

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АРХАНГЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ
ЗАВЕДЕНИЙ

Лесной журнал

Материалы, посвященные 40-летию
Научно-исследовательского института химии
и химической технологии древесины АГТУ

Издается с февраля 1958 г.

Выходит 6 раз в год

2 - 3

1998

*Основателю ПНИИ
с наилучшими
пожеланиями*

*Волошин
24.09.98.*

*Александр
Орлов
Тамаров
Шуф-
Трог-
Хенд
Мадер
Михайлов
Шушина*

№

ИЗДАТЕЛЬ – АРХАНГЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Главный редактор – акад. **О.М. Соколов.**

Заместители главного редактора:

акад. **Е.С. Романов**, чл.-кор. **С.И. Морозов.**

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

Чл.-кор. **Е.Д. Гельфанд**, чл.-кор. **И.И. Гусев**, акад. **Р.Е. Калитеевский**, акад. **А.Н. Кириллов**, акад. **В.И. Комаров**, проф. **Н.В. Лившиц**, акад. **В.И. Мелехов**, акад. **Е.Г. Мозолева**, **В.В. Мусинский** доц. **О. А. Невалин**, акад. **А.Н. Обливин**, акад. **В.И. Онегин**, акад. **Г.С. Ощепков**, чл.-кор. **А.В. Пигухин**, чл.-кор. **В.К. Попов**, акад. **С.М. Репях**, акад. **А.Р. Родин**, проф. **В.П. Рябчук**, проф. **Е.Д. Сабо**, акад. **Э.Н. Сабуров**, акад. **Е.Н. Самошкин**, акад. **В.И. Санев**, акад. **О. А. Терентьев**, проф. **Ф. Х. Хакимова**, акад. **В. Я. Харитонов**, акад. **Г.А. Чибисов**, проф. **Х.-Д. Энгельман.**

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 и студентов вузов.

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

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

Перевод **Н.Т. Подражанской.**

Компьютерный набор **И.В. Сосниной**, верстка **Е.Б. Красновой.**

Техническое обеспечение **А.В. Крыжановского.**

Сдан в набор 02. 04. 98. Подписан в печать 22. 06. 98.

Форм. бум. 70x108 1/16. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 19,872. Усл. кр.-отт. 19,872.

Уч.-изд. л. 24,11. Тираж 1000 экз. Цена свободная.

Архангельский государственный технический университет

Адрес редакции: 163007, г. Архангельск, наб. Сев. Двины, 17,
тел. (818-2) 44-13-37

Типография Архангельского государственного технического университета
163007, г. Архангельск, наб. Сев. Двины, 17

СОДЕРЖАНИЕ

ЛЕСНОЕ ХОЗЯЙСТВО

<i>Б. В. Бабиков.</i> Формирование стока в лесах на осушенных торфяных почвах.....	7
<i>О. Н. Ежов, И. И. Минкевич.</i> Особенности распространения стволовой гнили сосны.....	11
<i>А. Д. Лозовой.</i> Рубки непрерывного формирования как основа эффективного функционирования системы «непрерывный лес» в ленточных борах Алтая..	18

ЛЕСОЭКСПЛУАТАЦИЯ

<i>С. И. Морозов.</i> О процессе соударения автомобилей.....	24
<i>В. П. Корпачев.</i> Определение волнового давления на стационарные лесотранспортные единицы.....	33

✓ ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

<i>К. Г. Боголицын.</i> К 40-летию Научно-исследовательского института химии и химической технологии древесины АГТУ (Проблемной научно-исследовательской лаборатории АЛТИ).....	37
<i>К. Г. Боголицын.</i> Разработка научных основ экологически безопасных технологий комплексной химической переработки древесного сырья.....	40
<i>Т. Э. Скребец, К. Г. Боголицын, Л. А. Дудорова.</i> Роль ионизации фенольных гидроксиллов в процессе взаимодействия лигнина с системой вода-этанол-гидроксид натрия.....	53
<i>К. Г. Боголицын, Н. В. Рябева, Т. Э. Скребец, А. Н. Чайников.</i> Исследование влияния температуры на физико-химические свойства диоксанлигнина в апротонных растворителях.....	56
<i>О. Ф. Горбунова, С. А. Вербицкая, К. Г. Боголицын.</i> Влияние концентрации азотной кислоты в этанольно-водной среде на превращение диоксанлигнинов.....	63
<i>П. П. Тиранов, Т. Г. Шестакова.</i> Сульфатный лигнин как пластификатор цементных растворов и сырьевых шламов.....	73
<i>П. П. Тиранов, Е. В. Шульгина, Т. Г. Шестакова.</i> Исследование агрегативной устойчивости сульфатного щелока и ЛСТ к действию электролитов.....	79
<i>А. М. Айзенштадт, М. В. Богданов, К. Г. Боголицын.</i> Реакционная способность модельных соединений структурного звена лигнина.....	83
<i>К. Г. Боголицын, М. В. Богданов, Д. С. Косяков, Н. С. Горбова.</i> Кинетика окисления ванилинового спирта феррицианидом калия в водно-этанольном растворе.....	89
<i>Ю. Г. Хабаров, Л. В. Герасимова, Д. Г. Чухчин.</i> Модификация лигнинов путем окислительного радикального сочетания. 2. Изменение молекулярно-массового распределения сульфатного лигнина при взаимодействии с феррицианидом калия в щелочной среде.....	94
<i>А. Н. Шкаев, К. Г. Боголицын, С. А. Попов.</i> Окислительное сульфирование лигнина.....	102
<i>В. И. Комаров.</i> Деформативность целлюлозно-бумажных материалов.....	106
<i>Н. И. Богданович.</i> Пиролиз технических лигнинов.....	120
<i>О. М. Соколов, Д. Г. Чухчин, Л. В. Майер.</i> Высокоэффективная жидкостная хроматография лигнинов.....	132
<i>Л. В. Майер, Д. Г. Чухчин, О. М. Соколов.</i> Разработка компьютерной модели процессов аналитического центрифугирования.....	136
<i>А. Ф. Троянская, Д. П. Мосеева.</i> Проблема загрязнения окружающей среды пентахлорфенолом.....	139
<i>А. Ф. Троянская, Д. П. Мосеева, Н. А. Рубцова, И. А. Никитина.</i> Загрязнение почв лесозаготовительных предприятий пентахлорфенолом.....	147

- Н. И. Богданович, Г. В. Добеле, Л. Н. Кузнецова, С. А. Цапина.* Формирование пористой и надмолекулярной структуры активных углей в совмещенном процессе пиролиза-активации технических лигносульфонатов на натриевом основании..... 153

ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

- М. Д. Каргополов.* Проблемы и методы учета фактора времени при прогнозировании развития экономики лесного комплекса..... 167
- В. Н. Петров.* Цели и задачи лесной политики..... 172
- И. М. Синякевич, Л. Е. Малык, В. С. Дудюк.* Нормативы платы за использование лесосырьевых ресурсов..... 178
- А. Б. Ловков.* Моделирование лесного рынка..... 182
- М. Т. Бець.* Анализ рентабельности мебельного производства (на примере мебельной фабрики «Карпаты»)..... 189

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ И ОБМЕН ОПЫТОМ

- Чжан Юйсин, А. Г. Мошкалев.* Об определении биологической урожайности черники в Лисинском и Охтенском лесхозах Ленинградской области..... 195

ИСТОРИЯ НАУКИ

- Г. С. Ощепков, П. А. Соколов, П. М. Верхунов, В. М. Грачев, А. В. Попова, В. Л. Черных.* К 100-летию со дня рождения Максима Лавровича Дворецкого..... 198

КОНФЕРЕНЦИИ И СОВЕЩАНИЯ

- О. А. Неволин.* Научно-практическая конференция в Архангельске..... 200
- И. И. Степаненко.* Всероссийский конкурс «Подрост»..... 201
- Б. Н. Уголев.* Фундаментальное и прикладное древесиноведение на международных форумах..... 203

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

- В. И. Кашин.* Почвы Севера как объект изучения..... 205
- В. В. Беляев.* Книга о лесных питомниках..... 208

CONTENTS

FORESTRY

<i>B. V. Babikov.</i> Flow Formation in Forests on Drained Peat Soils.....	7
<i>O. N. Ezhov, I. I. Minkevich.</i> Peculiarities of Occurrence of Trunk Rot of Pine Induced by Pine Fungus.....	11
<i>A. D. Lozovoy.</i> Cutting of Continuous Formation - Basis for Efficient Functioning of Sustainable Forest System in Tape Pine Forests of Altay.....	18

WOODEXPLOITATION

<i>S. I. Morozov.</i> On the Process of Automobile Collision.....	24
<i>V. P. Korpachev.</i> Determination of Wave Pressure on Stationary Timber Transport Units...	33

CHEMICAL TECHNOLOGY OF WOOD

<i>K. G. Bogolitsyn.</i> To the 40-th Anniversary of Scientific-Research Institute of Chemistry and Chemical Technology of Wood at Arkhangelsk State Engineering University (Problem Scientific-Research Laboratory of Arkhangelsk Forest Engineering Institute).....	37
<i>K. G. Bogolitsyn.</i> Development of Scientific Basis for Environmental Technologies of the Complex Processing of Wood Raw Material.....	40
<i>T. E. Screbets, K. G. Bogolitsyn, L. A. Dudorova.</i> Ionization of Phenol Hydroxyls in Interaction Process of Lignin and Water-Ethanol-Sodium Hydroxide System.....	53
<i>K. G. Bogolitsyn, N. V. Ryabeva, T. E. Screbets, A. N. Chainikov.</i> Investigation of Temperature Influence on Physico-Chemical Properties of Dioxanelignin in Aprotic Solvents.....	56
<i>O. F. Gorbunova, S. V. Verbitskaya, K. G. Bogolitsyn.</i> Influence of Nitric Acid Concentration in Ethanol-Aqueous Environment on Conversion of Dioxanelignins.....	63
<i>P. P. Tiranov, E. V. Shulgina, T. G. Shestakova.</i> Investigation of Aggregate Resistance of Sulphite Liquor and LST to Action of Electrolytes.....	73
<i>P. P. Tiranov, T. G. Shestakova.</i> Sulphate Lignin as Plasticizer of Cement Mortars and Crude Slime.....	79
<i>A. M. Aizenshtadt, M. V. Bogdanov, K. G. Bogolitsyn.</i> Reactivity of Model Combinations of Lignin Structural Component.....	83
<i>D. S. Kosyakov, K. G. Bogolitsyn, M. V. Bogdanov, N. S. Gorbova.</i> Kinetics of Oxidizing Vanilla Alcohol by Potassium Ferricyanide in Water-Ethanol Solution.....	89
<i>Yu. G. Khabarov, L. V. Gerasimova, D. G. Chukhchin.</i> Lignin Modification by Oxidizing Radical Combination. 2. Changing of Molecular-Mass Distribution of Sulphate Lignin under Interaction with Potassium Ferricyanide under Alkaline Condition.....	94
<i>A. N. Shkaev, K. G. Bogolitsyn, S. A. Popov.</i> Oxidizing Sulphonation of Lignin.....	102
<i>V. I. Komarov.</i> Deformability of Pulp-and-Paper Materials.....	106
<i>N. I. Bogdanovich.</i> Pyrolysis of Technical Lignins.....	120
<i>O. M. Sokolov, D. G. Chukhchin, L. V. Mayer.</i> Highly Efficient Liquid Chromatography of Lignins.....	132
<i>L. V. Mayer, D. G. Chukhchin, O. M. Sokolov.</i> Elaboration of Models of Analytical Centrifuging Processes.....	136
<i>A. F. Troyanskaya, D. P. Moseeva.</i> Problem of Environment Contamination with Pentachlorophenol.....	139
<i>A. F. Troyanskaya, D. P. Moseeva, N. A. Rubtsova, I. A. Nikitina.</i> Contamination of Sawmill Soils with Pentachlorophenol.....	147

<i>N. I. Bogdanovich, G. V. Dobelev, L. N. Kuznetsova, S. A. Tsaplina.</i> Forming of Porous and Permolecular Structure of Available Carbons in Integrated Process of Pyrolysis Activation of Technical Lignosulphonates on Sodium Base.....	153
<i>ECONOMICS AND MANAGEMENT</i>	
<i>M. D. Kargopolov.</i> Problems and Methods of Accounting Time Factor when Forecasting the Development of Wood Complex Economy.....	167
<i>V. N. Petrov.</i> Objectives and Targets of Forest Policy.....	172
<i>I. M. Sinyakevich, L. E. Malyk, V. S. Dudyuk.</i> Standards of Payment for Utilization of Forest Resources.....	178
<i>A. B. Lovkov.</i> Modelling of Timber Market.....	182
<i>M. T. Bets.</i> Analysis of Furniture Production Profitability, Illustrated by the Example of «Karpaty» Furniture Mill.....	189
<i>SUMMARIES AND EXCHANGE OF EXPERIENCE</i>	
<i>Chzhan Yuisin, A. G. Moshkalev.</i> On Determination of Biological Bilberry Productivity in Lisinsk and Ohtensk Forestries of Leningrad Area.....	195
<i>HISTORY OF SCIENCE</i>	
<i>G. S. Oshchepkov, P. A. Sokolov, P. M. Verkhunov, V. M. Grachev, A. V. Popova, V. L. Chernykh.</i> To the 100-th Birthday of Maxim L. Dvoretzkij.....	198
<i>SCIENTIFIC AND LEARNED CONFERENCES</i>	
<i>O. N. Nevolin.</i> Scientific-Practical Conference in Arkhangelsk.....	200
<i>I. I. Stepanenko.</i> All-Russia Competition «Undergrowth».....	201
<i>B. N. Ugolev.</i> Basic and Applied Wood Science at International Conferences.....	203
<i>CRITIQUE AND BIBLIOGRAPHY</i>	
<i>V. I. Kashin.</i> Soils of the North as the Object of Investigation.....	205
<i>V. V. Belyaev.</i> Book on Forest Tree Nursery.....	208

ЛЕСНОЕ ХОЗЯЙСТВО

УДК 630*237

Б. В. БАБИКОВ

С - Петербургская лесотехническая академия

Бабиков Борис Васильевич родился в 1932 г., окончил в 1958 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, заведующий кафедрой почвоведения и гидромелиорации С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет более 100 печатных работ в области изучения гидрологического режима осушенных лесных болот.

**ФОРМИРОВАНИЕ СТОКА В ЛЕСАХ
НА ОСУШЕННЫХ ТОРФЯНЫХ ПОЧВАХ**

Исследовано влияние осадков, температуры воздуха, состояния древостоя на сток с осушенных лесных земель. Рассмотрена стокорегулирующая роль леса на осушенных землях.

The influence of precipitation, air temperature, stand state on the flow from peat soils has been studied. The flow-regulating function of forests on drained areas has been considered.

Сток является важнейшей составляющей водного баланса. Формирование стока – сложный процесс, происходящий под влиянием многих природных факторов, действие которых часто противоположно направлено. К основным факторам относятся осадки, температура воздуха, характер почвогрунтов, их состав, строение почвенного профиля и водопроницаемость, рельеф местности, характер растительного покрова, а на осушенных землях, кроме того, глубина каналов и расстояние между ними.

Цель нашей работы – изучение стока и других элементов водного баланса. Исследования выполняли круглогодично в течение 15 лет. Опытные участки располагались в лесу на верховом и переходном торфяниках, осушенных открытыми каналами глубиной 0,9...1,1 м. На вер-

ховом торфянике каналы проведены через 65, 130 и 205 м (сильная, средняя, слабая степень осушения), на переходном – через 128 м.

Древостой на участках сосновый, без примеси других пород. Класс бонитета до осушения V – Va, после осушения на верховом торфянике III – IV, на переходном I – II. Более подробная характеристика объектов исследования была приведена ранее [2].

Анализ экспериментальных данных показал, что необходимо выделять факторы приходной и расходной частей баланса, а также промежуточные стабилизирующие и регулирующие сток, оценивать их роль и значимость.

Осадки являются основным, а в условиях атмосферного водного питания практически единственным источником, определяющим приходную часть водного баланса. В весенний период сток в основном создается осадками, накопленными зимой в виде снега. По данным наблюдений, к началу снеготаяния запас воды в снеге составлял в лесу на верховом торфянике 96...98 мм, на переходном 87 мм. Меньший снежный покров на переходном торфянике объясняется большей сомкнутостью древесного полога. Сток талых вод в апреле в зависимости от степени осушения (расстояние между каналами) и состояния древостоя (класс бонитета) на верховом болоте варьировал от 60 до 77 мм, на переходном равнялся 55 мм. Связь стока и запаса воды в снеге характеризуется положительным коэффициентом корреляции 0,547...0,628, достоверным на 5 %-м уровне значимости. Относительно низкая связь этих величин объясняется действием на сток противоположно направленного фактора – объема аккумуляции почвы, определяемого глубиной грунтовых вод. За зимний период к началу снеготаяния на верховом торфянике грунтовые воды понижаются на 30...40 см, на переходном на 50...60 см. Вследствие большой порозности почва при низких уровнях грунтовых вод может вместить весь объем талых вод, включая и выпадающие в апреле осадки.

Глубина стояния грунтовых вод, с которой связан объем аккумуляции, оказывает влияние на сток талой воды. Коэффициент корреляции этих величин отрицательный и равен 0,444...0,598. Следовательно, снижение уровня грунтовых вод зимой и увеличение объема аккумуляции к весне замедляет и уменьшает сток, снижая пик расхода воды по каналам и другим водотокам. Накопленная (задержанная) почвой вода в дальнейшем в значительной степени поступает в осушительную сеть, но время ее стекания возрастает. В данном случае объем аккумуляции, определяемый уровнем грунтовых вод, выступает как регулирующий фактор, замедляющий сток.

Сток талых вод в апреле наибольший. Принято считать, что весенний сток увеличивается при повышении температуры воздуха. Вероятно, это справедливо для суточных расходов. Однако анализ 15-летних среднемесячных данных для верхового торфяника такой связи не подтвердил. Коэффициент корреляции 0,191...0,280 не позволяет говорить о наличии связи стока с температурой воздуха. В лесу на переходных торфяниках эта связь характеризуется отрицательным коэффициентом

корреляции 0,656, достоверным на 5 %-м уровне значимости. С повышением температуры воздуха сток в лесу на торфяных почвах снижается. По-видимому, происходит более интенсивное оттаивание почвы и освобождение почвенных пор от льда в верхних горизонтах. Увеличивается объем аккумуляции почвы, возрастает аккумуляция и задержание талых вод, что способствует стабилизации (выравниванию) поступления воды в каналы и регулированию весеннего стока.

Зависимости стока в апреле от выпадающих осадков не выявлено вообще. Коэффициент корреляции, не превышающий 0,1, показывает, что определяющим фактором весеннего стока являются талые воды, а не весенние осадки.

После стекания талых вод роль выпадающих осадков усиливается. В лесу на верховом торфянике в среднем за период вегетации положительный коэффициент корреляции между стоком и осадками составил 0,599...0,697 (значим на 5-м уровне); на переходном торфянике 0,349 (уровень значимости 10 %). Меньшая степень связи объясняется более низким положением грунтовых вод на переходном торфянике и большей аккумуляцией воды осадков в почве выше уровня грунтовых вод.

Теснота связи осадков и стока по месяцам различна. На верховом торфянике коэффициент корреляции в мае оказался равным 0,362, в июне, июле, августе и сентябре увеличился соответственно до 0,465; 0,566; 0,639 и 0,760.

В лесу на переходном торфянике в мае отмечается весьма слабая отрицательная связь (коэффициент корреляции 0,169). Достаточно тесная связь здесь наблюдается только в июне и июле (0,521 и 0,488), в августе и сентябре она не установлена. Исследования показывают, что летом сток определяют более сложные связи. В мае он зависит от запасов воды, сохранившейся в почве после весеннего снеготаяния и обеспечивающих высокое положение грунтовых вод. По-видимому, этим и объясняется относительно слабая связь между осадками и стоком в мае в лесу на верховом торфянике. В более высокобонитетном, лучше развитом древостое на верховом торфянике при высоких уровнях грунтовых вод, когда не ограничен капиллярный подток влаги к поверхности почвы, отрицательную корреляцию связи осадки – сток можно объяснить большим расходом влаги на суммарное испарение. В таких условиях при значительной транспирации на суммарное испарение расходуется не только доступная влага корнеобитаемой зоны, но и частично влага зоны капиллярной каймы, поступающая от грунтовых вод. При этом меняется тип водного режима почвы. Промывной тип, характерный для зоны избыточного увлажнения, в некоторой степени сменяется десукционным. В дальнейшем, когда грунтовые воды опускаются ниже возможной высоты капиллярного подъема, начинает выявляться положительная связь между осадками и стоком. С увеличением суммы осадков возрастает сток. Такое положение складывается в высокобонитетном древостое на переходном торфянике в июне и июле.

В дальнейшем, при значительном понижении грунтовых вод, выпадающие осадки аккумулируются почвой в зоне выше уровня грун-

товых вод, не подпитывая их и слабо влияя на сток. Исследования [1] показали, что при глубине грунтовых вод 70 см на их уровень не влияли ливневые осадки до 14 мм и почти не менялись его положение и сток при осадках 19...24 мм. Низким уровнем грунтовых вод при большей степени аккумуляции почвы и объясняется отсутствие зависимости между стоком и осадками в августе – сентябре в высокобонитетном древостое на переходном торфянике.

Суммарное испарение (физическое испарение и транспирация) зависит от температуры воздуха. В летнее время наблюдается снижение стока при повышении температуры. Однако в древостоях III –IV классов бонитета на верховом торфянике эта связь неустойчива и не всегда достоверна. В среднем за май – август коэффициент корреляции связи стока с температурой составил 0,478 (уровень значимости 10 %).

В высокобонитетном древостое на переходном торфянике устойчивая зависимость стока от температуры отмечается постоянно. Коэффициенты корреляции в мае, июне, июле, августе составляют соответственно 0,512; 0,586; 0,467 и 0,326 (значимы на 5–10 %-м уровне). Различная степень связи на верховом и переходном торфяниках объясняется различиями в состоянии древостоя (класс бонитета) и степени развитости древесного полога (биомасса). Коэффициент корреляции между стоком и массой хвои равен 0,437 и значим на 5 %-м уровне. Чем больше температура воздуха и биомасса древостоя, тем больше транспирационный расход влаги, меньше сток. Следовательно, летом температура воздуха и биомасса древостоя выступают как факторы стабилизирующие и влияющие на расходную часть водного баланса.

Одна из наиболее существенных фиксируемых расходных характеристик водного баланса – сток по осушительным каналам. Он существенно зависит от глубины каналов и расстояния между ними. Х. А. Писарьков [3] показал, что приток воды к каналам и сток по ним прежде всего определяются напором, вычисляемым как разность отметок уровней воды в каналах и глубины грунтовых вод посередине между каналами. Степень связи стока и напора на верховом торфянике при расстояниях между каналами 65, 130 и 205 м характеризуется коэффициентами корреляции 0,775; 0,664 и 0,744. На переходном торфянике коэффициент корреляции 0,757 (уровень значимости 5 %). Влияние напора при изменении уровней грунтовых вод проявляется по-разному. При высоком положении грунтовых вод (10...15 см от поверхности почвы), пока не сформировались кривые депрессии, а имеются только кривые спада уровней грунтовых вод, связи не наблюдается. В таких случаях в начале формирования кривой депрессии вода в каналы поступает быстро и в основном стекает через верхнюю часть откоса, как при внешнем водном питании. При формировании кривых депрессии и понижении грунтовых вод до глубины 15...25 см коэффициент корреляции составляет 0,581. С дальнейшим понижением грунтовых вод, когда кривые депрессии устойчиво сформировались, коэффициент корреляции увеличивается до 0,761 (уровень значимости 1 %).

По мере снижения напора и уменьшения уклона грунтовых вод поступление воды в каналы замедляется. В таких условиях значительная часть воды испаряется с откосов на выходе в каналы и доля стока в расходной части водного баланса уменьшается. Коэффициент корреляции снижается до 0,351.

При понижении грунтовых вод на глубину 55...60 см напор не превышает 35...40 см. Сток по каналам осушительной сети практически прекращается. При наличии напора и уклона приток воды к каналам, согласно закону Дарси, происходит, но при малых напоре и притоке вся вода испаряется с откосов или открытой поверхности воды в каналах (нулевой сток).

Итак, как видно из анализа исследований, сток в лесу формируется под влиянием сложных, часто противоположно направленных процессов. Кроме осадков, температуры и напора следует учитывать глубину грунтовых вод и объем аккумуляции почвы, высоту капиллярного подъема влаги, десукцию влаги корнями деревьев и др. Для этого необходимы дальнейшие стационарные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бабилов Б. В. Режим грунтовых вод на осушенных болотах // Теория и практика лесного болотоведения и гидромелиорации. - Красноярск, 1976. - С. 152 - 163. [2]. Бабилов Б. В. Гидрологический режим осушенных лесных болот, сформировавшихся на тяжелых почвах // Значение болот в биосфере. - М.: Наука, 1980. - С. 81 - 85. [3]. Писарьков Х. А. Модули расчетного и фактического стока из дренажных систем // Материалы по поднятию производительности сельскохозяйственных земель / СевНИИГиМ.- Л., 1939. - Вып. 9. - С. 5 - 35.

Поступила 4 октября 1995 г.

УДК 630*443.3

О. Н. ЕЖОВ, И. И. МИНКЕВИЧ

С.-Петербургская лесотехническая академия

Ежов Олег Николаевич родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Архангельский лесотехнический институт, аспирант С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет 2 печатные работы в области патологии и устойчивости хвойных древостоев.





Минкевич Игорь Иванович родился в 1931 г., окончил в 1954 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, заведующий кафедрой фитопатологии и древесиноведения С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет более 200 печатных работ в области изучения грибных болезней хвойных и лиственных древостоев.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СТВОЛОВОЙ ГНИЛИ СОСНЫ

Рассмотрены закономерности поражения древостоев сосновой губкой в зависимости от их лесоводственно-таксационных показателей.

The peculiarities of stands affection by pine fungus depending on their silviculture-inventory indices are discussed.

Сосновая губка (*Phellinus pini* [Thore et. Fr.] Pil.), вызывающая ядровую пеструю гниль древесины ствола у растущих сосен, встречается повсеместно. Ее вредоносность достаточно высока, поэтому выявление закономерностей распространения гнили имеет большой практический интерес.

В настоящей работе на основании литературных данных рассмотрены особенности и закономерности поражения древостоев сосновой губкой в зависимости от лесоводственных факторов и таксационных показателей. Для сравнения приведены некоторые результаты наших исследований, проведенных в средней подзоне тайги Архангельской области, где были заложены 62 пробные площади и осмотрено более 12 тыс. деревьев.

Наиболее четкая зависимость выявлена между зараженностью и возрастом насаждений. Начало поражения отмечается с 40–50-летнего возраста деревьев [4], а по некоторым данным даже с 25–30-летнего [27]. В целом же поражение сосны моложе 60...70 лет – явление случайное и не имеет широкого распространения [13, 18]. Первые деревья с плодовыми телами нами отмечены в насаждениях 70...80 лет.

На основании данных табл. 1, в которой приведены сведения различных авторов для разных регионов и наши данные, можно определенно утверждать о снижении зараженности при продвижении с юга на север и увеличении процента больных деревьев по мере старения насаждений. В большинстве случаев зараженность древостоев резко увеличивается, начиная с VII класса возраста. Обращает на себя внимание высокий процент сосен с плодовыми телами в IV классе возраста в Амурской области.

