., ГЕРАСИМОВА Л. В. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 142—147.

Изучено изменение лигноуглеводного состава кислых азотнокислотных щелоков в процессе упаривания. Показано образование щавелевой кислоты на промежуточных стадиях концентрирования азотнокислотных щелоков. Установлена возможность регенерации азотной кислоты на 50...65%. Показано, что при упаривании часть азотной кислоты расходуется на реакции деструкции лигнина и углеводов. Ил. 1. Табл. 4. Библиогр. список: 8 назв.

УДК 543.422.5:547.922.3

Исследование структурных изменений диоксалигнина ели при действии пероксида водорода и боргидрида натрия. КАНИЦКАЯ Л. В., ЗАКАЗОВ А. Н., РОССИНСКИЙ О. А., РОХИН А. В., БАБКИН В. А. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 147—154.

Методом количественной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  показано, что процесс окислительной отбелики сопровождается увеличением содержания неэтерифицированных ароматических фрагментов с  $\alpha$ -СО-группой лигнина в структуре. Установлено, что при взаимодействии лигнина ели с боргидридом натрия наибольшие изменения претерпевают структуры, содержащие карбонильные и карбоксильные группы; как при окислительном, так и восстановительном воздействии на лигнин ели разрушается структура кониферилового альдегида и снижается степень конденсированности лигнина. Ил. 4. Табл. 2. Библиогр. список: 14 назв.

УДК 546.655.3/4

Ион-молекулярное состояние сульфатов церия (III, IV) в серноокислом растворе. БРОВКО О. С., БОГОЛИЦЫН К. Г., АЙЗЕНШТАДТ А. М., БУРКОВ К. А. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 154—160.

Оценена возможность протекания самопроизвольных процессов в серноокислых растворах церия (III) и церия (IV); предложена схема ион-молекулярных равновесий в системе  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{H}^+$  //  $\text{SO}_4^{2-}$  —  $\text{H}_2\text{O}$ . Ил. 5. Табл. 3. Библиогр. список: 11 назв.

УДК 546.655.3/4

Механизм процесса окисления модельных соединений структурного звена лигнина серноокислым церием (IV). БРОВКО О. С., БОГОЛИЦЫН К. Г., АЙЗЕНШТАДТ А. М. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 161—165.

Предложен механизм процесса окисления соединений лигнинного типа серноокислым церием (IV), включающий стадию быстрого комплексообразования. Определен состав образующегося комплекса (2:1) и оптимальные условия его выделения. Рассчитаны кинетические параметры процесса. Ил. 7. Библиогр. список: 9 назв.

УДК 630\*864

Снижение расхода химикатов при получении малозольного сульфатного лигнина. ТИРАНОВ П. П. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 166—171.

Предложен новый способ получения малозольного лигнина, который включает операции подкисления черного щелока до pH 9...10, отделения выделявшейся в твердом состоянии натриевой соли лигнина от маточного раствора, промывки осадка специально приготовленным нейтральным промывочным раствором, обработки осадка кислотой для перевода лигнина в свободную от натрия Н-форму и окончательной промывки лигнина водой. Данный способ, по сравнению с известными (угле- и сернокислотный), позволяет в 1,4—1,8 раза снизить удельный расход кислоты, каустика на нейтрализацию маточного и отработанного промывочного растворов в процессе их дальнейшей утилизации, а также полностью исключить выделение сероводорода. Ил. 4. Табл. 1. Библиогр. список: 9 назв.

УДК 676.084.2:661.872.9

Влияние расходов реагентов и условий обработки на свойства железозлигносульфонатного комплекса. ХАРАБОВ Ю. Г., МАНАХОВА С. В., СОФРЫГИНА Л. М. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 171—175.

Приведены результаты исследования по выбору оптимальных условий получения органично-минерального удобрения на основе железозлигносульфонатного комплекса. Рассмотрено влияние основных переменных факторов технологического процесса на свойства продукта, применено планирование эксперимента. Табл. 3. Библиогр. список: 8 назв.

УДК 630\*866

Извлечение экстрактивных веществ древесной зелени при резонансных колебательных воздействиях. АКСЕНОВА Е. Г., АБИЕВ Р. Ш., ОСТРОВСКИЙ Г. М., ВАСИЛЬЕВ С. Н., РОШИН В. И., АЛДЯБЬЕВА М. Ю. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 176—179.