Таблица 1

Регион, насаждение	Автор	Зараженность древостоев, % по классам возраста										Средняя скорость увеличения зараженности, % на класс возраста
		III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
Германия	Меллер (цит. по [4])	6,0	8,5	9,5	15,5	28,5	36,0	55,0	-	-	-	7,0
Беловежская пуща	В.К. Захаров [7]	-	-	8,0	9,1	21,9	31,8	-	-	-	-	6,0
	Н.И. Федоров [25]	0,9	3,8	7,6	11,2	17,5	25,7	38,0	49,8	-	-	6,1
»	В.П. Романовский	0	2,1	4,1	5,2	10,5	17,0	21,3	26,9	-	-	3,8
»	и др. [18, 19]											
Амурская область	Н.М. Пашков [17]	2,8	13,7	14,4	13,3	17,3	24,3	10,5	36,8	-	-	4,3
Хреновской бор	С.Ф. Негруцкий [16]	-	2,7	4,1	7,8	11,1	15,1	-	-	-	-	2,5
Архангельская область	О.Н. Ежов, И.И. Минкевич	0	0,3	0,9	1,4	4,8	5,5	6,8	9,4	10,4	-	1,2
Карелия	С.П. Усков [24]	-	1,0	1,6	2,3	3,6	5,7	6,9	8,0	9,1	-	1,0
Татарстан	З.М. Кандалинская [10]	0,4	0,8	1,7	3,0	4,8	5,0	9,4	9,5	9,6	9,8	0,9

Сложнее зависимость между зараженностью древостоев и их полнотой. Есть мнения, что медленная очищаемость ствола от сучьев в низкополнотных насаждениях вызывает инфицирование сосны губкой [6, 22, 24]. Но есть сведения [2] и об увеличении числа больных деревьев с возрастанием полноты. При полноте 0,5 зарегистрировано 9,5 %, при 0,6 – 13,7 %, 0,7 – 16,0 % зараженных сосен, что связано с повышенной влажностью воздуха в высокополнотных древостоях. Прямого доказательства этой концепции автор не приводит. И, наконец, ряд исследователей [19, 26] отрицают наличие связи между рассмотренными показателями. Очевидно, необходимо учитывать и другие факторы, оказывающие более существенное влияние на распространение гнили.

Влияние состава насаждения на поражение деревьев сосновой губкой рядом авторов оценивается однозначно. Все сходятся в том, что чистые древостои сосны страдают сильнее, чем смешанные. Примесь лиственных пород и ели снижает заражаемость, так как ухудшаются условия для инфицирования [5, 7, 28].

Влияние полноты и состава на встречаемость сосновой губки в сосняках средней подзоны тайги нами не доказано (показатель силы влияния 4,8 и 28,5 % соответственно, но влияние недостоверно).

Не отмечена четкая зависимость пораженности древостоев от бонитета. В Приангарье этот показатель выше у насаждений I – III классов бонитета [15]. В Белоруссии от гриба меньше всего страдают леса II класса бонитета, V – IX классов возраста [18]. Отмечена также более высокая скорость распространения болезни в насаждениях II – III классов бонитета.

О пораженности древостоев сосновой губкой в разных типах леса существуют противоположные мнения. По материалам одних авторов, не наблюдается строгой связи пораженности с типами леса и условиями произрастания [7, 16, 21]. Другие авторы полагают, что высокопродуктивные насаждения на свежих и влажных почвах заражены сильнее произрастающих на песчаных почвах [8, 20]. Данные о распространении сосновой губки в разных типах леса по регионам представлены в табл. 2.

Как видим, отмеченная закономерность подтверждается цифрами, хотя и не очень четко. Однако в абсолютных показателях данные несопоставимы, так как не указана возрастная структура насаждений.

Поражаемость по типам леса сосняков VIII класса возраста в наших условиях составляет для черничников – 5,5, брусничников – 4,4, сфагновых – 4,2 %.

Антропогенное воздействие на древостои, прежде всего рекреационная нагрузка, существенно влияют на распространение сосновой губки. Часто посещаемые участки на о. Валаам заражены в 2–3 раза больше [11]. Почти на 13 % выше зараженность сосняков, расположенных около населенных пунктов, лесоучастков и лесосек [10].

Таблица 2

Регион	Автор	Тип леса	Процент пораженных деревьев
Европейский Север России	В.И. Левин [12]	Сосняк:	
		сфагновый	12,0
		кисличный	15,0
		черничный	3,0
		брусничный	4,0
		мохово-лишайниковый	8,0
лишайниковый	3,0		
Архангельская, Вологодская области	И.С. Мелехов [14] и др.	сфагновый	> 20,0
		черничный	10,0
		долгомошный	20,0
Карелия	С.П. Усков [24]	сфагновый	3,0
		долгомошный	3,0
		кисличный	6,0
		черничный	6,9
		брусничный	9,0
		беломошник	5,2
	Каменистый бор	4,6	
	А.А. Иванчиков [9]	Сосняк:	
		черничный	4,7
		брусничный	6,8
лишайниковый		7,3	

На 50...60 % сильнее поражены леса Карелии, расстроенные бессистемными выборочными рубками [28]. На распространение сосновой губки влияют пожары. В возрасте 180 лет в насаждениях, пройденных пожарами, больных деревьев больше на 8,6 %, в 200 лет – на 10,2 % [1]. Сильно заражаются грибом и древостои, подвергшиеся подсочке [13].

В рекреационных сосняках района наших исследований деревья с плодовыми телами сосновой губки встречаются чаще в насаждениях более высокой стадии дигрессии (I стадия – 7,2, II – 7,7, III – 19,4, IV – 20,0 %).

О связи характеристик самого дерева с поражением его сосновой губкой можно судить по таким показателям, как классы развития по Крафту (табл. 3).

В целом чаще всего от гриба страдают деревья II и III классов развития. Этот показатель резко снижается у деревьев IV (за исключением ленточного бора) и V классов. Практически этой же точки зрения придерживаются и другие авторы [19], которые установили, что большие деревья в прошлом обладали высокой энергией роста, у них более широкий годичный слой и рыхлая древесина с пониженным содержанием смолы. По данным А. М. Жукова [6], степень пораженности сосен в

Таблица 3

Насаждение	Автор	Распространение сосновой губки, % по классам развития деревьев				
		I	II	III	IV	V
Беловежская пуца	В.К. Захаров [7]	35,0	34,0	25,0	4,0	2,0
	Н.И. Федоров [25]	20,6	46,2	23,8	6,6	3,1
Бузулукский бор: сложный мшистый	С.И. Ванин [3]	10,0	24,0	54,0	12,0	-
		14,0	28,0	36,0	18,0	4,0
Барнаулский ленточный бор	Б.П. Чураков [26]	0,3	2,5	5,0	5,8	3,3

зависимости от класса развития связана с возрастом: в молодых и средневозрастных насаждениях стволовая гниль чаще встречается у ослабленных, отставших в росте экземпляров.

Сказанное позволяет предположить, что чаще от сосновой губки страдают деревья более высоких ступеней толщины, что соотносится с данными ряда авторов [3, 5, 27]. Имеется и противоположное мнение [23], но цифровыми данными оно не подтверждено.

По нашим данным, в средней подзоне тайги особенно сильно поражаются деревья в крайних ступенях толщины. Средний же диаметр всего древостоя является средним и для пораженной его части.

Таким образом, лесоводственно-таксационные показатели древостоев с определенной вероятностью могут указывать на их зараженность сосновой губкой. Конкретные цифровые показатели распространения гриба в различных насаждениях должны учитываться в пределах регионов в зависимости от условий роста и антропогенного воздействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Алексеев С. В., Молчанов А. А. Выборочные рубки в лесах Севера. - М.: АН СССР, 1954. - 148 с. [2]. Братусь В. Н. Влажность воздуха в насаждениях и распространение сосновой губки // Лесоводство и агролесомелиорация. - Киев: Урожай, 1969. - Вып. 17. - С. 76 - 81. [3]. Ванин С. И. Главнейшие грибные болезни Бузулукского бора Самарской губернии // Материалы по микологии и фитопатологии. - 1929. - Вып. 1. - С. 238 - 255. [4]. Ванин С. И. Лесная фитопатология. - М.; Л.: Гослесбумиздат, 1955. - 416 с. [5]. Дорогин Г. Н. Отчет о командировке Г. Н. Дорогина в Беловежскую пуцу осенью 1910 г. // Ежегодник сведений о болезнях и повреждениях культурных растений. - 1912. - № 6. - С. 425 - 439. [6]. Жуков А. М. Грибные болезни лесов Верхнего Приобья. - Новосибирск: Наука, 1978. - 247 с. [7]. Захаров В. К. Сосновая губка (*Trametes pini*) в лесах Беловежской пуцы // Сб. науч. тр. Белорус. ЛТИ. - 1948. - Вып. 7. - С. 38 - 65. [8]. Зубачевский В. *Trametes pini* и *Peridermium pini* (сосновая губка и пузырчатая ржавчина) // Листок для борьбы с болезнями и повреждениями культурных дикорастущих полезных растений. - 1902. - № 11. - С. 84 - 87. [9]. Иванчиков А. А. Качественная характеристика сосновых древостоев // Сосновые леса Карелии и повышение их продуктивности. - Петрозаводск, 1974. - С. 72 - 83. [10]. Кан-

далинская З.М. Исследования зараженности Раифского бора грибом *Trametes pini* // Изв. Казанск. ин-та сельск. хоз-ва и лесоводства. - 1928. - Ч. 1, лесная. - С. 17 - 18. [11]. Крутов В.И., Кивиниеми С.Н., Тимофеев А.Ф. К лесопатологической характеристике рекреационных насаждений о. Валаам // Природные комплексы Валаама и воздействие на них рекреации. - Петрозаводск: АН СССР, 1983. - С. 93 - 100. [12]. Левин В.И. Сосняки Европейского Севера. - М.: Лесн. пром-сть, 1966. - 152 с. [13]. Матвеев-Мотин А.С., Алексеев И.А. Скрытые пороки древесины и методы их распознавания. - М.: Гослесбумиздат, 1963. - 208 с. [14]. Мелехов И.С., Чертовской В.Г., Моисеев Н.А. Леса Архангельской и Вологодской областей // Леса СССР. Т. 1. - М.: Наука, 1966. - С. 78 - 156. [15]. Мертвищев Л.В. Встречаемость сосновой губки в сосняках Приангарья // Лесохозяйств. информ. - 1979. - № 1. - С. 19 - 20. [16]. Негруцкий С.Ф. Болезни сосны и борьба с ними в Хреновском бору: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. - Воронеж, 1955. - 21 с. [17]. Пашков Н.М. Основные грибные болезни сосны и лиственницы в лесах Амурской области // Итоги изучения лесов Дальнего Востока. - Владивосток, 1967. - С. 274 - 276. [18]. Романовский В.П., Кочановский С.Б., Михалевич П.К. Лесопатологическое состояние древостоев Беловежской пуши // Беловежская пуша. - Минск: Ураджай, 1971. - Вып. 4. - С. 9 - 38. [19]. Романовский В.П., Кочановский С.Б., Михалевич П.К. Влияние сосновой губки на рост сосны в Беловежской пуше // Беловежская пуша. - Минск: Ураджай, 1971. - Вып. 5. - С. 60 - 74. [20]. Синнадский Ю.В. Сосновая губка и зараженность ею насаждений Бузулукского бора // Лесн. хоз-во. - 1953. - № 12. - С. 60 - 62. [21]. Смирнова В.К. Зараженность сосняков сосновой губкой (*Phellinus pini*) в различных типах леса (боры-зеленомошники и боры густотравные) и влияние ее на выход деловой древесины: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. - Свердловск, 1969. - 25 с. [22]. Татаринцев А.И. Особенности распространения и развития стволовой гнили сосны (возбудитель *Phellinus pini* [Thore et. Fr.] Pil.) в лесах Красноярского Приангарья и меры ограничения вредоносности болезни: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. - СПб., 1994. - 23 с. [23]. Товстолес Д. Опыт изучения систем лесного хозяйства. - М.; Л.: Новая деревня, 1929. - 133 с. [24]. Усков С.П. Фауна еловых и сосновых древостоев различных типов леса в Карельской АССР // Тр. КарФ АН СССР. - Петрозаводск, 1959. - Вып. 19. - С. 181 - 205. [25]. Федоров Н.И. К вопросу о зараженности насаждений Беловежской пуши сосновой губкой // Лесн. журн. - 1963. - № 5. - С. 45 - 47. - (Изв. высш. учеб. заведений). [26]. Чураков Б.П. Грибы и грибные болезни сосны обыкновенной в ленточных борах Алтайского края. - Иркутск: Изд-во Иркутск. ун-та, 1983. - 152 с. [27]. Шварцман С.Р. Грибные болезни древесных пород Казахстана и меры борьбы с ними. - Алма-Ата: АН КазССР, 1950. - 112 с. [28]. Шубин В.И., Крутов В.И. Грибы Карелии и Мурманской области. - Л.: Наука, 1979. - 107 с.

Поступила 5 мая 1996 г.

УДК 630*221.6

А. Д. ЛОЗОВОЙ

Воронежская государственная лесотехническая академия



Лозовой Андрей Данилович родился в 1938 г., окончил в 1965 г. Воронежский лесотехнический институт, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, заведующий кафедрой лесной таксации и лесоустройства Воронежской государственной лесотехнической академии. Имеет более 120 печатных работ по проблемам разработки нормативной базы многопродуктового леса, теории и практики создания систем «непрерывный лес».

РУБКИ НЕПРЕРЫВНОГО ФОРМИРОВАНИЯ КАК ОСНОВА ЭФФЕКТИВНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ «НЕПРЕРЫВНЫЙ ЛЕС» В ЛЕНТОЧНЫХ БОРАХ АЛТАЯ

Разработана нормативная основа для проектирования рубок непрерывного формирования в условиях ленточных боров Алтая. Предложены три варианта рубок и нормативы их интенсивности в зависимости от типа насаждений.

The standard basis for projecting felling of constant formation type in belting forests of Altai has been elaborated. Three felling types are suggested as well as the norms of their efficiency depending on the stand type.

Теория и практика русского лесоводства знают много способов рубки и формирования насаждений. Каждый из них отображал возможности своего времени, а также уровень развития лесоводственной и экономической науки. Однако на всех этапах развития отечественного лесоводства главным оставался вопрос об эффективности последующего лесовосстановления. Эта проблема актуальна и сегодня, особенно для лесов I группы с экстремальными климатическими условиями, где формально главное пользование запрещено. Но это еще не обеспечивает благополучного исхода лесовосстановительного процесса. Только там, где найдено эффективное сочетание охранных мер, приемов рационального хозяйствования, возможно формирование сбалансированной, устойчивой лесной экосистемы. Примером такой модели могут служить ленточные боры Алтая.

Этот объект известен не только отечественным, но и зарубежным лесоведам. Даже по самым строгим оценкам на сегодняшний

день – это один из эталонов совместной работы природы и человека по созданию высокоэффективных лесных экосистем. Площадь ленточных боров, как и 100 лет назад, немного более 1,1 млн га [1], но самое главное достижение последних 60 лет – это увеличение покрытой лесом площади от 395 до 844 тыс. га, т. е. в 2 с лишним раза. Успех получен за счет ориентации на естественное лесовосстановление. Благодаря научному поиску лесоводов края [5] здесь сформированы, в зависимости от лесорастительных условий, сложные по строению сосновые насаждения.

История проведения рубок в ленточных борах достаточно богата. Однако до 30-х гг. текущего столетия применялась в основном сплошно-лесосечная форма хозяйства. В дальнейшем благодаря усилиям таких известных лесоводов края, как Л. Н. Грибанов [2], А. И. Дорофеев [3], Л. В. Крившенко [6], Л. С. Садовничий [8], удалось изменить отношение к этому вопросу, а главное перейти на выборочную форму хозяйства. К сожалению, не были разработаны конкретные модели ведения лесного хозяйства с учетом как лесорастительных условий, так и типов насаждений.

В начале 60-х гг. сотрудниками кафедры лесной таксации и лесоустройства Воронежского лесотехнического института были заложены специальные опыты, главная цель которых – разработать такую систему мероприятий, которая обеспечивала бы постоянство, непрерывность и неистощительность лесопользования. В результате многолетних поисков был научно обоснован и прошел производственную проверку новый вид рубок – рубки непрерывного формирования (РНФ) [4, 7, 9]. Эти рубки в сосновых насаждениях представляют собой комплекс лесоводственно необходимых мероприятий, одновременно проводимых с целью создать устойчивую непрерывно обновляющуюся высокопродуктивную систему «непрерывный лес». Такая модель позволяет объединить в единый процесс естественное воспроизводство леса, его формирование и эксплуатацию. В зависимости от возрастной структуры и пространственного строения рекомендованы три типа РНФ.

РНФ-1 проектируются в разновозрастных и условно разновозрастных чистых и смешанных по составу сосняках без спелого поколения. Основная цель – обеспечить перевод таких насаждений в сложную систему через создание благоприятных условий для подпологового возобновления главной породы при сохранении устойчивости и защитных функций.

РНФ-2 применимы в сложных по форме насаждениях без участия поколения, достигшего возраста защитной спелости. Основная цель – совершенствование горизонтальной и вертикальной структуры формируемых насаждений через достижение оптимального соотношения их элементов путем создания благоприятных условий для обильного плодоношения и сохранения подроста.

РНФ-3 – наиболее трудоемкий вариант, рекомендуемый для простых и сложных насаждений, имеющих спелое поколение. Основная

Таблица 1

Поколение	Возраст древостоя, лет, в лесорастительных районах		Диаметр, см	Высота, м
	Восточно-Кулундин- ском и Приобском	Западно- Кулундинском		
1	≥ 101	≥ 121	≥ 20	≥ 15
2	81...100	101...120	16...40	10...24
3	41...80	41...100	8...20	6...12
4	≤ 40	≤ 40	4...10	4...10

цель – завершение создания и обеспечение эффективного функционирования сложной системы в непрерывном цикле.

Безусловно, проектирование каждого из видов РНФ требует, в первую очередь, создания нормативов для выделения поколений, составляющих насаждения. Анализ материалов пробных площадей со сплошной рубкой позволил установить такие нормативы для четырех выделенных поколений (табл. 1).

Как ранее было отмечено, рубки непрерывного формирования практически объединяют и заменяют такие лесоводственные мероприятия, как выборка единичных деревьев, рубки ухода, санитарные, добровольно-выборочные или сплошно-лесосечные. При таком варианте безусловным требованием при определении интенсивности выборки должно быть наличие и состояние подпологового возобновления главной породы. Многолетние наблюдения за опытными объектами дали возможность установить, что эффективность процесса естественного возобновления главной породы зависит в первую очередь от условий произрастания. В табл. 2 представлены научно обоснованные нормативы необходимого для формирования древостоя количества перспективного молодняка сосны под пологом.

Указанные нормативы являются критерием для назначения одного из видов рубок. Однако интенсивность изреживания древесного полога насаждений, особенно сложных, зависит не только от количества подростка, но и от типа вертикального строения древесного полога, полноты, состава, состояния.

Таблица 2

Условия произрастания	Количество перспективного подростка, тыс. шт., при H , м		
	≤ 2,5	2,6...5,0	> 5,1
Сухие и очень сухие	$\frac{8...10}{12...15}$	$\frac{3...5}{7...10}$	$\frac{\geq 2}{\geq 3}$
	$\frac{5...7}{8...10}$	$\frac{2...3}{4...6}$	$\frac{\geq 1}{\geq 2}$

Примечание. В числителе данные для одновозрастных насаждений, в знаменателе – для разновозрастных.

Таблица 3

Полнота кризпоколения	Вариант	Поколение	Полнота	Интенсивность выборки, % от запаса поколения			
				1	2	3	4
Критическая	1	1	≤ 0,2	50...100	10...15	15...20	10
		2 - 3	0,6...0,8				
	2	4	≤ 0,2	40...60	5...10	10...15	15...20
		1	≤ 0,2				
Низкая	1	2 - 3	0,3...0,5	30...40	10	15...20	10
		4	≤ 0,4				
	2	1	0,3...0,5	20...30	5	10	15...20
		2 - 3	0,2...0,3				
Средняя	1	4	≤ 0,5	20	5...10	10...15	5...10
		1	0,5...0,7				
Высокая	1	2 - 3	0,3...0,5	30	5	5	5...10
		4	≤ 0,2				
	2	1	0,8...0,9	30	5	5	5...10
		2 - 3	< 0,2				
3	4	≤ 0,2	30	5	5	5...10	
	1	0,8...0,9					

Таблица 4

Суммарная полнота I-го яруса и подроста	Процент выборки при полноте I-го яруса							
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
0,6	-	-	10	10	-	-	-	-
0,7	-	-	15	15	15	-	-	-
0,8	100	30	25	25	20	20	-	-
0,9	100	40	30	30	25	25	20	-
1,0	100	50	40	35	25	25	20	20
1,1	100	100	40	40	30	25	25	20
1,2	100	100	50	40	30	30	25	25
1,3	100	100	50	50	40	30	30	25
1,4	100	100	50	50	40	35	30	30
≥ 1,5	100	100	50	50	50	40	35	30

Во всех насаждениях, не имеющих спелого поколения, РНФ назначают при суммарной полноте 0,8 и более; в насаждениях, имеющих спелую часть, – с учетом типа древостоя и состояния подроста. В табл. 3 приведены нормативы интенсивности РНФ-3, полученные с учетом полноты спелого поколения (кризпоколения).

Несмотря на то, что применение указанных критериев на практике не вызывает затруднений, возникают ситуации, когда вопрос об интенсивности РНФ-3, особенно в разновозрастных спелых древостоях, проще решить на основе суммарной полноты основного полога и подроста. Эти нормативы представлены в табл. 4.

Таблица 5

Условия произрастания	Состав древостоя	Минимальная полнота (числитель) и интенсивность выборки, % от запаса (знаменатель) по поколениям		
		2	3	4
Сухие и очень сухие	Чистые	0,8	0,8	0,9
		10...15	15...20	20...25
Свежие и влажные	Смешанные	0,7	0,8	0,8
		15...20	20...25	25...40
	Чистые	0,8	0,8	0,9
		10...15	20...25	20...30
Смешанные	0,8	0,8	0,4	
	20...25	25...30	35...40	

При определении суммарной полноты учитывается условная полнота подроста из расчета 0,05 за 1 тыс. шт. мелкого (до 0,5 м), 0,07 – среднего (0,6...1,5 м) и 0,1 – крупного (1,6...4,0 м).

Несколько иной подход следует рекомендовать при определении интенсивности рубок в насаждениях, не имеющих спелого поколения, но сложных по форме (РНФ-1 и РНФ-2). Теоретическое обоснование и производственная проверка показали, что интенсивность в такого рода объектах необходимо тесно увязывать с условиями произрастания и полнотой. В табл. 5 приведены показатели с учетом этих факторов, а также возраста и состава древостоя.

Другим немаловажным нормативом при создании системы «непрерывный лес» в ленточных борах Алтая следует считать период повторяемости рубок. Обобщение результатов почти 60-летних наблюдений за многочисленными объектами показало, что оптимальным является период 20 лет. В отдельных случаях, когда ход естественного возобновления не удовлетворяет требованиям, целесообразно устанавливать период повторяемости в 10 лет.

Результаты многолетних исследований и производственных проверок позволяют лесоведам Алтая надеяться, что этим путем можно создать стабильную лесную экосистему целого региона. При этом лесное хозяйство при проведении каждого приема рубок будет получать только товарной продукции 40...80 м³ с 1 га. Но самое главное, система «непрерывный лес» сохранит защитные функции насаждений и резко сократит затраты на искусственное воспроизводство леса, которое, как показали наши исследования [5], в этом регионе малозффективно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бугаев В.А., Косарев Н.Г. Лесное хозяйство ленточных боров Алтайского края. - Барнаул: Алтайск. кн. изд-во, 1988. - 312 с. [2]. Грибанов Л.Н. Степные боры Алтайского края и Казахстана. - М.; Л.: Гослес-

бумиздат, 1960. - 156 с. [3]. Дорофеев А.И. О комплексном проведении промежуточных рубок в ленточных борах Алтая // Лесн. хоз-во. - 1956. - № 9. - С. 71 - 74. [4]. Ишутин Я.Н., Лозовой А.Д., Косарев Н.Г. Боры Алтая: проблемы и пути их решения // Сосновые леса России в системе многоцелевого лесопользования. - Воронеж, 1993. - Т 1. - С. 8 - 10. [5]. Косарев Н.Г., Лозовой А.Д. Искусственное воспроизводство сосны в боровых условиях Алтая // Там же. - Т 2. - С. 61 - 64. [6]. Кукис С.И., Крившенко Л.В. Основные положения по закладке и выращиванию комплекса защитных лесных и зеленых насаждений в Алтайском крае. - Барнаул: Алтайск. кн. изд-во, 1996. - 96 с. [7]. Лозовой А.Д. Основные принципы формирования системы «непрерывный лес» в условиях ленточных боров Алтая // Сосновые леса России в системе многоцелевого лесопользования. - Воронеж, 1993. - Т 1. - С. 10 - 12. [8]. Садовничий Л.С. Рубки ухода в ленточных борах Алтайского края // Тр. по лесн. хоз-ву. - Новосибирск, 1955. - Вып. 2. [9]. Шершнев В.И., Лозовой А.Д. Лесопользование в борах Алтая // Сосновые леса России в системе многоцелевого лесопользования. - Воронеж, 1993. - Т 2. - С. 46 - 47.

Поступила 17 ноября 1994 г.

ЛЕСОЭКСПЛУАТАЦИЯ

УДК 629.114.4.001.2

С. И. МОРОЗОВ

Архангельский государственный технический университет



Морозов Станислав Иванович родился в 1929 г., окончил в 1952 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической механики Архангельского государственного технического университета, член-корреспондент РИА, заслуженный деятель науки и техники РФ. Имеет около 150 печатных работ в области изучения устойчивости температурно-напряженного рельсового пути, закрепления его от угона рельсов, удара тел, применения ЭВМ при решении задач механики.

О ПРОЦЕССЕ СОУДАРЕНИЯ АВТОМОБИЛЕЙ

Приведена методика исследования соударения двух автомобилей при фронтальном попутном ударе. Даны расчетные зависимости плоско-параллельного удара двух тел. Рассмотрен пример для частного случая соударения автомобилей, проанализированы результаты расчета.

Investigation methods of two automobiles collision at the frontal accompanying impact are given. Calculated dependences of flat-parallel impact of two bodies are put forward. The example for particular case of automobiles collision is considered, design results are examined.

Удар двух тел представляет собой особый случай их взаимодействия, при котором за сравнительно малый промежуток времени ударные силы достигают больших значений, а скорости тел и импульсы ударных сил изменяются на конечную величину.

Соударение автомобилей имеет место на автомобильных дорогах различного назначения, в том числе и лесовозных. Изучение такого взаимодействия представляет большой теоретический и практический интерес, так как позволяет сделать правильный вывод о его последствиях.

В общем случае задача о соударении автомобилей состоит из двух частей. В первой из них рассматривают собственно момент удара. С помощью формул классической теории удара [1] здесь находят линейные и угловые скорости тел после удара, а также импульсы ударных

сил. Во второй части с помощью теорем и уравнений механики [2] рассматривают движение тел после удара.

Решение этих задач довольно трудоемко, поэтому в данной работе ограничимся изучением только первой части. Будем полагать, что движение автомобилей является плоско-параллельным, т. е. отрывом колес от поверхности дороги пренебрегаем. Рассматриваем только плоско-параллельное перемещение автомобилей в горизонтальной плоскости.

Основная цель нашего исследования состоит в обосновании условий применения расчетных зависимостей теории плоско-параллельного удара двух тел в случае соударения автомобилей.

На практике имеют место два основных случая удара автомобилей: фронтальный (рис. 1, *a*) и боковой (рис. 1, *b*). В каждом из них есть множество дополнительных вариантов.

На конечный результат соударения влияют: взаимное расположение автомобилей перед ударом; их габаритные размеры; массы и распределение масс по осям; положение центров масс; моменты инерции автомобилей относительно вертикальных осей, проходящих через их центры масс (точки C_1 и C_2); направление движения автомобилей перед ударом (встречное или попутное); их линейные и угловые начальные скорости; положение точки удара; состояние поверхности тел в точке удара и т. д.

Ограничимся ниже случаем фронтального попутного удара (рис. 1, *a*). При записи расчетных зависимостей используем следующие обозначения:

m_1, m_2 – массы соударяющихся автомобилей;

I_1, I_2 – моменты инерции автомобилей относительно вертикальных осей, проходящих через центры масс;

u_1, u_2 – скорости центров масс до удара;

ω_{10}, ω_{20} – угловые скорости вращения автомобилей до удара (например при их столкновении на повороте);

ω_1, ω_2 – то же после удара;

S_τ, S_n – составляющие импульсов ударных сил, направленные по осям τ и n . По закону равенства действия и противодействия для двух соударяющихся тел эти импульсы равны, лежат на одной прямой и направлены в противоположные стороны, т. е. $S_{1\tau} = S_{2\tau} = S_\tau$; $S_{1n} = S_{2n} = S_n$.