Проанализирован выход экстрактивных веществ из древесной зелени ели от природы растворителя и способа экстракции. Показана перспективность применения для экстракции этого сырья установок с резонансными колебательными воздействиями. Ил. 1. Табл. 2. Библиогр. список: 6 назв.

УДК 630\*861

Исследование образования цианид-ионов на модельных соединениях в условиях азотнокислотной делигнификации древесины. ГОРБУНОВА О. Ф., ВЕРЕЙЦКАЯ С. А., ГЕРАСИМОВА Л. В. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 179—183.

Методом переменного-токовой полярографии исследовано влияние структурных элементов на образование цианид-иона в условиях азотнокислотной делигнификации древесины. В качестве объектов изучения использованы ароматические фенольные и нефенольные соединения, содержащие карбонильные, карбоксильные, метоксильные, нитро- и нитрозогруппы. Показано, что наибольший выход цианид-иона дали фенольные структуры с карбонильной группой и пирокатехнизовые структуры. Нитрование фенольных структур препятствовало образованию цианид-ионов. Ил. 1. Табл. 1. Библиогр. список: 5 назв.

УДК 338.26:630\*3

Оптимизация сортиментного плана лесозаготовительного предприятия в условиях рынка. ГЕИЗЛЕР П. С. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 184—187.

Предложена экономико-математическая модель, реализующая идею оптимизации сортиментного плана в условиях рыночных отношений. Наряду с лесосырьевыми ресурсами она учитывает потребность в конкретных сортиментах, образование сортиментов по сортам. В задаче производство сортиментов отделено от их реализации. Табл. 1. Библиогр. список: 6 назв.

УДК 630\*6:06.091

Таежные первопроходцы (к 110-летию Вологодского лесостроительства). ТЮРИН Е. Г. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—3, с. 188—190.

УДК 06.091

190 лет Санкт-Петербургской лесотехнической академии. ОНЕГИН В. И. Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1993, № 2—4, с. 191—197.

## PRÉCIS

**Purpose-Oriented Forest Regeneration Based on Dynamic Forest Typology.** CHIBISOV G. A. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 3 - 10.

The ways of forest regenerating processes in the European North depending on the foresting factors are considered. Forest types dynamics and forest biogeocenosis derivative types subject to taiga subzones are studied. Characteristic of optimal condition of pine-and-spruce forests formed by pine-larch and larch-spruce cleaning cutting is given. 3 tabl. Bibl. list: 13 ref.

**Typology of Forest Artificial Stands.** RYSIN L. P., RYSIN S. L. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 10 - 13.

A specified definition of the notion "type of forest cultures" has been suggested. The set of types selected can be used as a basis for making and keeping regional cadastre of artificial stands types. Bibl. list: 12 ref.

**Productivity of Pine Forests of Different Origin in Sumy Region.** RYABOKON' A. P. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 13 - 19.

Assessment structure of artificial stands designed for harvest cutting has been revealed as compared to natural pine forests in PLO "Sumyles" logging enterprises. 4 tabl. Bibl. list: 4 ref.

**Dynamics of Bilberry Heath-Spruce Forests of Darwin Reserve under the Influence of Storage Reservoir.** PISANOV V. S. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 19 - 22.

Characteristic of various components of fresh bilberry heath-spruce forest is given. Their dynamics for the period of 30 - 45 years is revealed. The stability of the given type of forest at the stage considered is determined. Bibl. list: 9 ref.

**Water Content Forecast and Outlook for Timber Transport on the Pinega River.** KHARITONOV V. Ya., DOLGOVA I. I., VIKHAREV A. N. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 23 - 25.

Based on the analysis of annual average flow rate at four water meter posts on the Pinega a trend has been set for the increase of water content of the river and decrease of flow rate oscillations amplitude as well as the cycling. Mathematical functions have been presented for forecasting of average, extreme and current annual average flow rate for Kulogory water post. 2 il. Bibl. list: 7 ref.

**Dimension-Quality Characteristic of Spruce Tree Length Logs.** ZALIVKO B. M., SOKOLOVA S. D. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 25 - 27.

Based on spruce tree length logs examination timber resources with reference to grades and size have been revealed that enables to determine the output of materials required. 2 tabl. Bibl. list: 3 ref.

**Estimation of Chip Truck Dynamic Load Capacity.** ZHUKOV A. V., MOKHOV S. P., GORONOVSKI A. R. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 27 - 31.