На рис. 1, *a* показаны:

α – угол между осями автомобилей перед ударом;

τ, n – оси координат с началом в точке соударения E . Оси n лежат на главной нормали к поверхности тел (на линии удара) и направлены от точки E внутрь тел. Оси τ лежат на общей касательной к поверхности тел в точке соударения и образуют с осями n правосторонние системы координат;

h, p – координаты точек C_1 и C_2 в соответствующих системах координат.

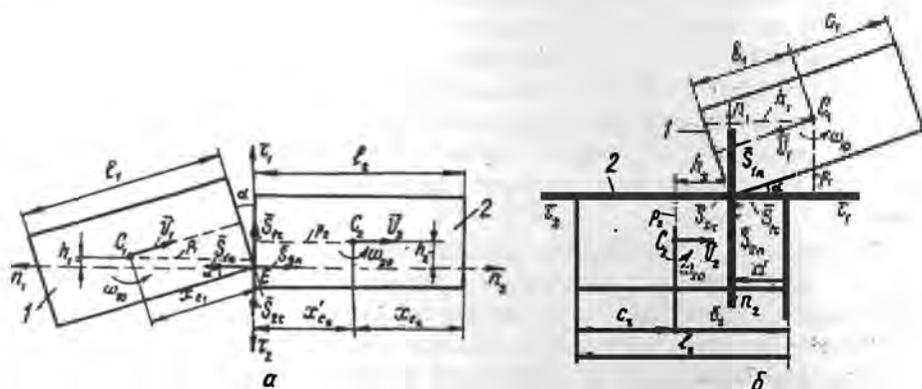


Рис. 1. Схемы соударения автомобилей: а – фронтальный; б – боковой удар

Основные кинематические зависимости соударения двух тел при их плоско-параллельном движении приведены в работе [1]:

$$\begin{aligned} \bar{u}_1 \bar{n}_1 &= \bar{v}_1 \bar{n}_1 + \frac{S_n}{m_1}; & \bar{u}_1 \bar{\tau}_1 &= \bar{v}_1 \bar{\tau}_1 + \frac{S_\tau}{m_1}; \\ \bar{u}_2 \bar{n}_2 &= \bar{v}_2 \bar{n}_2 + \frac{S_n}{m_2}; & \bar{u}_2 \bar{\tau}_2 &= \bar{v}_2 \bar{\tau}_2 + \frac{S_\tau}{m_2}; \\ \omega_1 &= \omega_{10} + \frac{S_n h_1}{I_1} + \frac{S_\tau p_1}{I_1}; & \omega_2 &= \omega_{20} + \frac{S_n h_2}{I_2} + \frac{S_\tau p_2}{I_2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\bar{n}_1, \bar{\tau}_1, \bar{n}_2, \bar{\tau}_2$ – орты осей координат;

$\bar{v}_1 \bar{n}_1, \bar{v}_2 \bar{n}_2, \bar{v}_1 \bar{\tau}_1, \bar{v}_2 \bar{\tau}_2$ – проекции скоростей центров масс до удара на оси n и τ ;

$\bar{u}_1 \bar{n}_1, \bar{u}_2 \bar{n}_2, \bar{u}_1 \bar{\tau}_1, \bar{u}_2 \bar{\tau}_2$ – то же после удара.

При записи двух последних уравнений системы (1) используют обычное правило знаков для правосторонней системы координат: плюс – при вращении против часовой стрелки, минус – по часовой стрелке.

Значение координат h_1, p_1, h_2, p_2 в случае фронтального удара находим по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} h_1 &= b_1 \cos \alpha - x_1 \sin \alpha; \\ p_1 &= x_1 \cos \alpha - b_1 \sin \alpha; \end{aligned}$$

h_2 – задается в зависимости от положения точки E (на торцовом сечении ударяемого автомобиля);

$p_2 = l_2 - x_2$ (при встречном ударе $p_2 = x_2$),

где x_1, x_2 – расстояние по осям автомобилей от их центров масс до передних торцовых сечений;

l_2 – габаритная длина второго автомобиля;

$2b_1$ – габаритная ширина первого автомобиля.

Выражения для вычисления импульсов ударных сил зависят от состояния поверхностей автомобилей в точке соударения. Здесь возможны три случая: поверхности тел гладкие (т. е. трением в точке E пренебрегаем); поверхности тел шероховатые, и в момент удара происходит их проскальзывание; поверхности тел шероховатые, и в момент удара проскальзывания нет.

Расчетные зависимости для вычисления импульсов ударных сил в каждом из этих случаев приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состояние поверхностей и наличие проскальзывания	Расчетные выражения для определения	
	S_τ	S_n
Гладкие, проскальзывание есть	0	$-\frac{(1+\varepsilon)A_1}{G}$
Шероховатые, проскальзывание есть	$S_n f_d$	$-\frac{(1+\varepsilon)A_1}{G + Hf_d}$
Шероховатые, проскальзывания нет	$\frac{(1+\varepsilon)H A_1 - GA_2}{B}$	$\frac{HA_2 - (1+\varepsilon)G_1 A_1}{B}$

В формулах табл. 1 использованы следующие вспомогательные величины:

$$G = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{h_1^2}{I_1} + \frac{h_2^2}{I_2}; \quad G_1 = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{p_1^2}{I_1} + \frac{p_2^2}{I_2};$$

$$H = \frac{p_1 h_1}{I_1} + \frac{p_2 h_2}{I_2}; \quad B = G G_1 - H^2; \quad (2)$$

$$A_1 = \bar{v}_1 \bar{n}_1 + \bar{v}_2 \bar{n}_2 + \omega_{10} h_1 + \omega_{20} h_2;$$

$$A_2 = \bar{v}_1 \bar{\tau}_1 + \bar{v}_2 \bar{\tau}_2 + \omega_{10} p_1 + \omega_{20} h_2;$$

f_d – динамический коэффициент трения;

ε – коэффициент восстановления.

Коэффициент ε характеризует степень восстановления недеформированного состояния поверхности тел после удара. При неупругом ударе $\varepsilon = 0$, при упругом $\varepsilon = 1$, при частично упругом $0 < \varepsilon < 1$.

Значения ε для отдельных частных случаев соударения массивных тел приведены в работе [1]. В частности, при соударении тел с металлическими (стальными) поверхностями имеем

$$\varepsilon = 0,962 - 0,1227v_n + 0,0107 v_n^2, \quad (3)$$

где v_n – относительная скорость соударения тел. При попутном ударе

$$v_n = v_{1n} - v_{2n}; \quad \text{при встречном } v_n = v_{1n} + v_{2n}.$$

В большинстве случаев соударений происходит деформация кузовов, переднего и заднего буферных устройств и других элементов

конструкции. При приближенном решении можно принять $\epsilon = 0$. Уточненное значение ϵ вычисляют по формуле (3). Фактическое значение коэффициента восстановления может быть найдено только экспериментально.

Система уравнений (1) – (3) позволяет в принципе изучить основные закономерности процесса соударения автомобилей. Методику определения расчетных значений поясним на частном примере.

Рассмотрим фронтальный удар двух тел (по схеме на рис. 1, а). Примем: $v_1 = 36$ км/ч (10 м/с), $v_2 = 18$ км/ч (5 м/с), $\alpha = 30^\circ$. До удара вращения отсутствует, т. е. $\omega_{10} = 0$ и $\omega_{20} = 0$. Массы автомобилей: ударяющего (тело 1) – $m_1 = 1445$ кг, ударяемого (тело 2) – $m_2 = 1045$ кг. Их моменты инерции относительно вертикальных осей, проходящих через центры масс (точки C_1 и C_2): $I_1 = 2407$ кг·м², $I_2 = 1529$ кг·м². Оба автомобиля имеют одинаковую конструкцию. Их габаритные размеры (рис. 2) также одинаковы: $l_1 = l_2 = 4,073$ м, $B_1 = B_2 = 1,6$ м, $a = 0,6$ м, $d = 2,424$ м, $c = 1,046$ м, но массы различны. Расстояние от центров масс до плоскостей соударения: $x_1 = 1,913$ м, $x_2 = 2,347$ м. Наконец, распределение масс по осям: $m_{11} = 662$ кг, $m_{12} = 783$ кг, $m_{21} = 560$ кг, $m_{22} = 486$ кг (первая цифра индекса – номер автомобиля, вторая – номер оси).

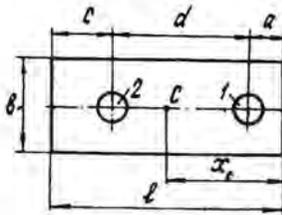


Рис. 2. Габаритная схема автомобилей:
1 – передний; 2 – задний мост

Используя исходные данные и расчетные зависимости, находим: относительную скорость соударения

$$v_n = \bar{v}_1 \bar{n}_1 + \bar{v}_2 \bar{n}_2 = -10 \cos 30^\circ + 5 = -3,660 \text{ м/с};$$

коэффициент восстановления

$$\epsilon = 0,962 - 0,1227 \cdot 3,660 + 0,0107 \cdot 3,660^2 = 0,656;$$

координаты точек C_1 и C_2 :

$$h_1 = -0,26368 \text{ м}; p_1 = 2,0567 \text{ м}; h_2 = -0,4 \text{ м}; p_2 = 2,347 \text{ м};$$

вспомогательные коэффициенты:

$$G = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{h_1^2}{I_1} + \frac{h_2^2}{I_2} = \frac{1}{1445} + \frac{1}{1046} + \frac{0,26368^2}{2407} + \frac{0,4^2}{1529} = 1,7886 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1};$$

$$G_1 = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{p_1^2}{I_1} + \frac{p_2^2}{I_2} = \frac{1}{1445} + \frac{1}{1046} + \frac{2,0567^2}{2407} + \frac{2,347^2}{1529} = 7,0053 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1};$$

$$H = \frac{h_1 p_1}{I_1} + \frac{h_2 p_2}{I_2} = \frac{-0,23668 \cdot 2,0567}{2407} + \frac{-0,4 \cdot 2,347}{1529} = -8,393 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с};$$

$$B = G G_1 - H^2 = 1,7886 \cdot 10^{-3} \cdot 7,0053 \cdot 10^{-3} - 8,393^2 \cdot 10^{-8} = 1,175 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^2;$$

$$A_1 = \bar{v}_1 \bar{n}_1 + \bar{v}_2 \bar{n}_2 + h_1 \omega_{10} + h_2 \omega_{20} = -v_1 \cos 30^\circ + v_2 = -3,660 \text{ м/с};$$

$$A_2 = \bar{v}_1 \bar{\tau}_1 + \bar{v}_2 \bar{\tau}_2 + p_1 \omega_{10} + p_2 \omega_{20} = -v_1 \sin 30^\circ = 5 \text{ м/с}.$$

Импульсы ударных сил вычислим для двух случаев удара: с проскальзыванием и без проскальзывания. Для первого случая значения S_n и S_τ находим по формулам

$$S_n = -\frac{(1+\varepsilon)A_1}{G+Hf}; \quad S_\tau = S_n f.$$

Результаты расчетов при различных значениях коэффициента трения f_d и $\alpha = 30^\circ$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

f_d	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$S_n, \text{ Н} \cdot \text{с}$	3582	3759	3953	4169	4410	4680	4985
$S_\tau, \text{ Н} \cdot \text{с}$	0	-376	-791	-1251	-1768	-23400	-2991

Знак минус для S_τ означает, что этот импульс направлен в сторону, обратную оси τ_1 (первое тело) и оси τ_2 (второе тело). Отметим также, что с увеличением f_d значения как S_n , так и S_τ возрастают.

Импульсы ударных сил при ударе шероховатых тел без их взаимного проскальзывания вычислим по формулам:

$$S_n = \frac{HA_2 - (1+\varepsilon)A_1 G_1}{B} = \frac{-8,393 \cdot 10^{-4} \cdot 5 - (1+0,656)(-3,66) \cdot 7,005 \cdot 10^{-3}}{1,1757 \cdot 10^{-5}} = 3955 \text{ Н} \cdot \text{с};$$

$$S_\tau = \frac{-(1+\varepsilon)A_1 H - G A_2}{B} = \frac{-(1+0,656)(-3,66)(-8,393 \cdot 10^{-4}) - 1,7886 \cdot 10^{-3} \cdot 5}{1,1756 \cdot 10^{-5}} = -1188 \text{ Н} \cdot \text{с}.$$

Для этого случая находим значения предельного коэффициента трения

$$f_p = \frac{|S_\tau|}{S_n} = \frac{1188}{3955} = 0,3.$$

Сравнивая эти значения с данными табл. 2, приходим к выводу, что при $f_d > f_p$ проскальзывания нет.

В общем случае для решения вопроса, с проскальзыванием или без него происходит удар автомобиля, необходимо вычислить S_τ и S_n

при ударе без проскальзывания, определить значение расчетного коэффициента трения f_p и сравнить его с фактическим.

Значение f_p , помимо других факторов, зависит также от угла наклона α и положения точки удара (значение h_2).

Зависимость между f_p и α характеризуется данными, приведенными в табл. 3 (при $h_2 = -0,4$).

Таблица 3

α , град	0	7,5	15	30	45	60
S_n , Н·с	4085	4402	4517	3955	2434	560
S_τ , Н·с	-726	-827	-957	-1188	-1184	-913
f_p	0,1776	0,1878	0,2119	0,3002	0,4862	1,631

Здесь при малых значениях угла α с его увеличением импульс S_n возрастает, при больших – уменьшается. Такая же тенденция наблюдается для S_τ . Значение f_p постепенно увеличивается и при $\alpha = 60^\circ$ превышает единицу. Как известно, случай $f_d > 1$ невозможен. Для $f_p = 1$ находим $\alpha = 56,5^\circ$. Таким образом, при $\alpha_p \geq 56,5^\circ$ удар всегда будет сопровождаться проскальзыванием тел в точке удара (удар вскользь).

Значение α_p зависит от различных факторов, характеризующих процесс удара. Оно всегда находится из условия $f_p = 1$, т. е. при $|\bar{S}_n| = |\bar{S}_\tau|$. Приравнивая выражения из нижней строки табл. 1 и отбрасывая знаменатели, получаем

$$HA_2 - (1+\epsilon)A_1G_1 = (1+\epsilon)A_1H - GA_2.$$

Отсюда

$$A_2(H - G) = (1+\epsilon)A_1(G_1 - H). \quad (5)$$

Косвенно угол α входит в выражение для определения G , G_1 , H и A_1 , поэтому выразить его в явном виде из уравнения (5) не представляется возможным. Используя метод итераций, получаем значение α_p в зависимости от h_2 (табл. 4).

Таблица 4

h_2 , м	-0,8	-0,4	0	0,4	0,8
α_p , град	57,3	56,3	55,0	53,5	51,5

Эти данные показывают, что по мере перемещения точки удара с правой стороны автомобиля на левую (при заданном расположении автомобиля до удара) значение α_p уменьшается, т. е. вероятность удара вскользь возрастает.

Таблица 5

h_2 , м	-0,8	-0,4	0	0,4	0,8
S_n , Н·с	3951	3955	3720	3279	2731
S_τ , Н·с	-1533	-1188	-833	-532	-323
f_p	0,388	0,300	0,224	0,162	0,118

Зависимость f_p от h_2 характеризуется данными, приведенными в табл. 5.

Отсюда следует, что по мере увеличения h_2 значения S_n , S_τ и f_p уменьшаются, т. е. вероятность удара с проскальзыванием тел в точке удара возрастает.

Таким образом, выполненный для частных случаев фронтально-го соударения анализ решения уравнений (1) – (3) позволил установить закономерности изменения импульсов ударных сил, которые не противоречат физическому процессу удара.

После определения импульсов ударных сил можно вычислить скорости их центров масс и угловые скорости вращения автомобилей вокруг центров масс после удара. Используя систему уравнений (1), находим (для $\alpha = 30^\circ$ и $f = 0,3$, $h_2 = 0,4$ м):

$$\bar{u}_1 \bar{n}_1 = \bar{v}_1 \bar{n}_1 + \frac{S_n}{m_1} = -10 \cos 30^\circ + \frac{4169}{1445} = -8,660 + 2,885 = 5,775 \text{ м/с};$$

$$\bar{u}_1 \bar{\tau}_1 = \bar{v}_1 \bar{\tau}_1 + \frac{S_\tau}{m_1} = 10 \cos 60^\circ - \frac{1251}{1445} = 5 - 0,866 = 4,134 \text{ м/с};$$

$$\bar{u}_2 \bar{n}_2 = \bar{v}_2 \bar{n}_2 + \frac{S_n}{m_2} = 5 + \frac{4168}{1046} = 5 + 3,956 = 8,986 \text{ м/с};$$

$$\bar{u}_2 \bar{\tau}_2 = \bar{v}_2 \bar{\tau}_2 + \frac{S_\tau}{m_2} = 0 - \frac{1251}{1046} = -1,196 \text{ м/с}.$$

Итак, после удара проекция скорости точки C_1 на ось n_1 уменьшится по абсолютной величине, но сохранит свое направление. Для точки C_2 такая же проекция сохранит свое направление, но увеличится по величине. Так как $|\bar{u}_1 \bar{n}_1| < |\bar{u}_2 \bar{n}_2|$, то по нормальному направлению после удара оба автомобиля будут двигаться отдельно. Аналогично $|\bar{u}_1 \bar{\tau}_1| > |\bar{u}_2 \bar{\tau}_2|$, и эти проекции направлены в одну сторону, т. е. и по касательному направлению оба тела будут двигаться после удара также отдельно.

Для определения угловых скоростей вращения автомобилей после удара воспользуемся схемой, приведенной на рис. 1, а:

$$\omega_1 = \omega_{10} - \frac{S_{1n}h_1}{I_1} - \frac{S_{1r}p_1}{I_1} = 0 - \frac{4169 \cdot 0,2637}{2407} - \frac{1251 \cdot 2,0567}{2407} = -1,526 \text{ с}^{-1};$$

$$\omega_2 = \omega_{20} + \frac{S_{2n}h_2}{I_2} - \frac{S_{2r}p_2}{I_2} = 0 + \frac{4169 \cdot 0,2637}{1529} - \frac{1251 \cdot 2,347}{1529} = -0,830 \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, после удара оба автомобиля приобретут вращение по часовой стрелке (угловые скорости отрицательны).

Зная скорости движения центра масс и угловые скорости тел после удара, можно с помощью формул теоретической механики [2] определить движение автомобилей после удара. Эта задача является самостоятельной и будет рассмотрена отдельно.

Случай бокового удара (см. рис. 1, б) решается также с помощью систем уравнений (1) – (3) и формул, приведенных в табл. 1. Отличие заключается в определении значений координат точки C_2 . Система уравнений для определения координат центра масс при боковом ударе имеет вид

$$h_1 = x_1 \cos \alpha - b_1 \sin \alpha;$$

$$p_1 = x_1 \sin \alpha + b_1 \cos \alpha;$$

$$h_2 = x_2 - c_2;$$

$$p_2 = b_2,$$

где c_2 – расстояние от точки E до передней габаритной плоскости второго автомобиля;

$2b_2$ – габаритная ширина второго автомобиля.

Выше было отмечено, что задача о соударении автомобилей является многовариантной. Процедура расчета сравнительно проста, но трудоемка. Для облегчения вычислений целесообразно составить программу расчета на ЭВМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Морозов С. И. Удар двух тел: Методич. указания по решению задач. - Архангельск: РИО АГТУ, 1996. - 56 с. [2]. Никитин Н. Н. Курс теоретической механики: Учеб. для машиностроит. и приборостроит. спец. вузов. - 5-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1990. - 607 с.

Поступила 31 мая 1996 г.

УДК 630*378.3:532.59

В. П. КОРПАЧЕВ

Красноярская государственная технологическая академия

Корпачев Василий Петрович родился в 1937 г., окончил в 1959 г. Сибирский технологический институт, кандидат технических наук, профессор кафедры водного транспорта леса Красноярской государственной технологической академии, член-корреспондент РАЕН. Имеет более 110 печатных трудов в области водного транспорта леса, экологии водных объектов.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛНОВОГО ДАВЛЕНИЯ НА СТАЦИОНАРНЫЕ ЛЕСОТРАНСПОРТНЫЕ ЕДИНИЦЫ

Приведены результаты теоретических исследований по определению волнового давления на стационарные лесотранспортные единицы для водоемов конечной глубины как разность давлений на носовую и кормовую поверхности.

The results of theoretical studies on determination of wave pressure on timber transport units for reservoirs of finite depth as the difference in pressures on bow and stern surfaces have been presented.

Расчет волнового давления на стационарные и нестационарные лесосплавные объекты (рейдовые сооружения, волноломы, лесотранспортные единицы) связан с большими математическими трудностями. При определении волновой нагрузки на плавучие сооружения их принимают за подвижные преграды и используют различные приближенные методы [1]. Расчетные формулы получены для двух случаев: воздействие волны на жесткую прямоугольную преграду ящичного типа и на вертикальный экран с отсечением эпюры давления, расположенной ниже отметки днища. Нами установлено, что набегающие на неподвижное сооружение ящичного типа волны частично отражаются, частично проходят под преградой, обтекая ее. Следовательно, энергия набегающей волны должна равняться сумме энергий отраженной и проходящей волн. Для определения силового воздействия волн на стационарный или нестационарный лесосплавной объект достаточно найти разность энергий этих волн. Например, с учетом сказанного определим волновое давление на стационарную лесотранспортную единицу (СЛТЕ) типа плот по формуле

$$\Delta p = P_1 - P_2, \quad (1)$$

где P_1, P_2 – волновое давление на носовую и кормовую поверхности объекта.

При рассмотрении взаимодействия волн высотой h с СЛТЕ высотой z возможны три случая: $h > z, h < z, h = z$. Если $h \leq z$, то волновая нагрузка полностью передается на СЛТЕ. При $h > z$ носовая часть тела полностью зарывается в воду. В этом случае необходимо учитывать дополнительную нагрузку на его подтопленную часть.

При расчете сил P_1 и P_2 введем следующие допущения: носовая плоскость непроницаема для частиц жидкости; поперечное сечение СЛТЕ имеет прямоугольную форму, тело жесткое. Форма носовой поверхности, ее проницаемость, гибкость, подвижность элементов должны учитываться введением экспериментальных коэффициентов.

Определим P_1 для случая $h < z$. Избыточное гидродинамическое давление в точке волны на глубине z для принятой системы координат (см. рисунок) находим по формуле

$$\frac{P - P_{ат}}{\rho} = gz - \frac{gh \operatorname{ch} k(H - z)}{2 \operatorname{ch}(kH)} \zeta, \quad (2)$$

где P – гидродинамическое давление в точке волны;

$P_{ат}$ – давление на свободной поверхности жидкости;

ρ – плотность воды;

g – ускорение свободного падения;

k – волновое число, $k = 2\pi/\lambda$ (λ – длина волны);

H – глубина водоема;

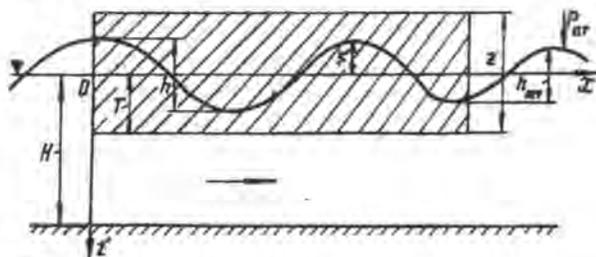
ζ – ордината точек профиля волны.

Для принятой системы координат в плоскости, совпадающей с носовой гранью СЛТЕ, профиль волны описывается уравнением [2, 3]

$$\zeta = -\frac{h}{2} \cos \sigma t, \quad (3)$$

где σ – угловая скорость или круговая частота, $\sigma = 2\pi/\tau$ (τ – период волны).

Значения атмосферного давления на носовую и кормовую поверхности СЛТЕ равны и противоположны.



Расчетная схема

Волновое давление на носовую плоскость СЛТЕ находим по формуле

$$P_1 = \rho g \int_S \left[z - \frac{\text{ch } k(H-z)}{\text{ch}(kH)} \zeta \right] B dz, \quad (4)$$

где B – ширина СЛТЕ;

S – площадь носовой плоскости.

Принимая пределы интегрирования от T до $T+\zeta$ (T – осадка СЛТЕ) в выражении (4), после интегрирования получаем

$$P_1 = \frac{1}{2} \rho g B (2T\zeta + \zeta^2) - \frac{1}{k} \rho g B \zeta \left\{ \text{sh } k(T + \zeta) - \text{sh}(kT) - \text{th}(kH) [\text{ch } k(T + \zeta) - \text{ch}(kT)] \right\}, \quad (5)$$

где ζ – высота волны у передней грани тела, $\zeta = f + \varphi$;

f – высота подходящей волны;

φ – высота отраженной волны от передней грани.

Предварительные расчеты показывают, что изменение высоты волны у передней грани тела за счет ее частичного отражения незначительно и не превышает 0,5 %, т. е. в практических расчетах ее можно не учитывать.

Волновое давление P_2 на кормовую плоскость СЛТЕ находим по формуле

$$P_2 = \rho g \int_S \left[z - \frac{\text{ch } k(H-z)}{\text{ch}(kH)} \zeta_1 \right] B dz, \quad (6)$$

где $\zeta_1 = \frac{h_{ост}}{2} \cos \omega t$ – уравнение профиля волны за телом;

$h_{ост}$ – высота волны за телом после ее гашения.

Известно [3], что при установке на взволнованной поверхности плавающего объекта за ним наблюдается частичное или полное гашение волны, которое можно оценить коэффициентом гашения $\beta = h_{ост}/h$. Значение β изменяется от 0 до 1. При $\beta = 0$ наблюдается полное гашение; при β , равном или близком к единице, гашения не происходит. Таким образом, при определении волнового давления на кормовую плоскость СЛТЕ необходимо вводить в расчет остаточное значение высоты волны $h_{ост} = \beta h$.

Интегрируя (6) в пределах изменения z от T до $T+\zeta_1$, находим

$$P_2 = \frac{1}{2} \rho g B (2T + \zeta_1^2) - \frac{1}{2} \rho g B \zeta_1 \left\{ \text{sh } k(T + \zeta_1) - \text{sh}(kT) - \text{th}(kH) [\text{ch } k(T + \zeta_1) - \text{ch}(kT)] \right\}. \quad (7)$$

Подставляя значения P_1 (5) и P_2 (7) в формулу (1), получаем окончательное выражение для определения волнового давления на стационарную лесотранспортную единицу:

$$\begin{aligned} \Delta p = \rho g B \{ & T(\zeta - \zeta_1) + \frac{1}{2}(\zeta^2 - \zeta_1^2) - \frac{1}{k} \zeta \operatorname{sh} k(T + \zeta) + \frac{1}{k} \zeta_1 \operatorname{sh} k(T + \zeta_1) + \\ & + \frac{1}{k} \operatorname{sh} kT(\zeta - \zeta_1) + \frac{1}{k} \zeta \operatorname{th} kH [\operatorname{ch} k(T + \zeta) - \operatorname{ch}(kT)] - \\ & - \frac{1}{k} \zeta_1 \operatorname{th} kH [\operatorname{ch} k(T + \zeta_1) - \operatorname{ch}(kT)] \}. \end{aligned} \quad (8)$$

Итак, в нашей работе впервые в лесосплавной литературе получена теоретическая зависимость для определения силы волнового давления на лесотранспортную единицу. Для ее практического применения необходимо экспериментальным путем найти коэффициент гашения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Басин А. М., Анфимов В. М. Гидродинамика судна. - Л.: Судостроение, 1961. - 684 с. [2]. Кожевников М. П. Гидравлика ветровых волн. - М.: Энергия, 1972. - 264 с. [3]. Корпачев В. П. Теоретические основы водного транспорта леса. - Красноярск: СТИ, 1992. - 183 с.

Поступила 29 мая 1995 г.