Modelling methods of stressed-strained condition of chip truck bearing systems based on the use of finite elements method have been presented which allow static and dynamic analysis of loaded structure capacity of truck trains. 3 il. Bibl. list: 2 ref.

**Winter Factor.** SERGUTIN V. E. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 32 - 33.

For determination of winter coefficient it is suggested that natural data of hydrological annuals issued before 1975 be used. 1 il., 1 tabl. Bibl. list: 7 ref.

**Mathematical Model of Wood Assortment Caterpillar-Wheel Tractor Turn Calculation.** VOLOGDIN V. A. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 34 - 38.

Mathematical model of timber tractor turn offering definition of physico-mechanical soil properties and gutter road winding influence on the total movement resistance has been considered. 2 il. Bibl. list: 4 ref.

**Operational Control and Planning of Preparing and Cutting Raw Materials into Lumber.** KALITSEVSKI R. E., GUDKOV A. S. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 39 - 42.

A developed system of interconnected models of operational control and planning of preparing and cutting raw materials into lumber makes it possible to determine both how to determine general rules of processes in dynamics and their features depending on the structure and operating conditions of concrete sawmills as well as to lay the foundation of technological preparation of sawlog raw materials for cutting into lumber and CAD of sawing procedure. 1 il.

**Indices of Siberian Larch Pressed Wood Elastic Deformation under Compression.** CHERNYSHEV Yu. P., RED'KIN V. F. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 42 - 45.

Nine independent elastic constants have been determined (three elasticity modules and six cross deformation coefficients) under compression of Siberian larch pressed wood samples in three main directions (along and across the grain, in radial and tangential directions). 1 tabl. Bibl. list: 7 ref.

**On Problem of Wood Failure Viscosity Determination in Antiflat Shearing.** SENKEVICH L. V. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 45 - 48.

A solution of the problem on strain intensity coefficients determination for antiflat shearing is carried out. 2 il., 1 tabl. Bibl. list: 5 ref.

**Problems of Woodcutting Circular Saw Development.** STAKHIEV Yu. M. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 48 - 56.

Possible trends of development of standardized specific and floating circular saws for timber cutting on the basis of their stability and oscillation investigations carried out by the Central Research Institute of Mechanical Technology of Wood have been considered. 8 il. Bibl. list: 8 ref.

**Low Temperature Oxidizing Wood Delignification and Wood Pulp Properties.** PEN R. Z., SUVOROVA S. I., LEONOVA M. O. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 57 - 60.

Method of low temperature catalyzed oxidizing delignification has been developed which makes it possible to produce easily separated wood pulp with a wide range of yield, low residual lignin content and high strength properties. 3 il., 3 tabl. Bibl. list: 2 ref.

**Quantum-Chemical Estimation of Solvent Action on the Oxidation Rate of Phenols Modelling Nucleophilic Fragment of Lignin.** CHUPKA E. I. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 60 - 67.

The influence of solvent physico-chemical properties on the reactivity of model structural compounds of lignin links in the process of initial one-electron transition has been studied by quantum chemical method SNDO/S3<sup>+</sup> using continual solvent model. 2 il., 4 tabl. Bibl. list: 15 ref.

**1, 10-Phenanthroline Catalysis of Oxygen-Alkali Wood Delignification at Low Temperatures and at an Early Stage of Pulping.** GERMER E. I. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 68 - 73.

It has been stated that 1, 10-phenanthroline has an accelerating effect on delignification in oxygen-alkali pulping conditions even in 5 min. after the onset of the process with rise of temperature to final. 3 tabl. Bibl. list: 9 ref.

**Influence of Elementary Sulphur Additions on the Formation of Low Sulphidity Sulphate Pulping Methyl Sulphide Compounds.** PROKSHIN G. F., MUKHIN YU. A., TROYANSKAYA A. F., KOKRYATSKAYA N. M. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 74 - 77.

The methyl sulphide compounds composition of spruce chips sulphate pulping black liquor of normal sulphidity is stated not to differ from low sulphidity liquor with compensating sulphidity elementary sulphur addition to autoclave. The content of methyl mercaptan, dimethyl sulphide and unidentified component in the liquor at the initial pulping stage with crystal powder sulphur additives or sulphur mixture of surface-active agents is essentially different. 1 il., 2 tabl. Bibl. list: 5 ref.

**Sulphate Pulping with Products Additives of Hydrolysis Lignin Alkali Activated by Aqueous Sodium Sulphide Solution.** PROKSHIN G. F., MUKHIN YU. A., POPOVA L. N. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 77 - 80.