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

К 40-ЛЕТИЮ

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДРЕВЕСИНЫ АГТУ
(Проблемной научно-исследовательской лаборатории АЛТИ)**

Стратегической задачей национальной экологической политики является реализация, с учетом специфики регионов, принципа равновесного природопользования, предусматривающего внедрение малоотходных, ресурсо- и природосберегающих технологий. Особенно актуально это для Архангельской области, где сосредоточены крупнейшие предприятия химико-лесного комплекса России, определяющие экономическую и экологическую ситуацию в регионе. Поэтому для проведения фундаментальных теоретических и прикладных исследований в области химии и химической технологии древесины и наиболее эффективного внедрения результатов работ в промышленность постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР от 23 июля 1958 г. № 795 и приказами Министерства высшего образования СССР № 854 от 17 августа 1958 г. и № 1133 от 4 ноября 1958 г. при Архангельском лесотехническом институте была образована Проблемная научно-исследовательская лаборатория по химической переработке древесины и использованию отходов целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности (ПНИЛ). Организатором и бессменным руководителем ПНИЛ в 1958–1993 гг. был доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации Б. Д. Богомолов.

6 декабря 1994 г. ПНИЛ преобразована в Научно-исследовательский институт химии и химической технологии древесины (НИИХ и ХТД) при Архангельском государственном техническом университете. Директор института – доктор химических наук, профессор, чл.-корреспондент РИА и РАИН К. Г. Боголицын.

За 40 лет своего существования ПНИЛ – НИИХ и ХТД, обладающий уникальными приборами и установками для химических, физико-химических, коллоидно-химических исследований и отработки экологически безопасных технологий, выполнил большой объем экспериментальных и теоретических работ. Он занимает одно из ведущих мест среди научных центров РФ, специализирующихся в области химии и химической технологии древесины.

Коллектив из 34 человек, в том числе 4 докторов наук и 5 профессоров (из них 3 академика и 1 чл.-корреспондент РИА, РАИН и

РАПК, 1 стипендиат Государственной научной стипендии 1997–2000 гг.) и 14 кандидатов наук, выполняет фундаментальные исследования по темам, финансируемым по единому заказ-наряду Министерства общего и профессионального образования, Федеральной целевой научно-технической программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения», грантам, международным и региональным программам.

Проводимые в настоящее время в НИИХ и ХТД исследования объединены в научное направление «Разработка научных основ построения экологически безопасных технологий химической переработки растительного сырья» и ставят своей целью совершенствование существующих и разработку принципиально новых технологий получения целевых продуктов и переработки отходов.

В НИИХ и ХТД создано и развивается новое научное направление «Физикохимия растительных полимеров» (руководитель – проф. К. Г. Боголицын), в рамках которого выполнены исследования древесной матрицы с позиций формирования и существования микрогетерогенной композиции биополимеров (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза). Разработаны методы и впервые определены области термодинамической совместимости компонентов древесины и их роль в рассматриваемой полимерной композиции. На основе анализа термодинамических, окислительно-восстановительных, кислотно-основных характеристик и установления их взаимосвязи со структурой органических компонентов создана физико-химическая модель структурной организации древесной матрицы. Вывод о термодинамической неравновесности древесины и возможности расширения областей несовместимости ее компонентов за счет химического и физического воздействия на лигноуглеводную матрицу послужил предпосылкой для развития научных основ окислительных, органосольвентных и безреагентных способов делигнификации.

Фундаментальные исследования физикохимии окислительно-восстановительных взаимодействий при делигнификации древесины позволили научно обосновать новые обладающие повышенной экологической безопасностью окислительные сульфитные способы получения целлюлозы с улучшенными качественными показателями и разработать аналитические агрегативные системы оперативного контроля технологических процессов ЦБП (КОАВ, КОВ-1, АОВ), не имеющие аналогов в стране и за рубежом.

Под руководством проф. В. И. Комарова выполняются фундаментальные исследования свойств деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов, разработаны технологии получения полуфабрикатов, бумаги и картона с повышенными деформационными свойствами, методики прогнозирования качества сульфатной небеленой целлюлозы и гофрированного картона и начато опытно-промышленное производство лабораторного испытательного комплекса для оценки физико-механических свойств целлюлозно-бумажных материалов. В целях снижения расходов химикатов на отбелку, уменьшения образо-

вания токсичных хлорорганических соединений и повышения качества белой целлюлозы разработана технология активации целлюлозы перед отбелкой кислородсодержащими реагентами.

В рамках научной кооперации с Университетом г. Лунд (Швеция), Хельсинкским университетом (Финляндия), Ягеллонским университетом (Польша), Университетом г. Гифу (Япония), Институтом химии древесины (Латвия) изучены термодинамические, конформационные, реологические (руководитель – ст. преп. Т. Э. Скребец) и реакционные (доц. А. М. Айзенштадт) свойства лигнинных полимеров в условиях специфической и неспецифической сольватации растворителями различной химической природы. Предложена физико-химическая модель гетеро- и гомолитических превращений лигнина в органических средах и принципы подбора реагентов для органосольвентных варок.

Результатом комплексных физико-химических исследований свойств лигносодержащих отходов и установления их взаимосвязи с потребительскими свойствами (проф. О. М. Соколов, доц. П. П. Тиранов) явились технологии использования лигнинов в строительной, резинотехнической, горнодобывающей и других отраслях промышленности.

Под руководством доц. Ю. Г. Хабарова разрабатываются теоретические основы процессов и технологии получения лигносульфонатных хелатов, предназначенных для использования в сельском хозяйстве, а также модификации технических лигнинов путем радикального окислительного сульфирования.

Пиролитические методы переработки технических лигнинов (в том числе лигнинов в составе отработанных щелоков делигнификации древесины, гидролизного лигнина, шлам-лигнина) являются основой организации процессов синтеза углеродных адсорбентов и сорбенто-коагулянтов для очистки сточных вод (проф. Н. И. Богданович). Так, на основе использования технических лигнинов разработаны способы получения нового класса порошкообразных углеродных супер-адсорбентов с развитой микро- и мезопористой структурой, порошкообразных углеродных адсорбентов с магнитными свойствами и магнитных жидкостей на основе лигносульфонатов, органоминеральных сорбентов на основе осадков сточных вод.

По результатам многолетних исследований сотрудниками ПНИЛ–НИИХ и ХТД изданы через центральные издательства 2 учебника и 4 учебных пособия, 6 монографий, опубликовано более 1250 научных статей, получено 130 авторских свидетельств и патентов на изобретения, защищено 5 докторских и 38 кандидатских диссертаций. Разработки института неоднократно экспонировались на ВДНХ СССР и были отмечены 4 серебряными и 3 бронзовыми медалями. Сотрудники института регулярно выступают с докладами о проделанной работе на международных конференциях, семинарах и симпозиумах.

К. Г. Боголицын
Научно-исследовательский институт химии
и химической технологии древесины АГТУ

УДК 630*86

К. Г. БОГОЛИЦЫН

Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии при АГТУ, чл.-кор. РИА и РАИН, соросовский профессор. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

Представлен обзор результатов фундаментальных и прикладных исследований в области физикохимии растительных полимеров и создания научных основ технологических процессов комплексной переработки растительного сырья.

Review of the results of fundamental and applied investigations in the area of physical chemistry of plant polymers is presented as well as the results of creating the scientific basis for technological processes on complex processing of plant raw materials.

В настоящее время проблемы загрязнения окружающей среды в странах с развитой целлюлозно-бумажной промышленностью настолько обострились, что для их решения стала очевидной необходимость интенсифицировать научные разработки, которые позволили бы не только повысить эффективность технологических процессов и качество вырабатываемой целлюлозы, но и уменьшить техногенное воздействие. Одним из наиболее приоритетных в области совершенствования существующих и разработки принципиально новых экологически безопасных способов получения целлюлозы является разработанное и развиваемое в Научно-исследовательском институте химии и химической технологии древесины (НИИХ и ХТД) Архангельского государственного технического университета научное направление «Физикохимия окислительно-восстановительных превращений компонентов



Рис. 1. Структура научных исследований

древесины». Оно входит в раздел фундаментальных исследований Федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения» и грантам Министерства науки и технологий РФ (рис. 1).

Основная цель любого варочного процесса – выделение из растительного волокнистого сырья целлюлозного полуфабриката с заданным остаточным содержанием лигнина и гемицеллюлоз. Для решения этой задачи варку ведут таким образом, чтобы разорвать лигнотеллозные связи, разрушить полидисперсную полимерную матрицу лигнина и модифицировать лигнин, придав ему гидрофильные свойства. Однако предложенные различными авторами механизмы этого процесса и приводимые в литературе данные по кинетическому описанию достаточно противоречивы. Это обусловлено, прежде всего, сложностью и многоплановостью функциональной природы лигнина, сложностью аналитических систем, составляющих основу технологических варочных растворов, ограниченностью возможностей традиционного химического подхода, используемого большинством авторов теорий делигнификации. Кроме того, недостаточно учитывается то обстоятельство, что механизм реакций определяется не только строением органического субстрата, но и в значительной степени ион-молекулярным составом и свойствами делигнифицирующего раствора. Поэтому при разработке научных основ процессов химической переработки древесины мы исходим из основных положений физикохимии растительных полимеров [12]. При этом определяющее значение в цепи химических реакций занимают окислительно-восстановительные взаимодействия в системе лигнинный полимер–делигнифицирующий агент.

Рассмотрим некоторые результаты проведенных исследований.

Термодинамика состояния древесной матрицы

Изучение структуры древесной матрицы, строения и свойств компонентов древесины на разных уровнях биогенеза позволили сформулировать следующие принципиальные положения:

древесина представляет собой смесь природных полимеров и к ней применимы закономерности образования полимерных систем;

с точки зрения термодинамики древесина является трехкомпонентной системой, состояние которой описывается конкретными значениями термодинамических параметров, характеризующих степень ее устойчивости.

Вместе с тем, с идеей о термодинамической неравновесности древесного вещества тесно связана концепция строения его лигноуглеводной матрицы. Механизм ее образования, несовместимость лигнина с углеводами, наличие валентных связей лигнина с гемицеллюлозами, существование взаимопроникающих сеток несовместимых компонентов, обеспечивающих вынужденную совместимость, свидетельствуют о квазистационарном состоянии клеточной оболочки.

В связи с этим на первый план выдвигается задача комплексной оценки реакционной способности компонентов древесины, включающей анализ термодинамических, окислительно-восстановительных, кислотно-основных характеристик и установление их взаимосвязи со структурой органических субстратов.

Выполненные нами исследования древесной матрицы с позиций формирования и существования микрогетерогенной композиции биополимеров (лигнин, гемицеллюлоза, целлюлоза) позволили разработать термодинамические методы (метод статической сорбции паров общего растворителя, метод оценки термодинамической совместимости полимеров по теплотам смешения их низкомолекулярных аналогов), впервые определить области термодинамической совместимости компонентов древесины [26, 27] и их роль в рассматриваемой композиции.

Установлено (рис. 2), что целлюлоза и лигнин не являются термодинамически совместимыми полимерами, любая их смесь должна расслаиваться на составляющие ее полимеры. Смеси лигнина и гемицеллюлоз имеют две области составов, отвечающих основным условиям совместимости и существования твердых растворов: при содержании лигнина в композиции от 0,0 до 11,2 % и от 84,3 до 100,0 %. Система гемицеллюлоза–целлюлоза характеризуется существованием квазистационарного термодинамически неустойчивого переходного слоя на поверхности одного из полимеров за счет диффузии другого (процентное соотношение полимеров в смеси 50 : 50).

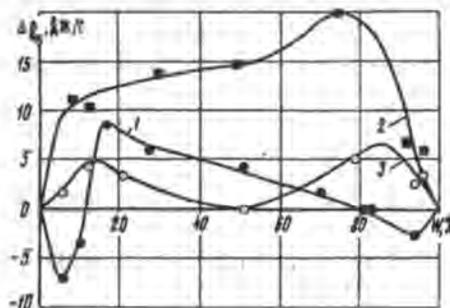


Рис. 2. Изменение свободной энергии смешения Δg_x компонентов древесины в зависимости от состава смеси: 1 – лигнин–гемицеллюлоза; 2 – лигнин–целлюлоза; 3 – гемицеллюлоза–целлюлоза (W – содержание гемицеллюлоз в смеси)

Полученная количественная оценка термодинамической совместимости биополимеров растительной клетки дает возможность подойти к процессу формирования и развития клеточной стенки с позиций физической химии, т. е. предложить модель структурной организации древесной матрицы (рис. 3) на основе общих для всех полимеров физико-химических закономерностей [24, 28].

Элементарные фибриллы целлюлозы образуются в присутствии гемицеллюлоз. Ввиду несовместимости данных полисахаридов по мере накопления и роста молекул целлюлозы, происходит расслаивание бинарной системы гемицеллюлоза–целлюлоза с образованием элементарных фибрилл, окруженных гелем гемицеллюлоз. Благодаря линейной структуре молекул целлюлозы и наличию гидроксильных групп, элементарные фибриллы за счет сшивки целлюлозных макромолекул поперечными водородными связями образуют кристаллическую структуру. Одновременно с этим процессом в результате диффузии родственных по химической природе молекул гемицеллюлоз в еще не полностью сформировавшуюся кристаллическую структуру на поверхности микрофибрилл происходит формирование переходного слоя, состоящего на 50 % из гемицеллюлоз и на 50 % из целлюлозы. В ряде случаев гемицеллюлозы настолько глубоко диффундируют в элементарные фибриллы, что препятствуют сближению молекул целлюлозы на расстояние, необходимое для образования поперечных водородных связей и формирования кристаллической структуры. Таким образом можно объяснить наличие аморфных областей в фибриллах целлюлозы. Процессы диффузии близких по природе, но термодинамически несовместимых полимеров в их смесях достаточно хорошо изучены. Это явление зачастую обеспечивает хорошие механические показатели полимерных композиций, казалось бы недостижимые из-за термодинамической несовместимости их компонентов.

Безусловно, факторами, определяющими значение термодинамических параметров состояния природных редокс-полимеров, особенно на молекулярном и надмолекулярном уровнях их структурной организации, являются наличие определенных типов функциональных групп и структур, соотношение окисленной и восстановленной форм, способность образовывать химические связи. В процессе биогенеза

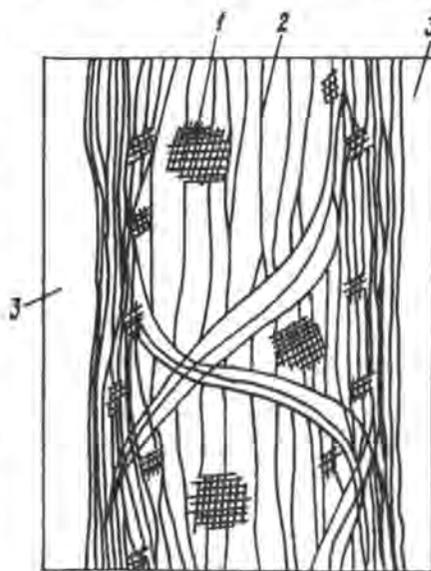


Рис. 3. Модель строения древесной матрицы: 1 – лигнин; 2 – гемицеллюлозы; 3 – фибриллы целлюлозы

происходит не только структурная, но и функциональная трансформация компонентов, составляющих композицию древесного вещества. На ранних стадиях биологического формирования дерева предшественники лигнина представляют собой фенольные соединения небольшой молекулярной массы, их содержание по сравнению с углеводной составляющей невелико.

Фенольные соединения играют активную физиологическую роль в растительном организме. Они сравнительно легко могут подвергаться окислению и восстановлению, их редокс-потенциал свидетельствует о том, что они принимают активное участие в обмене веществ. Предшественники лигнина (полифенольные соединения) образуются в протоплазме растительной клетки и окружены в процессе дальнейшего роста молекул гелем гемицеллюлоз. Близость функциональной природы и полимолекулярных свойств лигнина и гемицеллюлоз на ранних стадиях биогенеза приводит к образованию жесткой композиции из двух взаимопроникающих полимерных сеток. Разрушить такую сетку, скрепленную водородными (H-сетка) и химическими связями, и получить гемицеллюлозы и лигнин в чистом виде практически невозможно (область термодинамической совместимости при содержании гемицеллюлоз в смеси 85...100 % на рис. 2).

Хиноны являются катализаторами биологических процессов. Накопление хинонных форм, как продуктов окисления полифенолов, происходит при отмирании живых клеток в процессе одревеснения (лигнификации) в результате преобладания окислительных процессов над восстановительными. По мере накопления макромолекул лигнина, его функционизации (образовании фенол-хиноидной окислительно-восстановительной системы) и увеличения молекулярной массы происходит расслаивание системы лигнин-гемицеллюлозы на области с составами, соответствующими минимумам на диаграмме энергия смешения-состав (рис. 2). Образующиеся при этом зачатки доменов лигнина, содержащие 0,0...11,2 % гемицеллюлоз, стремятся принять сферическую форму и при дальнейшем формировании лигноуглеводной матрицы являются центрами, конденсирующими на своей поверхности вновь образующиеся молекулы лигнина. При этом домены можно рассматривать как рыхлые макромолекулярные образования с внедренными внутрь глобулы лигнина гемицеллюлозными фрагментами. За счет наличия остаточных фенольных структур домены лигнина связаны H-связями с углеводной матрицей. Существованием в древесине двух форм лигнина можно объяснить наличие в целлюлозной массе остаточных количеств лигнина, которые невозможно удалить в процессе варки, а также извлечение лигнина в виде лигноуглеводного комплекса.

Таким образом, матрица клеточной стенки древесины является микрогетерогенной композицией трех биополимеров: лигнина, гемицеллюлоз и целлюлозы. Микрогетерогенность обусловлена термодинамической несовместимостью этих компонентов. Полное расслоение такой композиции невозможно ввиду высокой вязкости древесного вещества. Термодинамически несовместимые целлюлоза и лигнин образуют

микрорегетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы при этом играют роль «совместителей» для этих несовместимых биополимеров за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и наличия ограниченной термодинамической совместимости с лигнином.

Предложенная физико-химическая модель структурной организации древесной матрицы и вывод о термодинамической неравновесности древесины и возможности расширения областей термодинамической несовместимости ее компонентов (микрорасплавление лигноуглеводной матрицы) за счет физического и химического воздействия на лигноуглеводную матрицу послужили предпосылкой для разработки научных основ окислительных, органо-сольвентных и безреагентных способов делигнификации.

*Физикохимия окислительно-восстановительных превращений
компонентов древесины*

При создании научных основ окислительных способов делигнификации древесины впервые разработана и экспериментально подтверждена физико-химическая модель редокс-взаимодействий при нуклеофильном сульфитировании лигнина производными сернистой кислоты, являющаяся базой для обобщенной теории сульфитных методов получения целлюлозы [12].

Для осуществления как классических, так и модифицированных (окислительных) сульфитных способов делигнификации используют в качестве варочных растворов водные растворы оксисоединений серы, реакционная активность которых в реакциях нуклеофильного сульфитирования обусловлена наличием равновесных форм: гидрат-формы ($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), бисульфит (HSO_3^-), пиросульфит ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) и сульфит (SO_3^{2-})-ионов. Присутствие на отдельных стадиях технологического варочного процесса различных по свойствам форм оксисоединений серы определяет кинетические аспекты протекания химических реакций получения целлюлозы.

На основе разработанных нами методов анализа выявлена природа активных сульфитирующих агентов, определены кинетические и термодинамические характеристики ион-молекулярных равновесий в водных растворах оксисоединений серы, получены диаграммы состава сульфитирующих растворов в широком диапазоне варьирования технологических параметров. Впервые установлено, что реакционная активность сульфитирующих растворов связана с образованием потенциалопределяющих редокс-систем (ОВС) на основе пиросульфит-иона, определены значения и предложена обобщающая шкала нуклеофильности оксианионов серы [19].

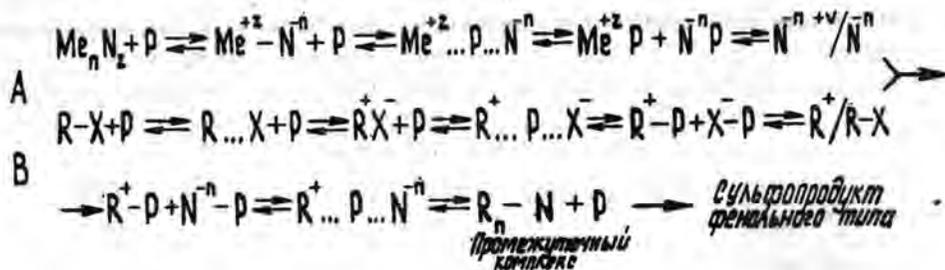
Изучение природы сульфитирующих агентов позволило установить наличие в делигнифицирующих растворах равновесных форм оксисоединений серы, способных образовывать те или иные редокс-системы. В зависимости от значения окислительного потенциала ОВС

могут инициировать окисление (восстановление) целого ряда соединений, в том числе и лигнина.

Лигнин относится к композиционно неоднородным полифункциональным полимерам, отдельные фрагменты и группы макромолекул которых значительно различаются донорно-акцепторными свойствами. Отличительное свойство природных соединений лигнинного типа – хорошо выраженная способность к окислению, сопровождающемуся образованием хиноидных форм и окислительно-восстановительной системы фенол–хинон. Поэтому в соответствии с определением Кассиди и Куна лигнины можно отнести к классу редокс-полимеров, содержащих функциональные группы, способные к обратимому редокс-взаимодействию.

Таким образом, присутствие в реакционной среде двух различных по свойствам редокс-систем – неорганической (оксианионы серы) и органической (лигнинные структуры) – и их взаимодействие делают возможным описание химических превращений в процессе нуклеофильного сульфитирования лигнина с единых позиций осуществления реакций по механизму окисления-восстановления.

Создавая концепцию окислительно-восстановительных взаимодействий при нуклеофильном сульфитировании лигнина, мы исходили из того, что реакции реализуются по механизму $S_N1 - S_N2$ с образованием на промежуточной стадии комплекса окисосоединений серы и лигнинных структур. Тип комплекса определяется природой субстрата, реагента и растворителя, причем последний играет особую роль. Физико-химическую модель редокс-взаимодействий в процессе окислительной делигнификации древесины представим в следующем виде (где А – стадия образования неорганической (оксианионы серы) и органической (алкилфенол–карбоний-катион) редокс-систем по псевдомолекулярному S_N1 -механизму со значительными затратами энергии; В – стадия взаимодействия редокс-систем по S_N2 -механизму через стадию образования промежуточного комплекса, характеризуемого малыми энергиями активации и высоким энтропийным фактором; Р – растворитель; Me_nN_z – окисосоединение серы; N – нуклеофил; R-X – лигнинный компонент):



Вследствие кислотно-основного катализа растворителя на первой стадии процесса происходят фрагментация и функциолизация структурных звеньев лигнина, что приводит к увеличению количества структур со свободным фенольным гидроксилем. Молекулы растворителя атакуют органический субстрат, облегчая его диссоциацию, и гидратируют богатые энергией и легко подвергающиеся электростатическому взаимодействию ионы. В качестве таковых в литературе рассматриваются карбоний-катионы и хинонметид, являющиеся по существу мезомерными формами одной и той же активной кинетической частицы. Присутствие в растворе гидратированных активных частиц приводит к образованию органической редокс-системы алкилфенол-карбоний-катион. Кроме того, в результате кислотно-основного катализа растворителя при варьировании условий (концентрация оксида серы (IV), активность протонов, температура) изменяется ион-молекулярный состав сульфитных варочных растворов, который характеризуется концентрацией равновесных форм оксисоединений серы, различающихся по редокс-свойствам и способных образовывать потенциалоопределяющие ОВС (пиросульфит-бисульфит и пиросульфит-сульфит).

Итак, растворитель способствует образованию и гидратации компонентов органической (алкилфенол-карбоний-катион) и неорганической (оксиданионы серы) редокс-систем. Поскольку растворитель находится в большом избытке и его концентрация в ходе реакций практически не изменяется, механизм указанных превращений можно рассматривать как псевдомономолекулярный S_N1 , протекающий со значительными затратами энергии. Компоненты гидратированных редокс-систем выступают как промежуточные соединения, энергия которых достаточна для последующих превращений.

При дальнейшем взаимодействии редокс-систем происходит сближение нуклеофила и органического субстрата с одновременным вытеснением молекул растворителя и образованием промежуточного комплекса нуклеофильным и электрофильным агентами реакции. Следовательно, в данном случае реализуется механизм S_N2 , характеризующийся малыми энергиями активации, высоким энтропийным фактором и подчиняющийся правилу Корнблума: компоненты органической ОВС взаимодействуют предпочтительно с компонентами редокс-системы оксиданионов серы, обладающими наибольшей нуклеофильностью, причем скорость реакции увеличивается с ростом концентрации нуклеофила и достигает максимума при значениях pH среды, близких к значению pK_a , после чего быстро наступает насыщение и даже падение скорости. Дальнейшая внутримолекулярная перегруппировка комплекса приводит к получению стабильного сульфопродукта, что и предопределяет малые значения энергии активации для образования связи органический субстрат-нуклеофил.

Таким образом, образование лигносульфоновых кислот при нуклеофильном сульфитировании лигнина можно рассматривать как результат совместного окисления-восстановления сульфитирующих

агентов и лигнинных структур. При этом действие сульфлирующих агентов заключается не только в увеличении термодинамической неравновесности в системе лигнин–углеводы за счет изменения в процессе редокс-превращений функционального состава лигнинного полимера (фенол–хинон), но и за счет изменений гидрофильного характера при его сульфировании.

На основе результатов изучения редокс-свойств компонентов технологических сред и разработанной модели редокс-взаимодействий выполнено теоретическое обоснование, разработана технология и проведены опытные испытания обладающего повышенной экологической безопасностью окислительного сульфитного (пиросульфитного) способа получения целлюлозного полуфабриката повышенного выхода и улучшенных качественных показателей [2, 3, 5, 6].

Физикохимия превращений лигнина в органических и смешанных растворителях

Одним из перспективных направлений повышения экологической безопасности технологий химической переработки древесины является разработка органосольVENTных способов получения волокнистых полуфабрикатов. Проведенные нами исследования в области строения древесной матрицы с точки зрения физикохимии полимеров и представления матрицы клеточной стенки древесины как микрогетерогенной композиции трех биополимеров, обладающих вынужденной термодинамической совместимостью, позволяют рассматривать взаимодействие древесины с растворителем в процессе делигнификации с принципиально новых позиций.

Задача любого варочного процесса (как в классическом, так и в модифицированном вариантах) – максимальное удаление лигнина из древесины. Как было показано нами, полидисперсная природа лигнина в древесине обусловлена наличием фрагментов лигнинного полимера с разных стадий биогенеза. Эти фрагменты различаются как по функциональной природе, так и по полимолекулярным свойствам. Наряду с взаимопроникающими лигноуглеводными сетками в древесине присутствуют и фрагменты лигнина, представляющие из себя рыхлые макромолекулярные клубки, достаточно лабильные по отношению к углеводной составляющей. Следовательно, путем мягкого воздействия, например использования растворителей различной химической природы (в том числе органических), можно ослабить водородные связи, препятствующие диффузии макромолекулярных глобул лигнина из древесины без существенного изменения его функциональной природы. Это имеет важное значение при использовании варочных растворов на основе органических растворителей. Последние, проникая в древесину, вызывают двойной эффект воздействия на лигнинные фрагменты: образуют сольватные оболочки на поверхности макромолекулярных клубков, т. е. уменьшают действие водородных связей и приводят к увеличению подвижности сольватированных образований, а также внутри макромолекулярного клубка разрывают лигнин–лигнинные и лигнин–углеводные

связи, увеличивают силы взаимодействия лигнин-растворитель и в итоге разрушают крупные образования до малых устойчивых фрагментов. Данные процессы в значительной степени могут оказывать влияние на кинетику и топохимию делигнификации. При этом механизм взаимодействий можно рассматривать как с позиций классической физикохимии полимеров, так и с позиций «разрыхляющего» влияния лигнина (как полиэлектролита) на структуру растворителя.

В НИИХ и ХТД выполняются фундаментальные исследования по совершенствованию современных методов анализа (хроматография, ультрацентрифугирование, вискозиметрия, лазерная корреляционная спектроскопия, калориметрия), изучению термодинамических, конформационных и реологических свойств растительных полимеров в условиях специфической и неспецифической сольватации растворителями различной химической природы и разработке на этой основе теории строения исследуемых растворов [13, 15, 16, 22].