It is stated that addition of 1.0...1.5% alkali- and water soluble products in relation to absolutely dry wood in the process of spruce chips sulphate pulping with white liquor of low and normal sulphidity makes it possible under certain conditions to increase pulp yield by 1.3% and to reduce sulphidity holding approximately equal the level of delignification. 2 tabl. Bibl. list: 7 ref.

**Investigation of pH Action on Polysaccharide Stabilization and Destruction in Oxygen-Alkali Wood Pulping.** IVANOV Yu. S., IOFFE L. O., DVOSKIN Sh. F., BRODERZON A. B., VOROBIEV YU. P., SERGEEVA V. V., LUKANINA L. K., BAKINA G. G. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 80 - 83.

Laboratory pulsation autoclave for oxygen-alkali wood pulping examination is proposed. Aspen chips oxygen-alkali delignification pulping has been stated to be optimal in the range of pH 7.0...7.5. 1 il., 2 tabl. Bibl. list: 4 ref.

**Unbleached Pine Wood Sulphite Pulp Production.** KORZHITSKAYA Z. A., GOLUBEVA L. V., KORZHOVA M. A. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 83 - 86.

Data on small pine wood unbleached sulphite pulp properties are given. The differences of pine and spruce sulphite pulp and the potential of using it in the manufacture of mass unbleached kinds of paper are revealed. 4 tabl. Bibl. list: 3 ref.

**Influence of Woodraw Size on Lignin Solution in the Oxygen-Acetic Acid Pulping.** NIKANDROVA A. B. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 87 - 90.

Activation energies of wood raw materials of various sizes are calculated. There are no considerable problems with cooking agents diffusion of pulp chip nor large kerf waste fraction in the oxygen-acetic acid pulping. 3 il., 3 tabl. Bibl. list: 3 ref.

**Technological Aspects of Ecologically Safe Process of Wood Pulp Superhigh Yield and Potential of its Industrial Realization.** CHIBIREV V. E., KURYATNIKOV A. B., ASTAKHOV YU. S. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 91 - 93.

The main resources of industrial realization of ecologically safe process of hardwood pulp superhigh yield by intergrating with

sulphate pulping and using of the present chemical regeneration system are revealed. It has been stated that the amount of impurities discharged after superhigh yield pulp wood production is determined by closed circuit sulphate pulping water recycle 1 il. Bibl. list: 3 ref

**Unstationary Conditions of Hypochlorite Pulp Bleaching.** KALININ N. N. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 93 - 95  
 Based on the known kinetic bleaching regularities the main process variables affecting the rate of separate stages of the process have been determined. The studied effect of reagent batch feeding, increase in temperature during the process proves the assumption validity of the process multistage and the possibility of its acceleration at the second intradiffusion stage 2 tabl. Bibl. list: 3 ref

**Investigation of Chromophore TMM and CTMM Composition Changes at Peroxide Bleaching.** MAKOVSKAYA T. I., MEDVEDEVA E. N., ZAKAZOV A. N., GIZETDINOV F. M., BABKIN V. A. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 96 - 102  
 The main laws of qualitative and quantitative changes of chromophore composition of spruce TMM and aspen CTMM in peroxide bleaching as well as whiteness relation of the wood pulp to bleaching agent consumption have been investigated by spectrophotometer method. The contribution of the main chromophore groupings absorbing at 27000-29000 cm<sup>-1</sup> and 19000-22000 cm<sup>-1</sup> to TMM and CTMM whiteness increase have been established. The methods of quantitative determination of lignin content in ligno-cellulose materials have been proposed 3 il., 2 tabl. Bibl. list: 8 ref

**Theoretical Study of Paper Pulp Characteristics Including Thixotropic-Rheoepic Properties.** TEREZTIEV O. A., SMIRNOVA E. A., KUROV V. S., SMIRNOV V. A. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 102 - 105  
 An analytical expression which describes rheological features of fibred suspensions including their thixotropic-rheoepic properties has been presented 2 il. Bibl. list: 2 ref

**Internal Structure Formation in Clay-Filled Fibre Low Water Content Suspensions.** TEREZTIEV O. A., VASILIEVA S. G., TOTUKHOV Yu. A., SMIRNOVA E. A. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 105 - 107  
 Fibre suspensions clay filling has been pointed out to have its quantitative and rheological properties 2 il.