Теория и практика применения оксредметрии в химии древесины

Концепция химических превращений в процессе делигнификации древесины с позиций окислительно-восстановительных взаимодействий ее компонентов с содержащимися в варочных растворах химическими агентами предопределила необходимость разработки современных высокоинформативных методов анализа редокс-состояния веществ различной химической природы. Нами разработаны теоретические положения метода восстановительной емкости с использованием в качестве медиатора обратимых редокс-систем на основе солей металлов переменной валентности [11], создано и развивается научное направление «Теория и практика применения косвенной оксредметрии в химии древесины и экоаналитике». В целях расширения спектра используемых медиаторов и поиска селективных катализаторов редокс-взаимодействий выполняются исследования физико-химических свойств солей металлов переменной валентности с неорганическими и органическими лигандами в водных, органических и смешанных средах [14, 17, 18, 23, 25, 29], механизмов взаимодействия медиатора с анализируемыми компонентами. Впервые предложено в качестве параметра, характеризующего реакционную активность лигнинных компонентов, использовать значение эффективного окислительного потенциала, определяемого оксредметрическим методом. На основе анализа ионообменных свойств лигнина разработан метод оценки редокс-свойств лигнина в твердой фазе, рассмотрен механизм функционирования мембранных лигносодержащих электродов, получено аналитическое уравнение окислительного потенциала. Для характеристики редокс-свойств лигнина впервые использованы современные варианты УФ-спектроскопии (дифференциальная, производная), определена природа индивидуальных спектральных полос, получено уравнение оценки ОН-кислотности [12].

На основе выполненных исследований разработаны, испытаны в лабораторных и производственных условиях и рекомендованы к внедрению высокоинформативные физико-химические методы оперативного контроля основных технологических процессов сульфитцеллюлозного производства: приготовления варочных растворов, периодической сульфитной варки целлюлозы для химической переработки, биохимической переработки сульфитных щелоков, очистки сточных вод [1, 4, 7–10, 20]. Впервые в отечественной и зарубежной практике разработаны, изготовлены и внедрены на целлюлозно-бумажных комбинатах автоматизированная аналитическая система контроля варки целлюлозы (КОАВ) и качества сточных и оборотных вод (КОВ), отмеченные бронзовой и серебряной медалями ВДНХ СССР.

*Разработка научных основ процессов переработки
лигносодержащих отходов*

Технические лигнины являются многотоннажными промышленными отходами, определяющими экологическую ситуацию в регионах расположения предприятий химико-лесного комплекса. Поэтому одним из важных направлений деятельности НИИХ и ХТД является разработка научных основ направленной модификации лигнинов путем радикального окислительного сульфирования с получением продуктов с заранее заданными потребительскими свойствами. Разработана комплексная технология утилизации отходов предприятий химико-лесного комплекса, включающая модули концентрирования и биохимической переработки сульфитных щелоков, получения органо-минеральных удобрений, производства разжижителей и пластификаторов, очистки сточных вод. Данная технология отмечена золотыми сертификатами международных выставок «Отходы-95» (США, 1995 г.) и «Haz-Mat» (США, 1996 г.). Представительством Государственного комитета РФ по промышленной политике в области освоения инвестиций проводится работа по определению иностранных инвесторов.

Природоохранные технологии. Экоаналитика

Сложившаяся на сегодняшний день в большинстве регионов страны ситуация требует принципиально новых подходов к решению задач водоподготовки и, прежде всего, снабжению населения качественной питьевой водой. Особенностью состава воды природных водоемов вблизи расположения предприятий химико-лесного комплекса является значительное содержание лигносульфонатов, не поддающихся очистке на станциях биологической очистки сточных вод и попадающих с промышленными стоками в природную среду. Поэтому несомненную актуальность имеют разработки информационно-аналитического обеспечения оценки экологического состояния бассейна р. Северная Двина, технологий и модульных систем водоподготовки. Созданы аналитические системы автоматического контроля состава природных, сточных и оборотных вод (АОВ). Последние представлялись на международных и отечественных выставках и отмечены сере-

ряной медалью ВДНХ СССР. Продолжается работа по созданию автоматических постов экологического контроля.

Разработана безреагентная технология подготовки питьевой воды [21] и концепция создания модульных систем водоподготовки, которые прошли экспертную оценку в экологических и административных органах, Министерстве по чрезвычайным ситуациям РФ и использованы при разработке Госдумой РФ законотворческих актов по питьевому водоснабжению.

В настоящее время начато изготовление стационарных и мобильных установок водоподготовки, предназначенных для снабжения качественной водой населения поселков, городов, медицинских, промышленных и народно-хозяйственных объектов. Результаты работ были представлены на международных выставках и отмечены золотыми сертификатами в 1995–1996 гг.

СПИСОК ЛИТРАТУРЫ

- [1]. А.с. 713937 СССР, МКИ² Д 21С G 01N 33/34. Способ определения вязкости целлюлозы для химической переработки в процессе варки древесины / К.Г. Боголицын, И.М. Боховкин, Г.В. Прокшин и др. - 1980. - Бюл. № 5. [2]. А.с. 829748 СССР, МКИ³ Д 21С 3/04, Д 21С 3/26. Способ получения волокнистого целлюлозного полуфабриката / К.Г. Боголицын, С.А. Романенко, В.И. Комаров и др. - 1981. - Бюл. № 18. [3]. А.с. 829749 СССР, МКИ³ Д 21С 3/04. Способ получения целлюлозы / К.Г. Боголицын, С.А. Романенко, В.И. Комаров и др. - 1981. - Бюл. № 18. [4]. А.с. 1112268 СССР, МКИ³ G 01N 27/46. Способ определения биологического потребления кислорода / В.Г. Крунчак, А.Г. Родичев, К.Г. Боголицын и др. - 1984. - Бюл. № 33. [5]. А.с. 1291635 СССР, МКИ³ Д 21С 3/04. Способ получения целлюлозы / К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец, С.А. Романенко и др. - 1987. - Бюл. № 2. [6]. А.с. 1296645 СССР, МКИ³ Д 21С 3/04. Способ получения целлюлозы / К.Г. Боголицын, Т.Э. Скребец, В.А. Чудайкин, М.Н. Васина. - 1987. - Бюл. № 10. [7]. А.с. 1525573 СССР, МКИ⁴ G 01N 31/16. Способ количественного определения трудногидролизуемых полисахаридов в растительном сырье / Е.Д. Гельфанд, К.Г. Боголицын, О.П. Трофимов, Т.А. Тараканов. - 1989. - Бюл. № 44. [8]. А.с. 1520103 СССР, МКИ⁵ С 13К 1/02. Способ гидролиза полисахаридсодержащего растительного сырья / Е.Д. Гельфанд, К.Г. Боголицын, О.П. Трофимов. - 1989. - Бюл. № 41. [9]. А.с. 1638621 СССР, МКИ⁵ G 01N 32/02. Способ количественного определения содержания маннита в растворах / К.Г. Боголицын, М.В. Богданов, А.М. Айзенштадт и др. - 1991. - Бюл. № 12. [10]. А.с. 1742705 СССР, МКИ⁵ G 01N 27/416. Способ определения концентрации общих и сахарных РВ в технологических растворах производств химической переработки растительного сырья / К.Г. Боголицын, М.В. Богданов, А.М. Айзенштадт, О.С. Бровко - 1992. - Бюл. № 23. [11]. Боголицын К.Г., Крунчак В.Г. Теория и практика применения оксредметрии в химии древесины. 1. Теоретические положения метода восстановительной емкости // Химия древесины. - 1989. - № 6. - С. 59 - 70. [12]. Боголицын К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации. - М.: Экология, 1994. - 420 с. [13]. Исследование конформационных превращений диоксанлигнина в органических растворителях / К.Г. Боголицын, Н.В. Рябева, Н.Н. Волкова, И. Вадсе // Лесн. журн. - 1994. - № 5 - 6. - С. 109 - 117. - (Изв. высш. учеб. заведений). [14]. Косяков Д.С., Боголи-

- цын К.Г., Айзенштадт А.М. Определение стандартного окислительного потенциала системы феррицианид-ферроцианид калия в водно-этанольных растворах // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 126 - 130. - (Изв. высш. учеб. заведений). [15]. Майер Л.В., Боголицын К.Г. Аналитическое центрифугирование лиственничного сульфатного лигнина в органических растворителях // Лесн. журн. - 1997. - № 6. - С. 60 - 65. - (Изв. высш. учеб. заведений). [16]. Майер Л.В., Боголицын К.Г., Иванова М.И. Определение гидродинамических размеров технических лигнинов методом лазерной корреляционной спектроскопии // Журн. прикладн. химии. - 1997. - Т.70, вып.3 - С. 487 - 489. [17]. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$. 1. Оценка возможности использования системы в качестве медитатора / А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын, В.Г. Крунчак и др. // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 149 - 152. - (Изв. высш. учеб. заведений). [18]. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-} / [W(CN)_8]^{4-}$. 2. Окисление ванилина / А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын, В.Г. Крунчак и др. // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 153 - 157. - (Изв. высш. учеб. заведений). [19]. Оценка реакционной способности оксианионов серы в реакциях окислительного сульфирования лигнина / К.Г. Боголицын, А.Н. Шкаев, С.А. Романенко, А.А. Лисицын // Журн. прикладн. химии. - 1997. - Т.70, вып. 5. - С. 870 - 872. [20]. Пат. 2032174 РФ. Способ определения окисляемости технологических растворов сульфит-целлюлозного производства / К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, С.А. Романенко и др. - 1995. - Бюл. № 9. [21]. Пат. 2096342 РФ. Способ очистки питьевой воды и устройство для его осуществления / К.Г. Боголицын, Ю.А. Садовников, А.М. Айзенштадт и др. - 1997. - Бюл. № 32. [22]. Термодинамика поведения лигнина в растворителях различной природы / Т.Э. Скребец, А.Ю. Гурьев, Н.В. Рябева, К.Г. Боголицын // Лесн. журн. - 1994. - № 1. - С. 103-109. - (Изв. высш. учеб. заведений). [23]. Фотохимические свойства ацетилацетонатного комплексного соединения ванадия (V) / Н.Р. Попова, К.Г. Боголицын, Р. Грибош, А. Смотус // Журнал общей химии. - 1997. - Т. 67, вып. 5. - С. 873. [24]. Bogolitsyn K. Thermodynamics of wood matrix state // Cellulose and cellulose derivatives: Physico-chemical aspects and industrial applications. - Woodhead Pub. Ltd, 1995. - P. 499 - 506. [25]. Electron-transfer kinetics and mechanism of the reduction of octacyanometallates (V) (M=Mo, W) by hydroxide ion in aqueous solution / M. Bogdanov, R. Grybos, A. Samotus, K. Bogolitsyn // Transition Met. Chem. - 1993. - Vol.18. - P. 599 - 603. [26]. Gur'ev A.Yu., Bogolitsyn K.G., Skrebets T.E. Study of thermodynamic miscibility of a lignin-hemicellulose system by water vapour static sorption method // Wood Chemistry. - 1993. - № 4. - P. 3 - 5. [27]. Gur'ev A.Yu., Bogolitsyn K.G., Skrebets T.E. Thermodynamic miscibility in lignin-cellulose and hemicellulose-cellulose systems // Wood Chemistry. - 1994. - № 1. - P. 6 - 7. [28]. Gur'ev A.Yu., Bogolitsyn K.G., Skrebets T.E. Wood cell wall as a natural polymer composition // Wood Chemistry. - 1994. - № 1. - P. 3 - 5. [29]. Kinetiks of oxidation of vanadyl acetylacetonate by oxygen in methanolic solution / R. Grybos, A. Samotus, N. Popova, K. Bogolitsyn // Transition Metall Chemistry. - 1997. - Vol. 22. - P. 61 - 64.

УДК 630*86:547.992.3

Т. Э. СКРЕБЕЦ, К. Г. БОГОЛИЦЫН, Л. А. ДУДОРОВА

Скребец Татьяна Эдуардовна родилась в 1955 г., окончила в 1978 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 30 научных работ в области химии древесины и ее компонентов.



РОЛЬ ИОНИЗАЦИИ ФЕНОЛЬНЫХ ГИДРОКСИЛОВ В ПРОЦЕССЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНИНА С СИСТЕМОЙ ВОДА-ЭТАНОЛ-ГИДРОКСИД НАТРИЯ

Методом калориметрии получены концентрационные зависимости энтальпии растворения модельных соединений структурного звена лигнина (фенола, ванилина, вератрового альдегида и феруловой кислоты) в системе вода-этанол-NaOH, дана количественная оценка энтальпии реакций нейтрализации фенольных гидроксидов.

The concentrational dependences of enthalpy have been obtained by the method of calorimetry for dissolving model combinations of structural component of lignin (phenol, vanillin, veratrate aldehyde and ferulic acid) in the system of water-ethanol-sodium hydroxide acid; the quantitative estimate is given to the enthalpy of the reaction for phenol hydroxyls neutralization.

Известно, что смеси метилового, этилового, пропилового, бутилового и других спиртов могут быть использованы в качестве растворителей в процессе делигнификации древесины [3]. При этом наиболее успешно процесс осуществляется в присутствии катализаторов щелочного и кислотного характера. Отмечен [7] синергический эффект воздействия щелочи и спирта, обуславливающий более глубокий сольволиз простых эфирных связей в лигнине. Э. И. Чупка установил [5], что при переходе в сильнощелочную область резко повышается скорость окисления лигнина и в воде, и в водно-органических системах, причем эффективность щелочного катализа в последних существенно выше. Таким образом, исследование поведения лигнина в водно-спиртовых растворах представляет несомненный интерес.

Применение метода калориметрии позволяет оценить влияние состава растворителя на процесс взаимодействия по величине энтальпии растворения. В работе [8] был установлен экзотермичный характер растворения лигнина в системе вода–этанол–гидроксид натрия и выбрано оптимальное с точки зрения термодинамики соотношение воды и спирта в растворителе. Отмечен «кинетический» характер тепловыделения, обусловленный многообразием процессов, имеющих место при взаимодействии лигнина с трехкомпонентной системой.

Очевидно, что химическая реакция образования фенолята натрия, а также взаимодействие алифатических гидроксильных групп лигнина с NaOH должны вносить значительный вклад в брутто-тепловой эффект взаимодействия.

Целью настоящей работы явилась количественная оценка энтальпии реакции нейтрализации фенольных гидроксидов модельных соединений структурного звена лигнина гидроксидом натрия в водных и водно-этанольных растворах.

В качестве низкомолекулярных аналогов структурного звена лигнина были выбраны фенол, ванилин и феруловая кислота, содержащие соответственно 18,1, 11,2 и 8,8 % фенольных гидроксидов, и вратаровый альдегид, в молекуле которого фенольный гидроксил отсутствует. Растворителями служили водный и водно-этанольный (40 масс. % спирта) растворы NaOH концентрацией 1 моль/л, вода и 40 %-й раствор этанола в воде.

Измерение теплот взаимодействия осуществляли на микрокалориметре МКДП-2, работающем в изопериболическом режиме. Температура оболочки калориметра ($25 \pm 0,1$)°C. Масса растворителя в каждом опыте оставалась постоянной, масса навески модельного вещества изменялась таким образом, чтобы концентрация его в ячейке калориметра после опыта составляла от 1 до 5 г на 1000 г растворителя. Измерение теплового эффекта для каждой концентрации проводили 3–4 раза. Значение энтальпии растворения рассчитывали по формуле

$$\Delta H = - Q / m,$$

где ΔH – энтальпия растворения, Дж/моль;

Q – регистрируемый тепловой эффект процесса, Дж;

m – количество молей модельного вещества, участвующего в реакции, моль.

Поскольку в исследованном интервале концентраций изменение ΔH носит линейный характер, полученные данные аппроксимировали уравнением вида

$$-\Delta H = A + BC,$$

в котором величина A дает энтальпию растворения вещества при бесконечном разведении, т. е. по сути первую интегральную энтальпию растворения ΔH_0 .

Соединение	Значения ΔH_0 , кДж/моль, в растворителе			
	Водный раствор NaOH	Водно-этанольный раствор NaOH	Вода	Раствор этанола в воде
Фенол	$-22,07 \pm 3,30$	$-16,31 \pm 0,76$	-	$9,36 \pm 0,73$
Ванилин	$-12,70 \pm 0,62$	$-8,55 \pm 0,63$	$26,27 \pm 1,14$	$28,47 \pm 0,53$
Феруловая кислота	$-48,50 \pm 0,70$	$-45,02 \pm 1,22$	-	-
Вератровый альдегид	$17,14 \pm 1,82$	$25,07 \pm 1,46$	-	-

В таблице приведены численные значения ΔH_0 , рассчитанные в качестве свободного члена уравнения прямой, для исследованных веществ в различных растворителях.

Анализ результатов показывает, что экзотермичность растворения бесспорно обусловлена протеканием химической реакции в системе, поскольку при отсутствии возможности нейтрализации гидроксид-ионов (вератровый альдегид во всех растворителях, ванилин в воде, фенол и ванилин в растворе этанола в воде) процесс растворения носит эндотермичный характер и дает достаточно высокие положительные значения ΔH_0 .

Во всех остальных случаях процесс экзотермичен, причем следует отметить, что при переходе от водного растворителя к водно-этанольному экзотермичность несколько снижается. Подобный эффект был отмечен при растворении неорганических электролитов в смешанных растворителях [2]. При добавлении спирта к воде происходит внедрение его молекул в полости водного каркаса и стабилизация структуры растворителя, а чем прочнее структура, тем эндотермичнее процесс растворения. Молекулы спирта не способны конкурировать с молекулами воды при образовании сольватных оболочек до тех пор, пока их число не превысит число вакансий в водном каркасе и не нарушится сквозная структура воды. Только тогда образуются смешанные сольваты.

Кроме того, уменьшение константы ионизации фенольных гидроксидов при переходе от воды к спирту (например, для фенола $pK_i = 9,9...12,5$ [1], для ванилина $-7,5...8,7$ [4]) также снижает общую экзотермичность процесса.

Из данных таблицы видно, что энтальпия реакции нейтрализации фенольного гидроксидов в ванилине составляет $-38,97$ кДж/моль в воде и $-37,02$ кДж/моль в водно-этанольном растворе; для фенола эта величина равна $-25,67$ кДж/моль в водно-этанольном растворе.

Полученные цифры сравнимы с результатами работы [6], в которой были определены теплоты взаимодействия некоторых модельных соединений лигнина с водными растворами щелочи.

Замена карбонильной группы (ванилин) на пропановую цепочку (феруловая кислота) увеличивает теплоту взаимодействия на $(35,80 \pm 0,70)$ кДж/моль в водной среде и на $(36,47 \pm 1,22)$ кДж/моль в

водно-спиртовой среде, т. е. они практически одинаковы. Это подтверждает экзотермичность процесса взаимодействия алифатических гидроксильных групп с гидроксидом натрия.

Таким образом, на примере низкомолекулярных аналогов структурного звена лигнина показано, что экзотермичность процесса растворения лигнина в водном и водно-этанольном растворах NaOH обусловлена реакцией нейтрализации гидроксильных групп. Для ванилина и фенола определены значения энтальпии нейтрализации фенольного гидроксила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. - Киев: Наукова думка, 1974. - 991 с. [2]. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. - Л.: Химия, 1976. - 328 с. [3]. Непенин Ю.Н., Мялицына Л.О., Жалина В.А. Варки целлюлозы с различными органическими растворителями // Целлюлоза, бумага, картон: Обзорн. информация. - 1984. - Вып. 8. - 4 с. [4]. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-}/[W(CN)_8]^{4-}$. 2. Окисление ванилина / А. М. Айзенштадт, К. Г. Боголицын, В. Г. Крунчак и др. // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 153 - 157. [5]. Поварова А.Ю., Чупка Э.И. Эффективность кислотно-основного и окислительно-восстановительного катализа при окислении древесины в водно-органических средах // Лесн. журн. - 1994. - № 3. - С. 81 - 85. - (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Якобсон М.К., Эриньш П.П., Закис Г.Ф. Микрокалориметрическое исследование взаимодействия лигнина механического размола березовой древесины с растворами щелочи // Химия древесины. - 1976. - № 2. - С. 88 - 95. [7]. Goe M., John K., April G. Mild wood delignification with alkali in water-alcohol medium // Prog. 3 Pasif. chem. eng. congr, Seoul, May 8 - 11, 1983. - Seoul, 1983. - Vol. 4. - P. 209 - 213. [8]. Skrebets T., Bogolitsyn K., Zarubin Yu. The influence of ethanol addition on dissolution of lignin in NaOH-water solutions // Abstr. 4th European workshop on lignocellulosics - Italy, Stresa, September 8 - 11, 1996. - Italy: & Pulps, 1996. - P. 453 - 455.

УДК 547.992.3

К. Г. БОГОЛИЦЫН, Н. В. РЯБЕВА, Т. Э. СКРЕБЕЦ, А. Н. ЧАЙНИКОВ



Рябева Наталья Викторовна родилась в 1969 г., окончила в 1991 г. Архангельский лесотехнический институт, младший научный сотрудник Научно-исследовательского института химии и химической технологии древесины при Архангельском государственном техническом университете. Имеет 8 научных трудов в области исследования физико-химических свойств растворов лигнинов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСАНЛИГНИНА В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ*

Исследовано влияние температуры на гидродинамические и термодинамические характеристики растворов диоксанлигнина сосны в ряде апротонных растворителей с различной полярностью.

Temperature influence has been investigated on hydrodynamic and thermodynamic characteristics of solutions of pine dioxanelignin in a set of aprotic solutions with different polarity.

Механизм растворения лигнина чрезвычайно сложен и недостаточно изучен, что связано с особенностями его химической природы, трехмерной сетчатой структурой, полидисперсностью. Для изучения структуры и поведения макромолекул лигнина в растворах необходимо проведение комплексных исследований с применением реологических и термохимических методов, а также детальное изучение всех факторов, влияющих на процесс взаимодействия в системе полимер-растворитель.

Одним из таких факторов является температура. Как известно из физикохимии растворов полимеров, изменение температуры незначительно влияет на внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия и практически не сказывается на величине потенциального барьера вращения [9]. Однако с повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекул и появляется возможность преодоления потенциального барьера. Скорость поворотов и крутильных колебаний звеньев молекул возрастает, увеличивается и кинетическая гибкость цепи, которая определяет многие свойства полимеров. Влияние температуры на физико-химические свойства растворов полимеров связано с изменением степени набухания, возможностью конформационных переходов, а также спецификой диполь-дипольных взаимодействий.

Авторы работы [5] определили наличие нижней критической температуры растворения (НКТР) и установили, что системы диоксанлигнин-диоксан и диоксанлигнин-ДМФА имеют отрицательный температурный коэффициент характеристической вязкости и снижение термодинамического качества диоксана и ДМФА по отношению к лигнину с повышением температуры. Сходный характер температурной зависимости был получен и для системы диоксанлигнин-ДМСО [4]. В

*Работа выполнена по ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения», подпрограмме «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

работе [13] показано улучшение термодинамических качеств ДМСО, ДМФА и диоксана по отношению к сульфатному лигнину, что еще раз подтверждает различие в механизмах процессов растворения технических и малоизмененных лигнинов.

Данные многих исследований взаимодействия лигнинов с растворителями свидетельствуют, что таковое в первую очередь определяется электронодонорно-акцепторными свойствами системы [3, 6, 10–12]. Исходя из этого представляется целесообразным изучить температурные зависимости физико-химических свойств лигнина в растворителях, обладающих различной полярностью, и установить корреляцию между этими зависимостями и полярностью растворителей при варьировании температурного фактора.

Объектом исследования был выбран диоксанлигнин (ДЛ), выделенный из древесины сосны по методу Пеплера [2], как типичный представитель природных малоизмененных лигнинов. Содержание функциональных групп в препарате, %: метоксильные – 14,8; общие гидроксильные – 10,9; общие кислые – 3,1; карбоксильные – 1,1; карбонильные – 5,9. Доведенный до постоянной массы ДЛ хранили в эксикаторе над оксидом фосфора, непосредственно перед приготовлением раствора его высушивали в вакуум-сушильном шкафу (температура $(60,0 \pm 0,1)$ °С, вакуум 0,09 МПа). Содержание воды в препарате ДЛ перед выполнением эксперимента менее 0,05 %.

Для исследования использовали органические апротонные растворители, показатели физико-химических свойств которых приведены в таблице (d^{20} – плотность, n^d – коэффициент преломления, $t_{\text{кип}}$ – температура кипения, ϵ – диэлектрическая проницаемость).

Растворы ДЛ готовили путем добавления растворителя к навеске лигнина и последующего выдерживания в течение 24 ч при температуре $(20,0 \pm 0,1)$ °С в воздушном термостате и периодическом перемешивании до полной гомогенизации.

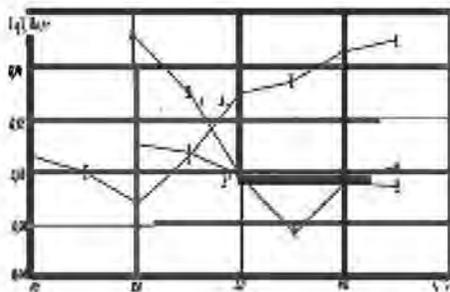
Вязкость растворов ДЛ измеряли вискозиметром Уббелоде (диаметр капилляра 0,54 мм) [8].

Термохимические исследования проводили при температуре $(25,0 \pm 0,1)$ °С на дифференциальном калориметре МКДП-2, изготовленном в Институте химии нефти СО РАН (г. Томск).

Как известно [9], для каждого раствора полимера существует Θ -температура (точка Флори), при которой он ведет себя как идеальный. При этом коэффициент набухания $\alpha = 1$, т. е. макромолекулярный клубок находится в «невозмущенном состоянии», а его размеры

Растворитель	d^{20} , кг/м ³	n^d	$t_{\text{кип}}$, °С	ϵ
ДМСО	1101	1,4770	189,0	49,0
ДМФА	948	1,4269	153,0	36,7
Диоксан	1040	1,4269	101,1	2,1

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов ДЛ от температуры T : 1 – ДМСО; 2 – ДМФА; 3 – диоксан (эти обозначения приняты и на рис. 2–4)



определяются только гибкостью цепи. Θ -температуру растворов ДЛ определяли по методу Адамски, основанному на исследовании зависимостей плотности и показателя преломления растворов от температуры [1].

Для изученных систем нами были получены следующие значения Θ -температуры: ДЛ–ДМСО – 35 °С; ДЛ–ДМФА – 20 °С; ДЛ–диоксан – 40 °С.

Связь между характеристической вязкостью растворов ДЛ и температурой отражают графики, приведенные на рис. 1.

Полученные данные позволили рассчитать ряд гидродинамических и термодинамических параметров [4, 8, 13]. Как видно из рис. 2–4, температурные зависимости для растворов ДМСО и ДМФА носят экстремальный характер: наблюдается ухудшение термодинамического качества растворителей с повышением температуры до точки Флори; дальнейшее нагревание растворов приводит к его улучшению. Для системы ДЛ–диоксан получена зависимость, близкая к линейной: термодинамическое качество растворителя снижается плавно.

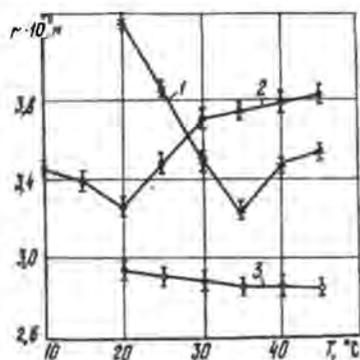


Рис. 2. Зависимость гидродинамического радиуса r макромолекул ДЛ в растворах от температуры

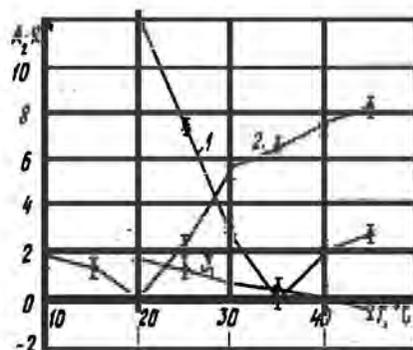


Рис. 3. Зависимость второго вирального коэффициента A_2 для систем ДЛ–растворитель от температуры

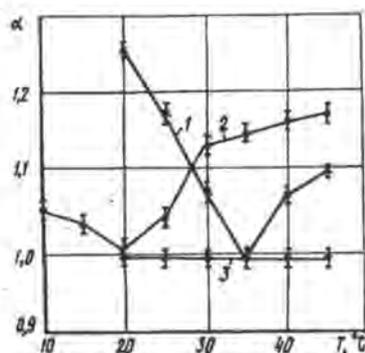


Рис. 4. Зависимость коэффициента набухания α ДЛ от температуры

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что сильнополярные апротонные растворители являются хорошими (в термодинамическом смысле) для исследуемого ДЛ. Поскольку температурный интервал для проведения данного эксперимента ограничен (при температуре выше 60°C ДЛ теряет свои первоначальные свойства), можно сделать вывод, что для растворов ДЛ в ДМСО и ДМФА невозможно достичь ни ВКТР (верхней критической температуры расслоения), ни НКТР, ни, тем более, расслоения системы на две фазы.