**Optical Methods as a Means of Investigating of Concentrated Pulp Suspensions Flow.** FILATOV B. N., PAVLOVA I. N., KHRAMOV Yu. V., TSVETKOV O. V., ALEINIK S. V., PREMININ V. F., VDOVINA A. V. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 107 - 111  
 The results of optical method determination of concentrated pulp suspension flow rate are presented. The power factor of spectral components for quantitative characteristic of flow rate has been used. The mathematical dependence of flow movement rate and spectral characteristics are established 3 il., 2 tabl. Bibl. list: 3 ref

**Relation of Fundamental Properties (according to Clark) of Unbeaten Sulphate Unbleached Pulp to Deformity and Strength Characteristics.** KOMAROV J., ZAKAZOV YA. V. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 112 - 116  
 Clark fundamental deformity and strength properties of various samples of unground sulphate pulp at delignification degree of 23...58 Kappa units have been determined. Their statistic characteristic is given. Equations of fundamental properties relations to deformity and strength properties are obtained and coefficients of paired correlation characteristic studied are calculated 5 tabl. Bibl. list: 6 ref

**Radiography Examination of Cellulose Structural Condition of Early and Late Pine and Spruce Wood.** PETROVA V. V., MELEKH M. V. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 116 - 122  
 New radiography methods of tangential cuts of early and late wood of pine and spruce in native condition and after hydrolysis have been suggested which allow to widen the range of structural properties obtained and to raise the correctness of the results 1 il., 2 tabl. Bibl. list: 11 ref

**Analysis of Stress-Strain Relationship by Pulp-and-Paper Materials Tensile Test.** KOMAROV V. I. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 123 - 131  
 A comparison of standardized and given characteristics which estimate the pulp-and-paper materials quality by tensile test has been made. It is shown that the curve of stress-strain relation is an integral characteristic of the material mechanical properties and makes it possible to calculate not only a whole number of strain and strength properties but to follow the kinetics of destruction process to determine the energy of inter fibre links the strain relaxation time, etc. 9 il., 1 tabl. Bibl. list: 39 ref.

**Molecular-Weight Characteristics of Oxygen-Organosolvent Lignins.** KOSTYUKEVITCH N. G., EYTYUGIN D. V., NIKANDROVA B. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 137 - 141  
 Molecular-weight properties of lignins have been investigated which were isolated from the spent cooking liquors after oxygen organosolvent pulplings of various wood species in the medium of acetone-water ethanol-water, pyrolygneous acid-water 2 il., 6 tabl.

**Investigation of Ligno-Carbohydrate Composition of Alkaline Solutions in Nitrogen-Acid-Ammonia Wood Treatment.**

GORBUNOVA O. F., PIVOVAROVA V. A., CHERTOVSKAYA V. P., VERBITSKAYA S. A. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 137 - 141

The investigation results of nitrogen-acid and ammonia liquors obtained from two-stage nitrogen-acid pulping including wood treatment with aqueous nitrogen acid concentrated to 75...100 g/l at I stage and with ammonia concentrated to 20...50 g/l at II stage are presented. Ligno-carbohydrate composition of liquors and lignins is determined by electrophotocolorimetry and polarography methods. The effect of birch saw dust nitrogen acid treatment time during 15 - 20 min on mass concentration of lignin and carbohydrates in liquors is revealed, 2 il., 1 tabl. Bibl. list: 9 ref

**Investigation of Secondary Products Formation by Concentrating of Nitrogen Acid Liquors.** GORBUNOVA O. F., CHERTOVSKAYA V. P., PIVOVAROVA V. A., VERBITSKAYA S. A., GERASIMOVA L. V. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 142 - 147

Change of ligno-carbohydrate composition acidic nitrogen liquors in the process of evaporation has been investigated. The formation of oxalic acid at the intermediate stages of nitrogen-acid liquors concentrating is revealed. The possibility of nitrogen acid regeneration is determined. It is shown that by evaporating some part of nitrogen is spent on reactions of lignin and carbohydrate destruction 1 il. Bibl. list: 8 ref

**Examination of Spruce Dioxan Lignin Structural Variation under the Action of Hydrogen Peroxide and Sodium Boron Hydride.** KANITSKAYA I. V., ZAKAZOV A. N., ROSSINSKII O. A., ROKHINA V., BABKIN V. A. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 147 - 154