Совсем иной характер носит взаимодействие ДЛ–диоксан. Изменение физико-химических параметров с увеличением температуры для данной системы незначительно, однако тенденция к ухудшению термодинамического качества растворителя, несомненно, прослеживается. В интервале температур $20\text{--}40^\circ\text{C}$ растворы ДЛ в диоксане находятся в состоянии, близком к идеальному. При температуре выше 40°C наблюдается опалесценция – первый признак расслоения гомогенной системы на две фазы. Хотя в нашем эксперименте не отмечено полного расслоения системы, но можно полагать, что система ДЛ–диоксан имеет НКТР.

Полученные данные показывают, что теория Флори – Хаггинса недостаточно полно описывает поведение растворов малоизмененных лигнинов, так как не объясняет существования систем с НКТР. Кроме того, данная теория предполагает только атермический или эндотермический характер растворения, т. е. взаимодействие полимер–полимер считается более предпочтительным, чем полимер–растворитель [7]. Однако практика показывает, что это не всегда так.

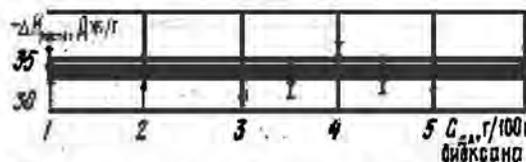


Рис. 5. Зависимость $\Delta H_{\text{раств}}^{\text{ДЛ}}$ в диоксане от концентрации ДЛ ($C_{\text{ДЛ}}$)

Проведенные нами термохимические исследования выявили экзотермический характер взаимодействия ДЛ как с сильнополярным ДМСО, так и со слабополярным диоксаном. Как видно из рис. 5, зависимость

удельной теплоты растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ от концентрации $C_{\text{дл}}$ для системы ДЛ–диоксан практически отсутствует, а сами значения $\Delta H_{\text{раств}}$ сравнительно невелики. Для системы ДЛ–ДМСО (рис. 6) получено резкое уменьшение $\Delta H_{\text{раств}}$ с увеличением $C_{\text{дл}}$ в диапазоне 0,45...0,70 г/100 г растворителя. Это обусловлено сопровождающими растворение процессами (ассоциация, сольватация), а также различной степенью проникновения растворителя внутрь макромолекулярного клубка. И хотя в целом тепловой эффект растворения ДЛ в ДМСО положительный, некоторые сопровождающие процессы могут быть эндотермичны. Как следует из физикохимии полимеров, отрицательное значение теплот растворения ароматических высокомолекулярных углеводородов связано с изменением свободных объемов конформеров. При взаимодействии лигнина с растворителем имеет место первоначальное увеличение объема макромолекулярных клубков полимера за счет проникновения молекул растворителя внутрь сферы. Имеющий место эндотермический эффект оказывает заметное влияние на суммарную теплоту взаимодействия.

Для малоизмененных лигнинов процесс растворения связан с большими энергиями взаимодействия полимера с растворителем, поэтому первичные эндотермические эффекты достаточно малы и общий тепловой эффект остается положительным. При увеличении концентрации раствора происходит уменьшение степени сольватации, а следовательно и теплот сольватации. Таким образом, соотношение между экзо- и эндотермичностью процесса растворения изменяется в пользу последней – суммарная теплота взаимодействия снижается. В диапазоне концентраций 0,70...1,00 г/100 г ДМСО наблюдается область наибольшего вклада эндотермических процессов в суммарный тепловой эффект.

По мере увеличения концентрации ДЛ в растворе картина меняется, все большее влияние начинает оказывать полимер-полимерное взаимодействие макромолекул в растворе (процессы ассоциации). Происходит увеличение количества центров агрегации макромолекул, в растворе образуются более плотные макромолекулярные клубки. Эти процессы обуславливают возрастание суммарной теплоты взаимодействия полимер–растворитель. Отсутствие подобных эффектов в системе ДЛ–диоксан и малые тепловые эффекты растворения подтверждают близость данной системы к Θ -условиям.

Выводы

1. Термодинамические качества сильнополярных апротонных растворителей (ДМСО, ДМФА) по отношению к ДЛ достаточно высоки по сравнению со слабополярным диоксаном.

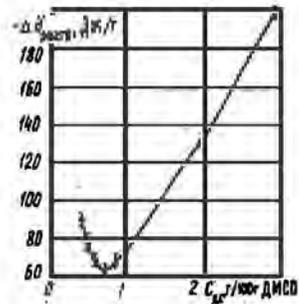


Рис. 6. Зависимость $\Delta H_{\text{раств}}$ ДЛ в ДМСО от $C_{\text{дл}}$

2. Теория Флори–Хаггинса недостаточно полно описывает растворы малоизмененных лигнинов.

3. В диапазоне концентраций 0,70...1,00 г ДЛ на 100 г ДМСО наблюдается область наибольшего вклада эндотермических процессов в суммарный тепловой эффект.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Адамски П. Новый метод определения Θ -температуры растворов полимеров // ВМС. - 1970. - Сер. А, т. 12. - С. 2770 - 2773. [2]. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. - М.: Наука, 1973. - 296 с. [3]. Исследование конформационных превращений диоксанлигнина в органических растворителях / К.Г. Боголицын, Н.В. Рябева, Н.Н. Волкова, И. Вадсе // Лесн. журн. - 1994. - № 5 - 6. - С. 109 - 117. - (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Карманов А.П., Давыдов В.Д., Богомоллов Б.Д. Свойства разбавленных растворов и структурные особенности некоторых препаратов лигнина // Химия древесины. - 1981. - № 4. - С. 50 - 57. [5]. Карманов А.П. Структура и полимерные свойства природного лигнина и его биосинтетических аналогов дегидрополимеров: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. - Уфа, 1995. - 48 с. [6]. Пилюгина Л.Г., Васильева Т.М., Мищенко К.П. Взаимодействие сульфатного и медноаммиачного лигнинов с диоксаном при 25 °С // Журн. прикладн. химии. - 1972. - № 9. - С. 2017 - 2023. [7]. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. - М.: Химия, 1978. - 328 с. [8]. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - 335 с. [9]. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 554 с. [10]. Термодинамика поведения нативных лигнинов в органических растворителях / Т. Э. Скребец, А. Ю. Гурьев, Н. В. Рябева, К. Г. Боголицын // Лесн. журн. - 1994. - № 1. - С. 103 - 109. - (Изв. высш. учеб. заведений). [11]. Энтальпии взаимодействия лигнина с органическими растворителями / Г. М. Тельшева, В. Г. Цветков, Г. Н. Лебедева, Е. П. Коновалова // Химия древесины. - 1987. - № 2. - С. 81 - 83. [12]. Bogolitsyn K. Thermodynamic of wood matrix state // Abstr. International symposium "Cellucon' 93", Sweden, Juna, 1993. - P. 52. [13]. Brown W. Solution properties of lignin. Thermodynamic properties and molecular weight determination // J. Appl. Polim. Sc. - 1967. - Vol. 11. - P. 2381 - 2396.

УДК 630*86:547.992.3

*О. Ф. ГОРБУНОВА, С. А. ВЕРБИЦКАЯ, К. Г. БОГОЛИЦЫН***ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ
В ЭТАНОЛЬНО-ВОДНОЙ СРЕДЕ
НА ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСАНЛИГНИНОВ**

Изучено изменение состава и свойств диоксанлигнинов ели и березы при обработке азотной кислотой и щелочью в этанольно-водной среде. Показано, что при низких концентрациях кислоты преобладают конденсационные превращения, при высоких – деметилирование и окислительная деструкция лигнинов.

Changes in composition and attributes of dioxanelignins of spruce and birch have been studied when treated by nitric acid and alkali in ethanol-aqueous environment. It has been shown, that condensing conversions prevail in low acid concentrations, whereas demethylation and oxidizing destruction of lignins predominate in high concentrations.

Ранее [2] нами было установлено, что при обработке елового диоксанлигнина азотной кислотой и щелочью в этанольно-водных растворах в условиях делигнификации (продолжительность пропитки при температуре 60 °С и концентрации HNO 43...48 г/л – 2 ч, варки при 85...90 °С и концентрации HNO 30 г/л – 2 ч) наблюдалась инактивация лигнина, в результате чего до 60 % его становилось нерастворимым в диоксане и щелочи. В соответствующих условиях, но при использовании водной среды, этого не наблюдалось.

Образование нерастворимого лигнина при обработке диоксанлигнина (ДЛ) можно соотнести с присутствием остаточного лигнина в целлюлозной массе и, особенно, непроваре [1], которые получают при делигнификации древесины.

Цель данной работы – установить влияние концентрации азотной кислоты в этанольно-водной среде на образование нерастворимых лигнинов из ДЛ ели и березы (как наиболее близких к природным) и исследовать изменение их состава и свойств.

В ходе эксперимента концентрацию азотной кислоты изменяли от 25...28 г/л (0,40...0,45 моль/л) до 120...130 г/л (1,90...2,10 моль/л). Температура обработки – 85...90 °С; продолжительность как I (кислотной), так и II (щелочной) стадий – 1 ч; концентрация щелочи на II стадии – 5%.

Диоксанлигнины были получены по методике [2], выход очищенного продукта около 12...13 % от исходной древесины.

Для проведения азотнокислотных обработок к 2,0 г ДЛ, помещенного в круглодонную колбу, добавляли 30 мл этанольно-водного раствора (1:1) азотной кислоты необходимой концентрации и нагревали при температуре 85...90 °С с обратным холодильником в течение 1 ч. Нерастворившийся лигнин отделяли фильтрованием через стеклянный фильтр, промывали небольшим (15...20 мл) количеством этанольно-водного (1:1) раствора. Нерастворившийся остаток, вновь помещенный в круглодонную колбу, заливали 30 мл 5 %-го гидроксида натрия в этанольно-водном растворе (1:1) и снова нагревали 1 ч на водяной бане.

По окончании щелочной обработки щелочной раствор отфильтровывали, нерастворившийся лигнин промывали этанольно-водным раствором (20...30 мл), выделенный остаток 10...15 мин обрабатывали горячим раствором соляной кислоты, промывали горячей водой до отрицательной реакции на кислоту и сушили, получая нерастворимый на II стадии лигнин.

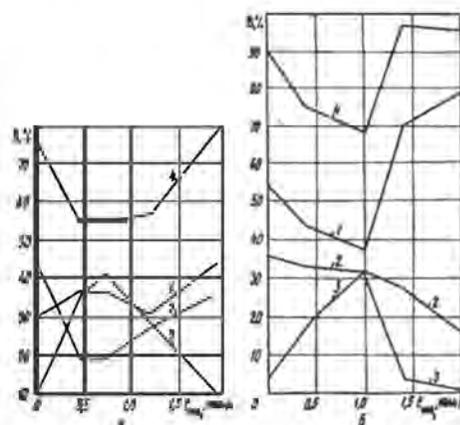
Из кислого азотнокислотного раствора часть лигнина осаждали при охлаждении до комнатной температуры, раствор после отделения осадка частично упаривали в вакууме, снова отделяли осадок фильтрованием и получали растворимый на I азотнокислотной стадии лигнин.

Из щелочного раствора после добавления воды лигнин осаждали при подкислении 3...5 н. соляной кислотой, отфильтровывали (или отфильтровывали) растворы и получали растворимый на II щелочной стадии лигнин.

Содержание растворимого лигнина в маточных растворах определено методом УФ-спектроскопии при длине волны $\lambda = 280$ нм в буферном растворе (рН 6) на спектрофотометре СФ-46. Полярографические исследования выполнены на полярографе ПУ-1 в переменноточном режиме ТАСТ с принудительным отрывом ртутных капель (фон – 0,05 М гидроксид лития) [2]. Функциональные группы и элементный состав определены по известным методикам [3, 4], молекулярные массы – методами неустановившегося равновесия на ультрацентрифуге [6] и жидкостной хроматографии. ИК-спектры записаны на спектрофотометре «Specord M80» в области частот 600...4000 см⁻¹ (20...40 мг лигнина растирали в агатовой ступке с тремя каплями вазелинового масла до получения однородной массы, которую помещали между пластинами бромистого калия), УФ-спектры – на спектрофотометре СФ-46 в области 220...400 нм (концентрация лигнина 40...50 мг/л) [3].

В результате обработок диоксанлигнинов при меняющейся концентрации HNO₃ было получено три типа образцов: растворимые на I стадии после HNO₃-обработки, растворимые на II щелочной стадии и нерастворимые на II стадии.

Рис. 1. Выход лигнинов (В) после HNO_3 - NaOH -обработки ДЛ ели (а) и березы (б): 1 – растворимые на I стадии; 2 – растворимые на II стадии; 3 – нерастворимые на II стадии; 4 – растворимые на I + II стадиях (C_{HNO_3} – концентрация азотной кислоты)



Выход лигнинов, полученных в результате обработки ДЛ ели и березы, представлен в табл. 1 и на рис. 1.

Из полученных данных следует, что при обработках ДЛ в этанольно-водной среде выход образующихся щелоченерастворимых лигнинов зависит от концентрации азотной кислоты: с ростом концентрации HNO_3 до 45,0...63,0 г/л (0,7...1,0 моль/л) отмечается увеличение выхода щелоченерастворимого лигнина до 42,5 % для елового и до 32,5 % для березового ДЛ. Дальнейшее повышение концентрации HNO_3 до 75,0...130,0 г/л (1,2...2,0 моль/л) приводит к снижению выхода щелоченерастворимого лигнина (до 30,0...9,5 % для елового и до 4,0...1,0 % для березового ДЛ).

Таблица 1
Влияние концентрации HNO_3 в этанольно-водной (1:1) среде на поведение ДЛ ели и березы при HNO_3 - NaOH -обработке

Концентрация HNO_3 , г/л (моль/л)	На I стадии определено, % от исходного (выделено, % от растворившегося)	На II стадии		Всего, %
		определено, % от исходного (выделено, % от растворившегося)	выделено нерастворимого, %	
Еловый ДЛ (ДЛ-94)				
0,00 (0,00)	46,0 (...)	40,0 (...)	10,0	96,0
28,35 (0,45)	36,6 (87,9)	19,2 (65,1)	36,0	91,8
45,00 (0,71)	36,7 (69,5)	19,0 (72,0)	42,5	98,2
75,00 (1,19)	30,9 (50,0)	28,1 (70,2)	30,0	89,0
120,0 (1,90)	44,0 (55,7)	36,0 (72,3)	9,5	89,5
Березовый ДЛ (ДЛ-96)				
0,00 (0,00)	54,4 (87,6)	36,2 (89,8)	5,0	95,6
26,20 (0,42)	43,3 (62,4)	33,0 (65,2)	18,5	94,8
63,00 (1,00)	37,0 (44,4)	32,0 (34,4)	32,5	101,5
90,00 (1,42)	69,8 (32,3)	28,3 (2,5)	4,0	102,1
130,00 (2,04)	79,1 (29,7)	17,5 (28,6)	1,0	97,6

В кислый этанольно-водный раствор при концентрации азотной кислоты до 1,2 моль/л переходит 30,0...36,7 % елового лигнина, количество которого увеличивается до 44,0 % при повышении концентрации HNO_3 до 2,0 моль/л. При обработках березового ДЛ с изменением концентрации HNO_3 от 0,0 до 1,0 моль/л наблюдалось снижение количества кислоторастворимого лигнина от 54,4 до 37,2 % и далее увеличение до 70,0...80,0 % при концентрации кислоты 1,4...2,1 моль/л.

Количество щелочерастворимого лигнина из елового ДЛ при концентрации HNO_3 0,4...0,7 моль/л сохраняется постоянным (19,0 %), как и кислоторастворимого (36,6...36,7 %), а с повышением концентрации до 1,2...1,9 моль/л увеличивается до 28,0...36,0 %.

Количество щелочерастворимого лигнина из березового ДЛ после II стадии обработки снижается от 36,2...33,0 % (0,0...0,4 моль / л HNO_3) до 17,5 % (2,1 моль / HNO_3 л). Снижению количества щелоченерастворимого и щелочерастворимого лигнина при обработках березового ДЛ в области концентраций HNO_3 1,4...2,1 моль/л, как уже отмечено, соответствует значительное повышение количества лигнина, растворившегося на I (кислотной) стадии обработки (до 70,0...79,0 %). Более низкие выходы щелоченерастворимых лигнинов из березового ДЛ указывают на менее выраженную способность его к конденсационным превращениям.

Повышение молекулярных масс растворимых лигнинов по сравнению с исходными, которое сопровождается увеличением выхода нерастворимых лигнинов и некоторым увеличением в них содержания углерода (табл. 2) при концентрации кислоты 0,4...1,0 моль/л, также свидетельствует о прохождении процессов конденсации. Увеличение концентрации HNO_3 сопровождается снижением молекулярных масс растворимых лигнинов.

Исследование функционального состава лигнинов, полученных из кислого и щелочного растворов, после их обработки (табл. 2) показало значительное влияние концентрации HNO_3 на содержание метоксильных групп: для всех образцов отмечается снижение OCH_3 -групп и увеличение COOH -групп с ростом концентрации HNO_3 .

Для каждого вида лигнина было рассчитано количество OCH_3 -групп в процентах от их содержания в исходных лигнинах. Графические зависимости представлены на рис. 2, а. Анализируя графики, можно отметить следующую закономерность: изменение концентрации HNO_3 от 0,0 до 1,0 моль/л приводит к резкому снижению содержания OCH_3 -групп в растворимых лигнинах I и II стадий (на 40 % для елового – кривые 1, 2 и на 40...50 % для березового – кривые 1', 2'). Дальнейшее увеличение концентрации HNO_3 до 2,0 моль/л не приводит к изменению их содержания.

У нерастворимых лигнинов (из елового и березового ДЛ) наблюдалось медленное снижение содержания OCH_3 -групп (кривые 3, 3'):

на 15 % при концентрации HNO_3 , 0,0...1,0 моль/л, на 35...40 % с увеличением концентрации HNO_3 до 2,0 моль/л.

Таблица 2

Характеристика лигнинов

Лигнин	Концентрация HNO_3 , г/л	Содержание функциональных групп, % в лигнине						Среднемассовая молекулярная масса M_w
		OCH_3	CO	COOH*	ОН $_{\phi}$	NO_2	C	
Полученный из елового ДЛ:								
растворимый на I стадии	0,0	14,29	3,83	0,73	3,38	0,00	61,5	11 500
	28,0	14,24	4,71	2,66	0,21	0,21	63,4	27 400
	45,0	10,12	7,31	6,66	1,23	1,36	59,2	29 500
	75,0	9,10	8,34	9,15	1,19	1,59	50,6	15 700
	120,0	9,06	7,97	8,61	2,19	1,60	53,7	13 070
растворимый на II стадии	0,0	14,69	1,88	1,48	2,96	0,00	56,8	27 000
	28,0	15,16	2,63	1,45	5,10	0,07	60,4	20 000
	45,0	10,12	3,87	3,93	2,19	0,22	51,5	20 300
	75,0	10,27	4,74	6,25	1,29	0,60	55,0	13 090
	120,0	8,87	4,12	7,85	1,06	0,66	52,1	10 160
нерастворимый на II стадии	0,0	14,62	2,26	0,95	62,2	...
	28,0	15,24	1,69	0,47	4,36	...	66,9	...
	45,0	14,70	2,61	1,78	3,44	...	63,0	...
	75,0	11,90	3,23	2,57	2,79	...	57,0	...
	120,0	9,40	4,12	5,31	57,0	...
Полученный из березового ДЛ:								
растворимый на I стадии	0,0	18,96	4,76	0,86	1,95	0,00	...	16 060
	26,0	15,82	6,39	3,76	2,04	0,99	66,2	30 110
	63,0	8,36	13,18	10,12	1,68	0,70	62,8	39 280
	90,0	8,73	8,98	8,93	1,06	1,00	67,1	16 170
	130,0	9,02	11,62	8,84	1,18	1,02	57,5	15 700
растворимый на II стадии	0,0	17,25	2,78	2,26	1,71	0,00
	26,0	16,45	2,16	1,58	2,12	0,11	59,5	19 620
	63,0	10,15	3,69	4,16	1,38	0,14	63,3	33 380
	90,0	10,14	...	6,48	0,82	0,31	53,1	10 890
	130,0	8,71	4,54	6,83	0,85	0,34	55,5	11 230
нерастворимый на II стадии	0,0	17,29	...	1,19	3,50	...	66,2	...
	26,0	16,03	2,54	0,88	65,5	...
	63,0	12,07	3,27	2,43	3,77	...	67,1	...
	90,0	7,93	...	6,47	57,5	...
	130,0	12,07
ДЛ-94	-	15,83	3,58	0,75	3,21	-	62,7	22 500
ДЛ-96	-	18,99	4,88	1,58	2,81	-	64,6	16 050

* Определено в расчете на ОН-группы.

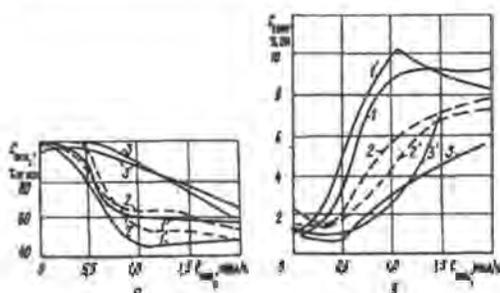


Рис. 2. Изменение содержания метоксильных C_{mox} (а) и карбоксильных C_{coo} (б) групп в лигнинах после HNO_3 - NaOH -обработки ДЛ ели (цифры без штриха) и березы (со штрихом): 1, 1' – растворимые на I стадии; 2, 2' – растворимые на II стадии; 3, 3' – нерастворимые

Связь между содержанием карбоксильных групп и концентрацией HNO_3 представлена на рис. 2, б. Как видно из табл. 2 и рис. 2, б, наибольшее содержание COOH -групп (до 9,0...10,0 % в расчете на OH) наблюдается при концентрации азотной кислоты 1,0...1,2 моль/л, т. е. при тех же значениях, что и у OSCH_3 -групп (кривые 1, 1'). Для растворимых лигнинов II стадии наибольшее количество COOH -групп составляет 6,25...7,25 % (еловый ДЛ) и 6,48...6,83 % (березовый ДЛ) при концентрации азотной кислоты 1,2...2,0 моль/л.

У нерастворимых лигнинов наблюдалось более низкое содержание карбоксильных групп (для елового и березового ДЛ соответственно 0,47...1,78 % и 0,88...2,43 % при концентрации кислоты 0,4...1,0 моль/л, 3,57...5,31 % и 6,47 % при концентрации кислоты 1,2...2,0 моль/л), которое повышалось на 3,0...5,0 % (или в 4–7 раз) по сравнению с исходными ДЛ.

Эти изменения в содержании COOH -групп подтверждаются данными ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах нерастворимых лигнинов отмечены (рис. 3) полосы поглощения карбоксильных групп (1700...1720 cm^{-1}), относительная интенсивность которых сравнима с полосой поглощения скелетных колебаний ароматического кольца (1600 и 1505 cm^{-1}).

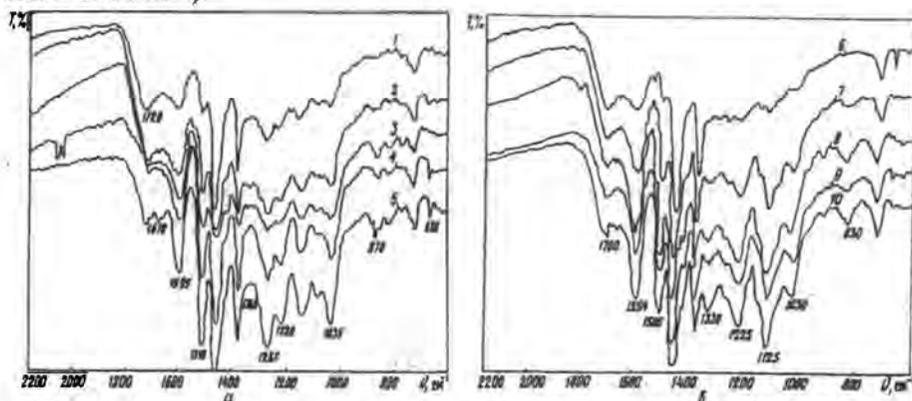
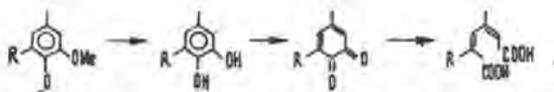


Рис. 3. ИК-спектры нерастворимых лигнинов после HNO_3 - NaOH -обработки ДЛ ели (а) и березы (б) в этанольно-водной среде при различной концентрации HNO_3 : 1 – 1,90 моль/л; 2 – 1,20; 3 – 0,71; 4 – 0,44; 5, 10 – исходный ДЛ; 6 – 1,43; 7 – 1,00; 8 – 0,41; 9 – 0,00 моль/л (T – пропускание, ν – частота)

Увеличение количества карбонильных групп в основном наблюдается для кислоторастворимых лигнинов после I стадии (из елового и березового ДЛ) при концентрации HNO_3 0,4...0,7 моль/л и выше. У лигнинов после II (щелочной) стадии (как щелочерастворимых, так и щелоченерастворимых) происходят незначительные колебания в содержании СО-групп, не превышающие их первоначального содержания в исходных ДЛ.

Из данных табл. 3 и рис. 4, а, б, представляющих соотношение ОСН_3 -, СООН - и СО -групп и их изменение по сравнению с исходным (выражены количеством групп на единицу лигнина с молекулярной массой, равной 1000, или в мг-экв/г), можно видеть, что для кислого и некоторых образцов щелочерастворимых лигнинов (особенно из еловых ДЛ) снижение метоксильных групп на одну единицу приводит к увеличению примерно на две единицы СООН -групп, т. е. реакция деметилирования лигнина идет по схеме окислительного расщепления кольца:



Для кислоторастворимых лигнинов из березового ДЛ такое соотношение наблюдается в меньшей степени. Однако, если учесть количество СООН - и СО - групп, тогда и для них будет иметь место соотношение, как и для еловых ДЛ.

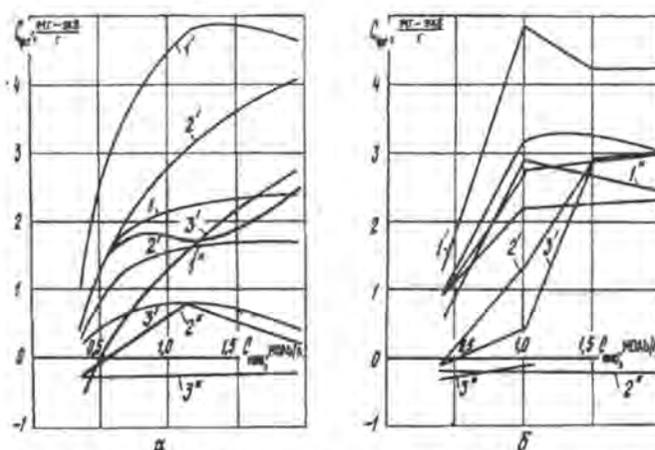


Рис. 4. Влияние концентрации HNO_3 на изменение содержания функциональных групп $\text{C}_{\text{ф.г}}$ (по сравнению с исходными ДЛ) после HNO_3 - NaOH -обработки в этанольно-водной (1:1) среде елового (ДЛ-94) (а) и березового (ДЛ-96) (б) ДЛ: 1, 2, 3 – снижение ОСН_3 -групп; 1', 2', 3' – увеличение СООН -групп; 1'', 2'', 3'' – изменение СО -групп соответственно для растворимых на I и II стадиях и нерастворимых на II стадии

Соотношение между функциональными группами в результате деметилирования и окисления лигнинов

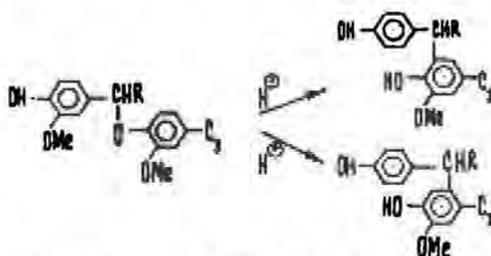
Концентрация HNO ₃ на I стадии, г/л (моль/л)	Содержание функциональных групп, мг-экв/г, в лигнине*									
	растворимом на I стадии			растворимом на II стадии			нерастворимом на II стадии			
	OCH ₃	COOH	CO	OCH ₃	COOH	CO	OCH ₃	COOH	CO	OH _φ
Полученный из елового ДЛ**										
28,0 (0,44)	4,59 (0,51)	1,56 (1,12)	1,68 (0,40)	4,89 (0,40)	0,85 (0,21)	0,94 (0,41)	4,92 (-0,34)	0,28 (-0,05)	0,60 (-0,32)	-
45,0 (0,71)	3,25 (1,84)	3,91 (3,47)	2,61 (1,33)	3,26 (1,84)	2,31 (1,87)	1,38 (0,10)	4,74 (0,36)	1,05 (0,61)	0,93 (-0,35)	2,56 (0,88)
75,0 (1,19)	2,94 (2,16)	5,38 (4,94)	2,98 (1,70)	3,31 (1,79)	3,68 (3,24)	1,69 (0,41)	3,83 (1,27)	2,10 (1,66)	1,15 (-0,13)	2,02 (0,16)
120,0 (1,90)	2,92 (2,18)	5,06 (4,62)	2,85 (1,57)	2,87 (2,23)	4,62 (4,18)	1,47 (0,19)	3,03 (2,07)	3,12 (2,68)	1,47 (0,19)	1,64 (-)
Полученный из березового ДЛ***										
26,0 (0,41)	5,10 (1,02)	2,21 (1,29)	2,28 (0,54)	5,30 (0,82)	0,93 (0,01)	0,77 (-0,97)	5,20 (0,92)	0,91 (-0,01)	0,52 (-1,22)	-
63,0 (1,00)	2,70 (3,42)	5,95 (5,03)	4,70 (2,96)	3,27 (2,85)	2,45 (1,53)	1,32 (-0,92)	3,89 (2,29)	1,43 (0,51)	1,17 (-0,57)	2,21 (0,56)
90,0 (1,43)	2,80 (3,32)	5,19 (4,27)	3,20 (1,46)	3,27 (2,85)	3,81 (2,89)	...	2,56 (3,56)	3,80 (2,88)	...	-
130,0 (2,06)	2,91 (3,21)	5,20 (4,28)	4,15 (2,41)	2,80 (3,32)	4,01 (3,09)	1,62 (-0,12)	3,89 (2,29)

* В скобках приведена разность между содержанием групп в исходных ДЛ и полученных после обработки (в случае OCH₃-групп) и разность между содержанием COOH и CO в полученных лигнинах и исходных ДЛ.

** Содержание функциональных групп в исходном образце, мг-экв/г: 5,10 – OCH₃; 0,44 – COOH; 1,28 – CO; 1,88 – OH_φ.

*** То же: 6,12 – OCH₃; 0,92 – COOH; 1,74 – CO; 1,65 – OH_φ.

Более низкое содержание фенольных гидроксильных групп (по сравнению с исходными) у растворимых лигнинов I и II стадий также указывает на реакции окисления, однако для нерастворимого лигнина из елового ДЛ (после II стадии), особенно при низких концентрациях HNO_3 (0,4...1,0 моль/л), наблюдалось их некоторое (не превышающее 1 %) увеличение, что можно объяснить реакциями перегруппировки [5, с. 95]:

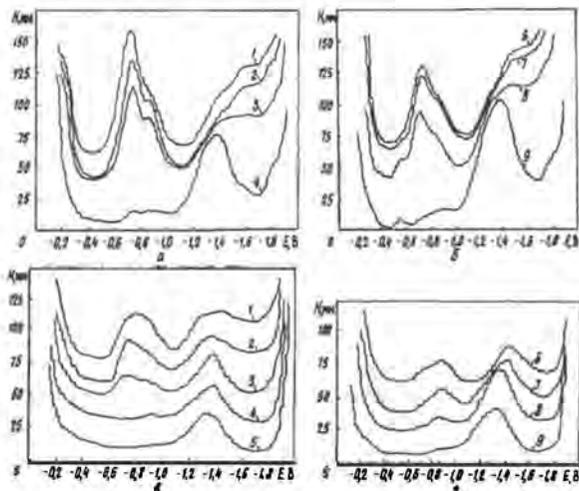


Снижение количества фенольных групп наблюдалось при увеличении концентрации HNO_3 .

В растворимых лигнинах из елового ДЛ при относительно высоких концентрациях HNO_3 (1,2...2,0 моль/л) отмечено более высокое содержание NO_2 -групп по сравнению с лигнинами из березового ДЛ (1,59...1,60 % против 1,00...1,02 %), что можно объяснить присутствием в нем дополнительного количества OCH_3 -групп. В щелочерастворимых лигнинах отмечается более низкое содержание NO_2 -групп как для лигнинов из ДЛ ели (0,60...0,66 %), так и ДЛ березы (0,31...0,34 %). Это свидетельствует о том, что реакция нитрования в гетерогенной среде (этанол-вода) идет в незначительной степени и мало влияет на растворение лигнина. Полярограммы кислото- и щелочерастворимых лигнинов представлены на рис. 5.

Данные ИК-спектроскопии нерастворимых лигнинов, полученных при концентрации HNO_3 1,4...2,0 моль/л, также указывают на

Рис. 5. Полярограммы лигнинов (концентрация 200...220 мг/л), полученных после HNO_3 - NaOH -обработки в этанольно-водной среде в условиях двухстадийной делигнификации елового (а, в) и березового (б, г) ДЛ после I (а, б) и II (в, г) стадий обработки при различной концентрации HNO_3 : 1 - 1,90 моль/л; 2 - 1,20; 3 - 0,71; 4 - 0,45; 5 - 0,00; 6 - 2,04; 7 - 1,40; 8 - 1,00; 9 - 0,42 моль/л (Н - высота пика; Е - потенциал)

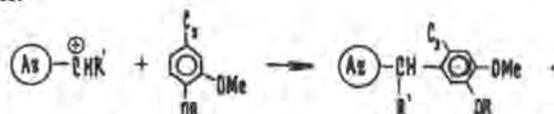


присутствие незначительного количества NO_2 -групп, о чем свидетельствует появление полос поглощения при 1340 и 1560 см^{-1} .

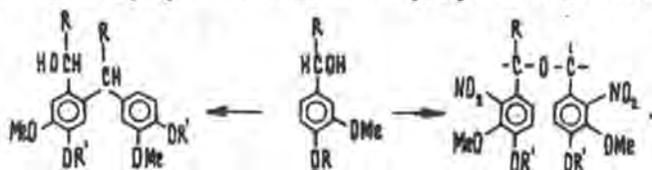
На основании сравнения состава и свойств трех типов лигнинов, образующихся после HNO_3 - NaOH -обработки ДЛ в этанольно-водной (1:1) среде, можно сказать, что реакции конденсации и окисления лигнина протекают в гетерогенной среде, в твердой фазе, когда его макромолекулы сильно сближены и необходимым образом ориентированы. При проникновении первых порций кислого катализатора (HNO_3) наиболее реакционноспособные группировки, содержащие карбонильные группы, участвуют в реакциях конденсации, о чем свидетельствует снижение их количества в образцах нерастворимых лигнинов, образующихся при низких концентрациях кислоты. Существование реакций конденсации [5] обусловлено присутствием структур, способных превращаться в ионы карбония. Например, группировки α -карбинола или его простого эфира, дающие ионы бензилкарбония:



которые взаимодействуют с другими ароматическими структурами в б-м положении:



В разбавленных растворах азотной кислоты (0,2...0,3 н.) соединения, содержащие бензилспиртовые группы перед нитрованием могут димеризоваться с образованием дибензилметановых и бензилэфирных структур, способствуя увеличению молекулярной массы лигнинов:



Таким образом, при увеличении концентрации азотной кислоты начинают преобладать реакции деметилирования и окислительной деструкции, приводящие к снижению молекулярной массы, а реакции конденсации сводятся к минимуму, в результате чего лигнин становится растворимым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горбунова О.Ф., Вербицкая С.А., Боголицын К.Г. Влияние условий азотнокислотно-щелочной обработки на поведение лигнина при делигнификации древесины // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 41 - 51. - (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Горбунова О.Ф., Вербицкая С.А., Боголицын К.Г. Изменение диоксанлигнина в условиях азотнокислотно-

щелочной делигнификации в водной и этанольно-водной средах // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 178 - 186. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Телышева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. - Рига: Зинатне, 1975. - 173 с. [4]. Коршун М.О., Гельман Н.Э. Новые методы элементарного микроанализа. - М.: Госхимиздат, 1949. - 118 с. [5]. Лигнины (структура, свойства и реакции) // Под ред. К. В. Сарканиена и К. Х. Людвига; Пер. с англ. - М.: Лесн. пром-сть, 1975. - 629 с. [6]. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации // Учеб. пособие. - Л.:ЛТА, 1978. - 74 с.

УДК 630*864

П. П. ТИРАНОВ, Т. Г. ШЕСТАКОВА

Тиранов Петр Прокопьевич родился в 1942 г., окончил в 1965 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник НИИ химии и химической технологии древесины Архангельского государственного технического университета. Имеет более 50 печатных трудов в области химии и технологии древесины, целлюлозы и бумаги.



СУЛЬФАТНЫЙ ЛИГНИН КАК ПЛАСТИФИКАТОР ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ И СЫРЬЕВЫХ ШЛАМОВ

Показана возможность и определены оптимальные условия эффективного использования лигнина в качестве пластификатора сырьевых шламов и цементных растворов.

The possibility is shown and the optimum conditions are determined for the efficient use of lignin as plasticizer of crude slimes and cement mortars.

Из технических лигнинов, используемых в качестве пластифицирующих добавок в цементные растворы и цементные сырьевые шламы, наиболее известны технические лигносульфонаты (ЛСТ) [1, 5, 7]. ЛСТ применяют в производстве цемента при мокром размоле цементного камня в процессе приготовления из него сырьевого шлама и при размолу клинкера, получаемого при обжиге шлама [5].

Присутствие добавки ЛСТ в сырьевом шламе ведет к его разжижению. В результате при сохранении предусмотренной технологическим процессом растекаемости шлама удается снизить расход воды на его приготовление, что позволяет сократить расход

топлива на испарение воды в процессе обжига. Путем введения в ЛСТ модифицирующей добавки в виде отработанного нейтрально-сульфитного щелока получен разжижитель ЛСТ-МЩ1, пригодный для использования в качестве пластификатора растворных и бетонных смесей [6]. Однако ЛСТ, получаемые на целлюлозно-бумажных комбинатах путем упаривания отработанных щелоков, характеризуются нестабильностью их качественных показателей. Они имеют высокое содержание сопутствующих органических (15...20 % от общей массы органических веществ) и минеральных (до 25 % от массы сухих веществ) примесей, что сдерживает их широкое применение. ЛСТ растворимы в кислых и щелочных средах, поэтому их выделение из отработанных щелоков требует таких затратных методов, как диализ, ультрафильтрация, обратный осмос. Поэтому они не нашли широкого промышленного применения.

В отличие от ЛСТ сульфатный лигнин не растворим в кислых средах, поэтому его можно выделить из отработанного щелока простым подкислением последнего, а затем очистить от сопутствующих примесей путем промывки водой. В результате по несложной технологии удастся получить очищенный продукт со стабильными качественными показателями.

С целью выявить новые перспективные направления использования сульфатного лигнина изучены его пластифицирующие свойства в составе цементных растворов и сырьевых шламов.

Для исследований использован сульфатный лигнин, выделенный из производственного черного щелока от варки хвойных пород древесины. Характеристика лигнина: зольность – 1,7 %, кислотность (в пересчете на серную кислоту) – 0,05 %; растворимость в воде – 3,6 %, в 0,1 н. HCl – 2,9 %, в 0,1 н. NaOH – 100,0 %, в этаноле – 54,8 %, в бутаноле – 38,4 %; содержание метоксильных групп – 11,40 %, сильнокислых (карбоксильных) – 6,57 %, карбонильных – 2,41 % [4].

Пластифицирующее (разжижающее) действие лигнина исследовали на цементном сырьевом шламе Савинского цементного завода. Контролировали изменение влажности шлама при сохранении им постоянной растекаемости $R = 50$ мм (по конусу МХТИ) в зависимости от количества лигнина, введенного в шлам. Были приготовлены образцы шлама, в которых массовую долю лигнина постепенно увеличивали от 0 до 3 %. Лигнин предварительно растворяли в растворе гидроксида натрия, затем вводили в шлам. Содержание воды в шламе подбирали таким образом, чтобы растекаемость его была постоянной. Для всех образцов определяли рН водной вытяжки. Для этого в шлам после определения влажности при $R = 50$ мм добавляли воду до 50 %-й концентрации, выдерживали в течение 20 ч и фугованием отделяли жидкую фазу (водная вытяжка).

В результате проведенных исследований получена концентрационная зависимость (рис. 1), отражающая влияние добавки лигнина на влажность шлама при постоянной его растекаемости ($R = 50$ мм). Эта зависимость имеет экстремальный характер с минимумом при добавке 1,5 % лигнина от массы абс. сухого шлама. С увеличением доли лигнина в шламе от 0,0 до 1,5 % резко снижается влажность сырьевого шлама от 27,2 до 16,9 %, а при добавке 1,5...3,0 % лигнина влажность повышается до 20,3 %. Максимальная степень разжижения шлама (38 %) достигается при доле лигнина в сырьевом шламе 1,5 %.

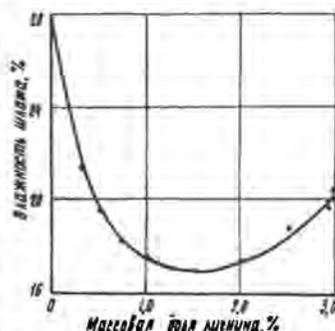
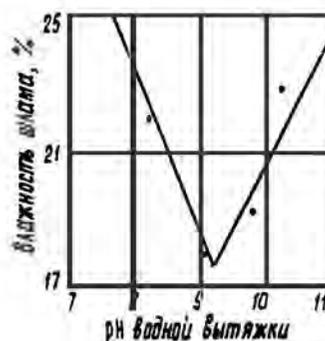


Рис. 1. Зависимость влажности цементного сырьевого шлама при $R=50$ мм от массовой доли хвойного сульфатного лигнина

По мере увеличения добавки лигнина, который вводили в виде щелочного раствора, рН водной вытяжки шлама повысился от 8,16 (без добавки) до 10,55 (добавка 3 %). С целью подтвердить, что разжижающее действие на сырьевой шлак оказывает именно лигнин, а не подщелачивание, был поставлен эксперимент, в ходе которого лигнин в шлак не вводили, но повышали рН шлама с 8,16 (рН вытяжки исходного шлама) до 9,20. При этом влажность шлама с $R = 50$ мм не изменялась и в обоих случаях составляла 27,2 %.

В следующей серии экспериментов исследовали связь между показателем рН водной вытяжки в области от 7,90 до 10,27 и влажностью шлама, имеющего растекаемость $R = 50$ мм, при добавке лигнина в количестве 1,0 % от массы абс. сухого шлама. Результаты исследования приведены на рис. 2, из которого видно, что при введении лигнина влажность цементного сырьевого шлама в значительной степени зависит от его рН. Графическая зависимость между влажностью шлама и рН водной вытяжки шлама имеет резко выраженный экстремальный характер с минимумом при рН 9,0...9,5. Так, если при рН 7,9 влажность шлама составляет 24,4 %, то при рН 9,2 она снижается до 17,5 %, однако при более высоких значениях рН влажность шлама возрастает.

Рис. 2. Зависимость влажности цементного сырьевого шлама при $R = 50$ мм с добавкой 1 % хвойного сульфатного лигнина от рН водной вытяжки из шлама



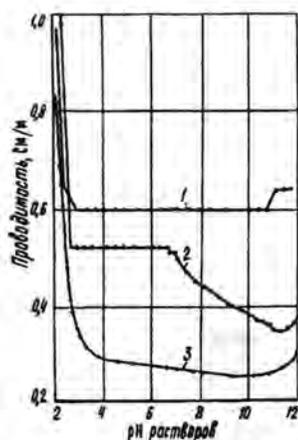
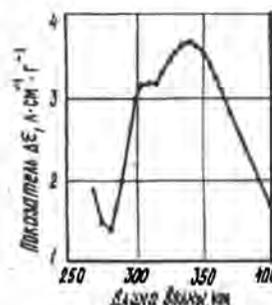


Рис. 3. Зависимость проводимости растворов хвойного сульфатного лигнина (1) и водных вытяжек из цементного сырья с добавлением 1 % хвойного сульфатного лигнина (2) и без добавки (3) от pH растворов

На рис. 3 приведены кривые, которые построены по результатам совмещенного кондуктометрического и потенциометрического титрования раствора сульфатного лигнина (кривая 1) и водных вытяжек из шлама без добавки (кривая 3) и с добавкой 1 % лигнина (кривая 2). Перед титрованием раствора лигнина и водных вытяжек шлама pH доводили до 12 путем добавления в них гидроксида натрия. Титровали 0,2 н. раствором HCl. Графики зависимостей проводимости от pH для раствора сульфатного лигнина и для водной вытяжки из шлама без добавки лигнина имеют достаточно однотипный характер: при уменьшении pH примерно от 12 до 11 проводимость снижается, при уменьшении pH до 3,5...4,0 она практически не изменяется, при дальнейшем снижении pH — резко возрастает. Зависимость проводимости от pH для водной вытяжки из шлама с добавкой 1 % лигнина (кривая 2) в области снижения pH от 11,5 до 6,5 имеет резкое повышение, в то время как проводимости раствора лигнина и водной вытяжки из шлама без добавки лигнина в данной области pH практически не изменяются. Следовательно, водная вытяжка из шлама, содержащего лигнин, не является простой аддитивной смесью растворов лигнина и компонентов шлама. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в области pH 6,5...11,5, между лигнином и компонентами шлама происходит взаимодействие, максимальное разжижающее действие лигнина на шлам достигается при pH 9,0...9,5 (см. рис. 2).

Известно, что кислые группы сульфатного лигнина имеют широкий диапазон констант ионизации. В зависимости от характера и положения заместителей в ароматических ядрах и боковых цепях макромолекул значения рК варьируются в широких пределах: от 2,9 (сильнокислые группы) до 14,0 (слабокислые группы). Так, в лигнине, выделенном из укрепленного черного щелока, содержание кислых групп с различными значениями рК составило, мэкв/г: 0,10...0,15 — рК 2,9; 1,03 — рК 4,7; 1,49 — рК 8,0; 2,98 — рК 10,0; 3,65 — рК 12,0; 4,45 — рК 14,0 [2, 3]. С целью охарактеризовать кислые группы лигнина, которые определяют его разжижающее действие на цементный сырьевой шлам, нами был снят Δε-спектр растворов лигнина при pH 6,5 и 11,5 (рис. 4), который имеет пики при 300 и 340 нм. Считается [4], что эти пики на Δε-спектрах лигнинов обусловлены наличием в нем

Рис. 4. Δε-спектр раствора хвойного сульфатного лигнина



фенольных гидроксидов. Отсюда можно предположить, что фенольные гидроксиды во многом определяют разжижающую способность сульфатного лигнина.

Для исследования пластифицирующего действия хвойного сульфатного лигнина на цементный раствор готовили ряд смесей, в которых добавку лигнина по отношению к сухому веществу цемента повышали от 0 до 2 %. Сначала лигнин растворяли в 0,1 н. растворе NaOH, а затем расчетное количество полученного раствора при перемешивании вводили в цемент и далее методом подбора дополнительно добавляли такое количество воды, при котором растекаемость цементного раствора составляла $R = 50$ мм по конусу МХТИ. После этого определяли влажность образца цементного раствора и рН его водной вытяжки (водная вытяжка получена аналогично цементному сырьевому шламу). Результаты исследований цементного раствора с добавками хвойного сульфатного лигнина приведены в таблице.

Как видно из таблицы, максимальное снижение влажности цементного раствора, имеющего растекаемость $R = 50$ мм, практически достигается при введении 0,5 % лигнина от массы абс. сухого цемента. При этом влажность цементного раствора снижается на 3,8 %, а степень его разжижения составляет 11,6 %, что ниже соответствующих показателей, полученных при введении лигнина в цементный сырьевой шлам. Это, вероятно, обусловлено тем, что цементные растворы имеют высокие значения рН (12,2...13,1), при которых, как показано выше, разжижающее действие лигнина проявляется в меньшей степени.

Для изучения влияния рН на влажность цементного раствора ($R = 50$ мм) при введении в него 1,5 % лигнина были приготовлены образцы с различным значением рН. Показатель рН цементных

Показатели цементного раствора	Численные значения показателей при массовой доле лигнина, %					
	0,00	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00
Влажность при $R=50$ мм, %	32,86	29,03	28,96	30,07	29,10	30,24
рН водной вытяжки	13,08	12,60	12,60	12,45	12,33	12,25

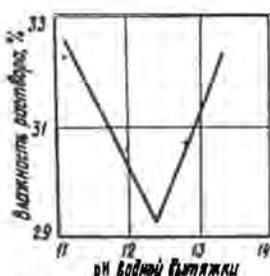


Рис. 5. Зависимость влажности цементного раствора при $R = 50$ мм с добавкой 1,5 % хвойного сульфатного лигнина от pH водной вытяжки

растворов понижали путем введения серной кислоты. У приготовленных таким образом образцов определяли влажность и pH водных вытяжек. Результаты определений приведены на рис. 5, где видно, что на влажность цементного раствора, содержащего лигнин, также оказывает влияние pH раствора: при снижении pH с 12,7 до 12,3 влажность снижается с 30,6 до 29,1 %. При дальнейшем снижении pH влажность цементного раствора резко возрастает. Так, при pH 11,1 влажность раствора составляет 32,2 %.

Из вышеизложенного следует, что для использования сульфатного лигнина в качестве пластификатора цементного раствора необходимы следующие оптимальные условия: массовая доля водимой добавки лигнина — 0,5...1,5 % от массы абс. сухого цемента, pH раствора — 12,3.

Выводы

Хвойный сульфатный лигнин оказывает пластифицирующее (разжижающее) действие в большей степени на цементный сырьевой шлам, чем на цементный раствор.

Разжижающее действие сульфатного лигнина во многом обусловлено наличием в его структуре макромолекул фенольных гидроксидов.

Степень разжижения цементного сырьевого шлама и цементного раствора при введении в них добавки сульфатного лигнина зависит как от количества вводимой добавки, так и от pH жидкой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А.с. 1062212 СССР, МКИ С 07G 1/00. Способ получения разжижителя цементно-сырьевых шламов / Т.М. Иванова, В.Л. Попова, Р.Г. Гимашева и др. - Оpubл. 23.12.83, Бюл. № 47. [2]. Гельфанд Е.Д., Богомолов Б.Д. Об особо кислых группах тиолигнина, выявленных при высокочастотном титровании // Лесн. журн. - 1968. - № 5. - С. 169 - 170. - (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Гельфанд Е.Д. Исследование кислотных свойств тиолигнина и разработка непрерывной технологии его получения. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. - Рига, 1967. - 18 с. [4]. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. - Рига: Зинатне, 1987. - 230 с. [5]. Расширение использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве: Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. семинара, 22-23 апр. 1987 г. - М.: ВНИИПЭИлеспром, 1987. - 34 с. [6]. Рекомендации по применению модифицированных технических лигносульфонатов ЛСТ-МЩ1 в качестве пластификатора растворных и бетонных смесей / А.Г. Коренюк, А.Н. Бессараб, В.М. Загиго и др. - Киев: КиевЗНИИЭП, 1985. - 21 с. [7]. Тиранов П.П. Технические лигнины, их получение и использование // Целлюлоза, бумага и картон: Обзор. информ. - М.: ВНИПИЭИлеспром, 1992. - Вып. 5. - 60 с.

УДК 630*864

*П. П. ТИРАНОВ, Е. В. ШУЛЬГИНА, Т. Г. ШЕСТАКОВА***ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ
СУЛЬФАТНОГО ЩЕЛОКА И ЛСТ К ДЕЙСТВИЮ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Приведены результаты исследования агрегативной устойчивости растворов черного щелока, технических лигносульфонатов (ЛСТ) и их смесей (соотношения 1:1 и 1:2) к действию электролитов; определены пороговые значения рН растворов при концентрациях электролитов от близкой к нулю до насыщения.

The results of investigations are given on aggregate resistance of black liquor solutions, technical lignosulphonates and their mixtures (ratio 1:1 and 1:2) to the action of electrolytes. Threshold values are determined for pH solutions at the electrolytes concentration ranging from zero to saturation.

Агрегативная устойчивость сульфатных черных щелоков и технических лигносульфонатов (ЛСТ) является важной производственной характеристикой. В литературе недостаточно сведений по исследованию агрегативной устойчивости этих щелоков и ЛСТ [1–5]. Практически отсутствуют данные по установлению пороговых зависимостей перехода их из состояния истинных растворов в двухфазное состояние, что затрудняет выбор оптимальных технологических параметров при разработке новых и совершенствовании существующих процессов.

С целью установить зависимости изменения агрегативного состояния черного щелока и ЛСТ нами проведены исследования агрегативной устойчивости их при разных рН к действию электролитов, взятых в широком диапазоне концентраций (от близкой к 0 до насыщенных растворов). В качестве электролитов использовали хлорид и сульфат натрия. Для проведения этих исследований нами разработана и использована методика, основанная на совмещенном фотометрическом и потенциометрическом титровании исследуемых растворов.

Приготовленный для исследования раствор объемом 80 мл заливали в титровальную ячейку и проводили титрование 0,2 н. раствором соляной кислоты, в которой концентрация электролита соответствовала его концентрации в титруемом растворе. В процессе титрования с помощью двух самописцев отдельно вели автоматическую регистрацию значений рН и оптической плотности исследуемого раствора. Подачу титранта осуществляли перистальтическим насосом со скоро-

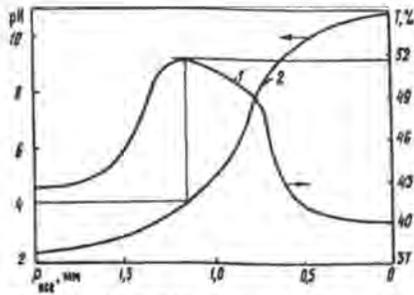


Рис. 1. Кривые совмещенного фотометрического (1) и потенциометрического (2) титрования раствора упаренного черного щелока с содержанием сухих веществ 0,02 % (концентрация NaCl – 0,2 экв/л; P_{HCl} – расход 0,2 н. HCl; T – пропускание)

стью 0,2 мл/мин. Максимум на кривой фотометрического титрования (рис. 1, кривая 1) соответствует началу перехода истинного раствора в двухфазную систему. По кривой потенциометрического титрования (2) определяли значение pH раствора, соответствующее максимуму на кривой фотометрического титрования. Таким образом определяли пороговое значение pH (pH_p) каждого из исследованных растворов при различных концентрациях электролитов.

Для подтверждения соответствия максимума на кривой фотометрического титрования началу перехода истинного раствора в гетерогенную

систему проведено дополнительное исследование упаренного черного щелока (содержание СВ – 51 %) с введением в рабочие растворы хлорида натрия в количестве 0,2 экв/л. Для него пороговое значение pH, определенное по вышеприведенной методике, составило 4,02 при расходе титранта 1,15 мл. Готовили ряд растворов, полностью идентичных между собой и подобных предыдущему, и подкисляли их добавлением HCl в количестве 0,70, 0,80, 0,90, 1,00, 1,15 и 1,30 мл. Затем периодически проводили наблюдение за агрегативным состоянием растворов. По истечении 10 мин ни в одном из растворов визуально не наблюдали образования осадка, но в последнем растворе (1,30 мл кислоты) отмечен эффект Тиндаля. Через 1 сут в нем образовался осадок, а в предпоследнем растворе (1,15 мл) был зафиксирован эффект Тиндаля. Через 7 сут в этом растворе появился хлопьевидный осадок. В остальных растворах образования осадка и эффекта Тиндаля не обнаружено, что свидетельствует об их агрегативной устойчивости. Из полученных результатов следует, что определенное при непрерывном титровании количество кислоты, равное 1,15 мл, действительно соответствует достижению порогового значения pH, так как с этого момента наблюдается образование двухфазной системы.