The quantitative spectroscopy method shows that oxidizing bleaching process is followed by the content increase of unetherified aromatic fragments with lignin -4 CO-group in their structure. It is stated that by spruce lignin-sodium-boron interrelation carbonyl and carboxyl groups structures undergo the greatest changes, both by oxidation and reduction action upon spruce lignin aldehyde coniferyl structure is destroyed and the condensibility level of lignin is reduced 4 il., 2 tabl. Bibl. list: 14 ref

**Ion-Molecular State of Ceric Sulphates (III, IV) in Sulphuric Acid Solutions.** BROVKO O. S., BOGOLITSYN K. G., AIZENSTADT A. M., BURKOV K. A. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 154 - 160

The possibility of spontaneous processes in sulphuric-acid solutions of ceric (III) and ceric (IV) has been assessed. A scheme of ion-molecular equilibriums has been proposed 5 il., 3 tabl. Bibl. list: 11 ref

**A Mechanism of Ceric (IV) Oxidizing Process Model Compounds of Lignin Structural Link.** BROVKO O. S., BOGOLITSYN K. G., AIZENSTADT A. M. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 161 - 165

A mechanism of ceric sulphate (IV) oxidizing process of lignin compounds has been proposed which includes the stage of quick complexing. The composition of the complex (2:1) and optimal conditions of its isolation are determined. The kinetic parameters of the process are calculated 7 il. Bibl. list: 9 ref

**Chemicals Consumption Reduction in Isolation of Low-Ash Sulphate Lignin.** TIRANOV P. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 166 - 171

A new method of low-ash lignin isolation has been proposed which includes acidification of black liquor to pH 9...10, separation of isolated solid lignin sodium salt from mother liquor, sediment washing by specially prepared neutral washing solution, sediment acid treatment for lignin transfer to sodium-free H-form, and final washing of lignin by water. The above method, as compared to traditional techniques (carbonic- and sulphuric-acid) allows to reduce acid and caustic specific consumption by a factor of 1.4 - 1.8 neutralization of mother and spent washing solution in the process of their further utilization as well as to completely eliminate the isolation of hydrogen sulphide 4 il., 1 tabl. Bibl. list: 9 ref

**Influence of Reagent Consumption and Treatment Conditions on the Properties of Ferrilignosulphonate Complex.** KHABAROV YU. G., MANAKHOVA S. V., SOFRYGINA I. M. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 171 - 175

The investigation results on the optimal conditions selection of ferrilignosulphonate complex organo-mineral fertilizer production are presented. The influence of the main variable technological factors on the product properties is considered. Planning of the experiment is used 3 tabl. Bibl. list: 8 ref

**Desorption of Green Wood Extractives by Resonance Oscillating Action.** AKSENOVA E. G., ABIEV R. SH., OSTROVSKII G. M., VASILIEV S. N., ROSHCIN V. I., ALYABIEVA M. YU. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 176 - 179

Green spruce extractives yield depending on solvent nature and extraction method has been analysed. The potential of resonance oscillating action installations use for extraction of those raw materials has been revealed 1 il., 2 tabl. Bibl. list: 6 ref

**Investigation into Model Compound Cyanide-Ions Formation by Nitrogen Acid Delignification of Wood.** GORBUNOVA O. F., VERBITSKAYA S. A., GERASIMOVA L. V. *IVUZ. Lesnoi Zhurnal*, 1993, N 2 - 3, p. 179 - 183

The influence of structural elements on cyanid-ion formation under conditions of nitrogen acid delignification of wood by method of alternating current polarography has been

investigated. Aromatic phenol and non-phenol compounds containing carbonyl, carboxyl and methoxy, nitro- and nitroso groups were used as subjects of inquiry. Phenol structures with carbonyl group and yrocatechol structures were found to yield the highest amount of cyanide-ion. Nitriding of phenol structures prevented the cyanide-ion formation. 1 il., 1 tabl. Bibl. list: 5 ref

Optimization of Market Logging Industrial Assortment Plan under Market Conditions. GÉZLER P.S. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 184 - 187

An economic model promoting the idea of assortment plan optimization in terms of market relations has

been suggested. Apart from the forest resources it considers the demand for specific assortments, and forming the assortments according to their grades. In the problem the production of assortments is separated from their marketing. 1 tabl. Bibl. list: 6 ref

Taiga Pioneers (to 110th Anniversary of Vologda Forest Management). TYURIN E. G. IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 188 - 190.

S.-Petersburg Forestry & Engineering Academy - 190 Years old. ONEGIN V I IVUZ. Lesnoi Zhurnal, 1993, N 2 - 3, p. 191 - 197