С применением вышеописанной методики определены пороговые значения pH и по ним построены кривые агрегативной устойчивости ряда образцов черного щелока (ЧЩ) от варки целлюлозы из лиственной древесины (рис. 2, 3), ЛСТ и их смесей, взятых в соотношениях 1:1 и 2:1 (рис. 4).

Из рис. 2 видно, что образцы черного щелока, отобранные с разных стадий технологического процесса регенерации химикатов, несколько различаются между собой по агрегативной устойчивости к действию хлорида натрия. Наиболее устойчивы растворы крепленого

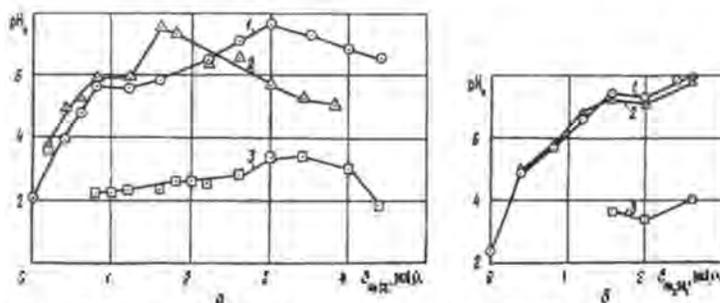


Рис. 2. Зависимость пороговых значений pH черных щелочей от содержания S в них $NaCl$ (а) и Na_2SO_4 (б):
1 – ЧЩУ; 2 – ЧЩН; 3 – ЧЩК

щелока (ЧЩК, содержание СВ – 23 %). Кривые агрегативной устойчивости растворов неупаренного (ЧЩН, содержание СВ – 11 %) и упаренного (ЧЩУ, содержание СВ – 51 %) щелочей имеют однотипный характер в области концентраций хлорида натрия 0,0...1,2 экв/л, где наблюдается повышение порогового значения pH от 2,0 до 5,7...6,0. Максимальные пороговые значения pH (около 7,5) имеют растворы ЧЩН и ЧЩУ при концентрациях $NaCl$ соответственно 1,6 и 3,0 экв/л. При дальнейшем увеличении концентрации соли пороговые значения pH растворов несколько снижаются.

Из рис. 2, б, где приведены кривые агрегативной устойчивости образцов черного щелока к действию сульфата натрия, видно, что наибольшую устойчивость (как и к действию хлорида натрия) имеют ЧЩК. Кривые агрегативной устойчивости ЧЩН и ЧЩУ практически совпадают. Для них при увеличении концентрации Na_2SO_4 от 0,0 до 2,6 экв/л (почти насыщенный раствор) пороговое значение pH постепенно повышается от 2,4 до 8,0.

С целью проанализировать действие различных анионов натриевых солей на агрегативную устойчивость щелочей на рис. 3 сопоставлены пороговые кривые для растворов ЧЩУ, содержащих Na_2SO_4 и $NaCl$. Как видно из рис. 3, эти кривые практически совпадают при концентрации электролитов 0,0...1,0 экв/л. При дальнейшем повышении концентрации электролита пороговое значение pH несколько выше в присутствии сульфат-ионов.

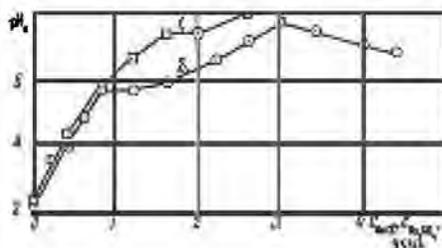


Рис. 3. Зависимость пороговых значений pH_p растворов ЧЩУ от содержания в нем электролитов:
1 – Na_2SO_4 ; 2 – $NaCl$

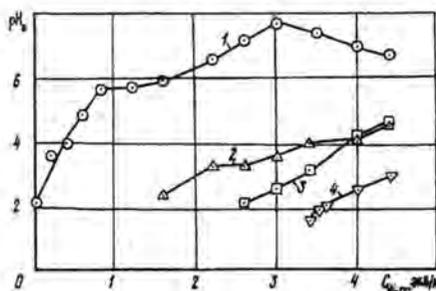


Рис. 4. Зависимость пороговых значений pH исследуемых растворов от содержания в них NaCl: 1 – ЧЩУ; 2 – ЧЩУ + ЛСТ (1:1); 3 – ЧЩУ + ЛСТ (1:2); 4 – ЛСТ

Пороговые кривые агрегативной устойчивости ЧЩУ, ЛСТ и их смесей к действию NaCl приведены на рис. 4, из которого видно, что наибольшую устойчивость проявляет ЛСТ. Для них пороговые значения pH колеблются в пределах 1,6...3,0 при высоких концентрациях соли (3,4...4,4 экв/л). Пороговые кривые агрегативной устойчивости смесей ЧЩУ и ЛСТ занимают промежуточное положение между соответствующими кривыми ЧЩУ и ЛСТ. Причем при увеличении в смешанном растворе доли ЛСТ агрегативная устойчивость раствора повышается. Так, например, при одинаковом значении pH растворов, равном 3,0, пороговые концентрации NaCl в ЧЩУ, в смесях ЛСТ и ЧЩУ с соотношением 1:1 и 2:1 и в ЛСТ составляют соответственно 0,2; 2,0; 3,3 и 4,4 экв/л.

Повышение агрегативной устойчивости черного щелока к действию электролитов при введении в щелок ЛСТ можно, по-видимому, объяснить следующим образом. В смешанном растворе присутствуют сульфатный лигнин и лигносульфонаты, состояние которых определяет агрегативную устойчивость данного раствора. Макромолекулы сульфатного лигнина образуют ассоциаты с макромолекулами лигносульфонатов. Образующиеся ассоциаты, благодаря присутствию в их структуре макромолекул лигносульфонатов, обладают повышенной лиофильностью, что препятствует дальнейшему объединению ассоциатов до образования крупных агрегатов и перехода раствора в двухфазную систему.

Выводы

1. Агрегативная устойчивость черного щелока к действию электролитов зависит от концентрации щелока, концентрации и природы электролита и pH.
2. ЛСТ по агрегативной устойчивости намного превосходит черный щелок.
3. Введение ЛСТ в черный щелок резко повышает его агрегативную устойчивость к действию электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: Учебник для вузов / Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий, О.М. Соколов и др. – М.: Лесн.

пром-сть, 1989. – 360 с. [2]. Расширение использования технических лигно-сульфонатов в народном хозяйстве: Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. семинара 22-23 апр. 1987 г. – М., 1987. – 34 с. [3]. Тиранов П. П. Технические лигнины, их получение и использование // Целлюлоза, бумага и картон: Обзор. информ.-М.: ВНИПИЭИлеспром, 1992. – Вып. 5. – 60 с. [4]. Lignin – its uses as a chemical intermediati or feedstoch // Spec. Chem. – 1988. – Vol. 8, N 4. – P. 314 – 318. [5]. Lin S.V. Lignin utilization potential and challence // Progress in biomass conversion. – N.Y., 1983. – Vol. 4. – P. 31 – 78.

УДК 634*864

А. М. АЙЗЕНШТАДТ, М. В. БОГДАНОВ, К. Г. БОГОЛИЦЫН

Айзенштадт Аркадий Михайлович родился в 1954 г., окончил в 1976 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 70 печатных трудов в области теории растворов.



Богданов Михаил Владиславович родился в 1964 г., окончил в 1986 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет более 30 печатных трудов в области теории растворов.



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРНОГО ЗВЕНА ЛИГНИНА

Окредметрическим методом оценена реакционная способность мономерных модельных соединений структурного звена лигнина в реакциях редокс-взаимодействия с использованием окислительно-восстановительной системы на основе цианокомплексов железа (II, III) в качестве медиатора.

Oxidizing-redox-metrical method is applied for estimating the reactivity of monomeric model combinations of lignin structural component in redox-interaction reactions by using oxidizing-reducing system based on ferricyanide complexes (II, III) as mediator.

Лигнин представляет собой природный полимер, отдельные фрагменты которого значительно отличаются по своим донорно-акцепторным свойствам. Кроме того, он обладает хорошо выраженной способностью к окислению с образованием хинонных форм и возникновением окислительно-восстановительной системы (ОВС) по типу фенол-хинон [10, 15, 16]. Функциональные группы лигнина способны к обратимому окислительно-восстановительному взаимодействию. Таким образом, основная физико-химическая характеристика препаратов лигнина – это их окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), который характеризует редокс-состояние и реакционную способность.

С позиций статистической независимости поведения функциональных групп в химических реакциях и определения суммарного редокс-состояния полимера изучение реакции окисления и оценку реакционной способности макромолекулы в целом можно проводить, используя органические структуры, которые моделируют фрагменты макромолекулы. Такой подход к оценке реакционной способности лигнинных соединений был использован многими исследователями, однако наиболее систематизированная и широкая по набору моделей оценка дана в работах [2–6]. Авторы этих исследований методом фотоэлектронной спектроскопии определили вертикальные потенциалы ионизации (ПИ.) модельных соединений структурного звена лигнина с последовательно изменяющейся функционализацией и усложняющейся структурой. Согласно теореме Купманса [8], орбитальный потенциал ионизации приближенно равен энергии электрона на соответствующей атомной орбитали и служит мерой прочности связи его с атомом. Поэтому изменение потенциала ионизации находится в соответствии с изменением многих свойств соединений, в том числе и активности в реакциях редокс-взаимодействия. Соединения с низкими потенциалами ионизации являются хорошими донорами электронов (восстановителями), с высокими – акцепторами (окислителями) [7]. Однако потенциал ионизации, как справедливо замечают авторы [2–6], хотя и служит мерой реакционной способности вещества, все же лишь косвенно характеризует его окислительно-восстановительную активность в растворах. Критерием, связанным непосредственно с реакционной способностью к редокс-взаимодействию в растворах различных соединений является их ОВП.

Для модельных соединений структурного звена лигнина (гваякол, ванилиновый спирт, феруловая кислота, ванилин, ацетогваякол и др. (табл. 1)) установлено [1, 12], что при pH, близких к pK_n на активном участке взаимодействия их с ОВС на основе цианокомплексов железа (II, III), и экспериментальных условиях, соответствующих оптимальному использованию данных ОВС в качестве медиатора [11, 14], протекают именно редокс-взаимодействия с образованием устойчивого комплекса. Этот процесс можно описать следующей брутто-реакцией:



Промежуточный комплекс

В первом приближении суммарную реакцию можно рассматривать как взаимодействие двух обратимых ОВС, где модельные соединения окисляются по типу гидрохинон \leftrightarrow хинон. Следовательно, в качестве критерия реакционной способности может быть использован «эффективный» окислительный потенциал E^{01} органической ОВС.

В результате протекания редокс-взаимодействий медиатора с органическим субстратом потенциал конкурирующих редокс-систем может быть представлен в следующем виде:
для ОВС медиатора (феррицианид-ферроцианид калия)

$$E_2 = E_1^0 + R T F^{-1} \ln([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\tau} \gamma_{\text{ox}} / [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\tau} \gamma_{\text{red}}); \quad (1)$$

для ОВС органического соединения

$$E_2^1 = E_2^{01} + R T 0,5 F^{-1} \ln([\text{PhO}^-]_{\tau} [\text{H}^+] / [\text{PhOH}]_{\tau}), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная;

T – температура;

E_1^0 – стандартный потенциал медиатора;

F – число Фарадея;

γ – коэффициент активности;

τ – продолжительность процесса.

Достижение равновесия при редокс-взаимодействии характеризуется равновесным потенциалом. Тогда эффективный окислительный потенциал E_2^{01} для органической ОВС может быть определен по уравнению

$$E_2^{01} = E_1^0 + \frac{2,303RT}{2F} \left[\text{pH} + \lg \frac{([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{\tau} \gamma_{\text{ox}})^2 [\text{PhOH}]_{\tau}}{([\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{\tau} \gamma_{\text{red}})^2 [\text{PhO}^-]_{\tau}} \right]. \quad (3)$$

Цель наших исследований – рассчитать значения эффективного потенциала мономерных модельных соединений лигнина различного функционального состава.

В табл. 1 представлены структурные формулы и значения ПИ₁, приведенные в литературе, для исследуемых модельных соединений.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: В термостатированную при температуре $(25,0 \pm 0,1)$ °С стеклянную реакционную ячейку с вмонтированной электродной парой (платиновый ЭПВ-1 и насыщенный хлорсеребряный электроды), подключенной к иономеру И-130, помещали 49 мл ОВС $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ заданной концентрации, которая определена спектрофотометрически, включали магнитную мешалку и фиксировали начальное значение потенциала ОВС. После проведения предварительных измерений в ячейку вводили 1 мл раствора исследуемого модельного соединения (концентрация указана в табл. 2). После достижения в реакционной системе равновесного потенциала, фиксируемого после

Таблица 1

**Структурные формулы и значения первых потенциалов ионизации
родственных лигнину соединений**

Модель	Структурная формула модели (Ph)	Положение характеристической полосы модели* при λ^{\max} , нм	Потенциал ионизации (ПИ ₁), эВ	Литература
1 Вератровый альдегид		261 324	8,47	[2]
2 Ванилин		249 347	8,51	[2]
3 Ванилиновый спирт		248 293	8,13	[6]
4 Гваякол		240 290	8,13	[2]
5 Феруловая кислота		345	8,09	[3]
6 Фенол		211 270	8,50	[13]
7 Ацетогваякон		230 277 306	8,10	[2]
8 1-(3-метокси-4-оксифенил)-пропанон-1		247 342	8,30	[4]
9 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-1-пропанол		226 280	7,96	[6]

* Спектры моделей записаны в растворе NaOH концентрацией 0,01 моль/л.

стабилизации показаний иономеров (1...3 мин с момента смешения растворов), включали перистальтический насос и реакционную смесь подавали в кварцевую проточную кювету ($l = 1$ мм) спектрофотометра «Спекорд-М40», записывали величину оптической плотности раствора при длине волны 420 нм (характеристическая полоса феррицианида калия) и по спектральным характеристикам определяли убыль концентрации окислителя за время взаимодействия.

В расчетах использовали молярный коэффициент погашения, для феррицианида калия этот показатель равен $1030 \text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ [14].

Таблица 2

Условия определения значения эффективного потенциала E_2^{01}
модельных соединений структурного звена лигнина

Номер модели	$[Ox]_0 \cdot 10^{-3}$, моль/л	$[Ox]_0:[Red]_0$	$[Ox]_{\tau} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$[PhOH]_0 \cdot 10^{-3}$, моль/л	E_2^{01} , мВ
1	9,80	100:1	9,68	10,0	836 ± 5
2	9,80	100:1	9,78	10,0	862 ± 3
3	4,90	5:1	0,80	3,0	658 ± 7
4	4,90	5:1	1,30	3,0	678 ± 7
5	4,90	5:1	0,70	3,0	652 ± 8
6	9,80	100:1	9,76	10,0	853 ± 3
7	4,90	5:1	0,50	3,0	642 ± 8
8	4,90	5:1	4,50	3,0	783 ± 5
9	4,90	5:1	0,10	3,0	593 ± 9

Равновесные концентрации органических компонентов реакционной смеси рассчитывали исходя из значений частных порядков реакции по окислителю и органическому субстрату [1]. Характеристика применяемой ОВС и начальные концентрации ох-формы ОВС и модельных соединений в реакционной ячейке приведены в табл. 2. В качестве растворителя применяли водный раствор гидроксида натрия концентрацией 0,01 моль/л.

Для приготовления исходных растворов исследуемых модельных соединений соответствующие навески органических веществ сначала растворяли в минимальном объеме этанола, необходимый объем получали, используя для разведения NaOH концентрацией 0,01 моль/л.

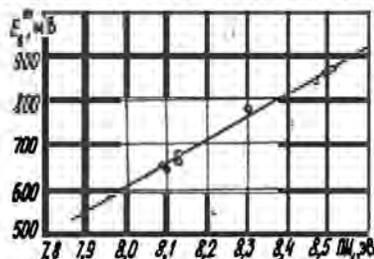
Предварительно были записаны спектры поглощения исследуемых модельных соединений в диапазоне 200...500 нм (характеристические полосы поглощения этих моделей приведены в табл. 1), которые показали, что спектральная полоса 420 нм является для них оптически чистой. Кроме того, предварительными экспериментами было установлено, что исследуемые модельные соединения не образуют окрашенных продуктов в результате взаимодействия с окислителем.

Для расчета значений E_2^{01} по уравнению (3) использовали следующие константы: $\gamma_{ox} = 0,505$; $\gamma_{red} = 0,310$ [9]; pH 11,90 (концентрация NaOH – 0,01 моль/л).

Рассчитанные по экспериментальным данным значения эффективного потенциала исследуемых модельных соединений структурного звена лигнина приведены в табл. 2. На рисунке представлена графическая зависимость $E_2^{01} = f(\text{ПИ}_1)$, которая описывается следующим выражением: $E_2^{01} = 501,6 \text{ ПИ}_1 - 3407$ (при $r = 0,98$).

Наличие хорошей корреляции между ПИ_1 и E_2^{01} может свидетельствовать об идентичности свойств, характеризующихся этими параметрами, и следовательно, эффективный потенциал органических

веществ, определяемый на основе принципов оксредметрии, может служить критерием оценки реакционной способности этих веществ в окислительно-восстановительных процессах.



Зависимость эффективного потенциала E_2^{01} от вертикального потенциала ионизации (ПИ₁)

Для мономерных модельных соединений структурного звена лигнина параметр E_2^{01} изменяется в диапазоне 600...900 мВ, причем все используемые нами модельные соединения (кроме модели 1) характеризуются наличием фенольного гидроксила – одного из главных реакционных центров лигнинных веществ. Однако положение заместителей в бензольном кольце, а также их природа вызывают значительные изменения параметра E_2^{01} . Следовательно

данный параметр можно рассматривать как функцию строения органического субстрата.

Выводы

1. Предложен критерий реакционной способности модельных соединений структурного звена лигнина в реакциях редокс-взаимодействия – эффективный потенциал органического вещества, определяемый на основе принципов оксредметрии.

2. Рассчитан эффективный потенциал для ряда мономерных модельных соединений структурного звена лигнина и показано, что он является функцией состава органического субстрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданов М.В., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. Исследование механизма и кинетики окисления модельных соединений лигнина ферри-ферроцианидом калия в щелочной среде // Тез. докл. межд. конф.: «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины». - Архангельск: РИО АЛТИ, 1992. - С. 45 - 46. [2]. Вертикальные потенциалы ионизации родственных лигнину соединений. 1. Ароматические альдегиды / С.М. Шевченко, М.Я. Зарубин, Б. Ковач, Л. Паша-Толич // Химия древесины. - 1990. - № 2. - С. 104 - 106. [3]. Вертикальные потенциалы ионизации родственных лигнину соединений. 1. Ароматические кислоты / С.М. Шевченко, М.Я. Зарубин, Б. Ковач и др. // Химия древесины. - 1990. - № 3. - С. 66 - 67. [4]. Вертикальные потенциалы ионизации родственных лигнину соединений. 2. Ароматические кетоны / С.М. Шевченко, М.Я. Зарубин, Б. Ковач и др. // Химия древесины. - 1990. - № 2. - С. 100 - 103. [5]. Вертикальные потенциалы ионизации родственных лигнину соединений. 1. Ароматические соединения без функциональных групп в цепи / С.М. Шевченко, М.Я. Зарубин, Б. Ковач и др. // Химия древесины. - 1990. - № 3. - С. 68 - 71. [6]. Вертикальные потенциалы ионизации родственных лигнину соединений. 1. Ароматические спирты / С.М. Шевченко, М.Я. Зарубин, Б. Ковач, Л. Паша-Толич // Химия древесины. - 1990. - № 1. - С. 37 - 42. [7]. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органиче-

ская химия / Пер. с нем.; Под ред. В. М. Потапова - М.: Химия, 1979. - 832 с. [8]. Годнев И. Н. и др. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. - М.: Высш. шк., 1982. - 687 с. [9]. Горонковский М.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник химика. - Киев: Наукова думка, 1974.- 991 с. [10]. Кассиди Г.Д., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры) / Пер. с англ. под ред. В. А. Кропачева. - Л.: Химия, 1967. - 270 с. [11]. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-}/[W(CN)_8]^{4-}$. 1. Оценка возможности использования системы в качестве медиатора / А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын, В.Г. Крунчак и др. // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 151 - 153. - (Изв. высш. учеб. заведений). [12]. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-}/[W(CN)_8]^{4-}$. 2. Окисление ванилина / А.М. Айзенштадт, К.Г. Боголицын, В.Г. Крунчак и др. // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 153 - 157. [13]. Справочник химика: В 5 т. - М.: Химия, 1971. - Т.1. - С. 331. [14]. Устойчивость цианокомплексов железа (II) и (III) в водных растворах / К.Г. Боголицын, А.М. Айзенштадт, Г.М. Полторацкий, В.Г. Крунчак // Журнал прикладной химии. - 1987. - № 9. - С. 1965 - 1969. [15]. Чудаков М.И. Растительные редокс-комплексы как катализаторы делигнификации древесины // Химия древесины. - 1981. - № 6. - С. 3 - 18. [16]. Чупка Э.И. Роль некоторых окислительно-восстановительных процессов при делигнификации древесины щелочными способами: Дис. ... д-ра хим. наук. - Л., 1974. - 302 с.

УДК 661.931

К. Г. БОГОЛИЦЫН, М. В. БОГДАНОВ, Д. С. КОСЯКОВ, Н. С. ГОРБОВА

Косьяков Дмитрий Сергеевич родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Архангельский лесотехнический институт, аспирант кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет 5 печатных работ в области физикохимии редокс-систем в водно-спиртовых растворах.



КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ВАНИЛИНОВОГО СПИРТА ФЕРРИЦИАНИДОМ КАЛИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ*

Показано влияние компонентного состава ОВС на скорость окисления ванилинового спирта феррицианидом в водно-этанольной щелочной среде. Получено кинетическое уравнение и предложен механизм, который адекватно описывает этот процесс.

*Работа выполнена по ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения», подпрограмме «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

It has been shown how the component composition of oxidizing-reducing system influences on the speed of vanilla alcohol oxidizing by ferricyanide-ion under water-ethanol alkaline condition. The kinetic equation is obtained and the mechanism is suggested providing an adequate description of this process.

При делигнификации древесины как в водных, так и водно-органических средах важную роль играют окислительно-восстановительные взаимодействия, сопровождающиеся переносом электронов. Моделирование этих процессов в лабораторных условиях возможно с использованием модельных соединений структурного звена лигнина и различных одноэлектронных окислителей. Для совершенствования теории окислительно-восстановительных превращений при органосольвентных способах делигнификации и разработке аналитических методов контроля большое значение приобретают исследования реакционной способности и поведения редокс-систем на основе модельных соединений структурного звена лигнина в водно-органических (в частности спиртовых) растворителях. Цель данной работы – показать влияние растворителя на кинетику и механизм реакции окисления ванилинового спирта. В качестве окислителя использовали феррицианид калия, механизм взаимодействия которого с фенольными соединениями в водных растворах рассмотрен в работах [1, 6].

В эксперименте применяли ванилиновый спирт, ферри- и ферроцианид калия, гидроксид калия и аргон квалификации ч.д.а. без дополнительной очистки. Этанол марки «Экстра» дважды перегоняли, контролируя чистоту по показателю преломления и плотности.

В стеклянную термостатированную при температуре $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ячейку помещали 50 мл щелочного раствора окислительно-восстановительной системы (ОВС) феррицианид-ферроцианид калия в соответствующем растворителе и удаляли растворенный кислород барботированием аргона в течение 10...15 мин при непрерывном перемешивании. Затем в реакционную смесь вводили 1 мл раствора ванилинового спирта в этаноле и регистрировали во времени оптическую плотность в проточной кювете спектрофотометра «Specord M40» при длине волны 420 нм. По оптической плотности рассчитывали текущую концентрацию феррицианида по предварительно найденным молярным показателям поглощения феррицианид-иона в водно-этанольных растворах и строили кинетическую кривую для определения начальной скорости r_0 реакции окисления ванилинового спирта в момент времени $\tau = 0$. Погрешность определения r_0 составляла 5...7 %. Стабильность щелочных водно-спиртовых растворов феррицианида калия подтверждена экспериментально: при концентрации щелочи 0,01 моль/л изменения концентрации феррицианида калия $[\text{Ox}]$ не наблюдалось в течение нескольких часов.

Порядки реакции по всем участвующим в ней веществам определены методом начальных скоростей реакции [3] в водно-этанольном

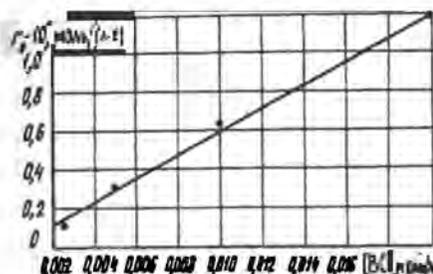


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции r_0 от концентрации ванилинового спирта $[BC]$ ($t = 25,0$ °C; 42,4 % EtOH; $[K_3Fe(CN)_6] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[K_4Fe(CN)_6] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[KOH] = 0,01$ моль/л)

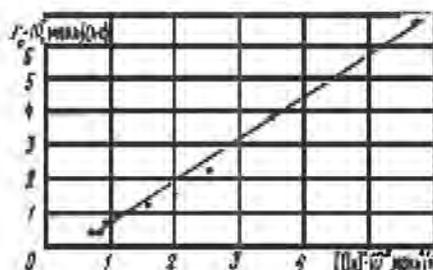


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции r_0 от концентрации феррицианида калия $[Ox]$ ($t = 25,0$ °C; 42,4 % EtOH; $[K_3Fe(CN)_6] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[KOH] = 0,01$ моль/л; $[BC] = 0,01$ моль/л)

растворе (концентрация этанола $[EtOH] = 42,4$ вес. %). На рис. 1 представлена зависимость начальной скорости реакции окисления от концентрации ванилинового спирта $[BC]$. Линейный характер этой зависимости свидетельствует о первом порядке по окисляемому веществу.

Концентрация феррицианида калия оказывает более сильное влияние на скорость реакции, порядок по окислителю равен 2 (рис. 2). Установлено, что изменение концентрации ферроцианида калия в растворе также влияет на скорость реакции с порядком, близким к -1 (табл. 1), что указывает на протекание псевдоравновесного окислительно-восстановительного процесса с участием редокс-пары феррицианид-ферроцианид и, по всей видимости, фенол-хинон.

Таблица 1
Зависимость скорости реакции окисления ванилинового спирта от концентрации ферроцианида ($t = 25,0$ °C; $[EtOH] = 42,4$ %; $[BC] = 0,01$ моль/л; $[K_3Fe(CN)_6] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[KOH] = 0,01$ моль/л)

$[Fe(CN)_6^{4-}]_0$, моль/л	$r_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$\lg[Fe(CN)_6^{4-}]_0$	$\lg r_0$
0,005	0,116	-2,301	-5,935
0,004	0,133	-2,398	-5,815
0,003	0,167	-2,523	-5,777
0,001	0,426	-3,000	-5,371

Варьирование концентрации гидроксида калия $[KOH]$ в пределах 0,005...0,030 моль/л также приводит к пропорциональному изменению скорости реакции (табл. 2).

Рассчитанный по гидроксид-иону порядок, равный 1,29, ближе к первому, чем ко второму. Полученные кинетические данные для водно-этанольного раствора полностью согласуются с литературными данными по окислению ванилина и ванилинового спирта феррицианидом и

Таблица 2

Зависимость скорости реакции окисления ванилинового спирта от концентрации гидроксида калия ($t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{EtOH}] = 42,4 \%$; $[\text{BC}] = 0,01 \text{ моль/л}$; $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$)

[KOH], моль/л	$r_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)	lg[KOH]	lg r_0
0,005	0,155	-2,301	-5,810
0,010	0,500	-2,000	-5,301
0,020	1,060	-1,699	-4,975
0,030	1,600	-1,523	-4,796

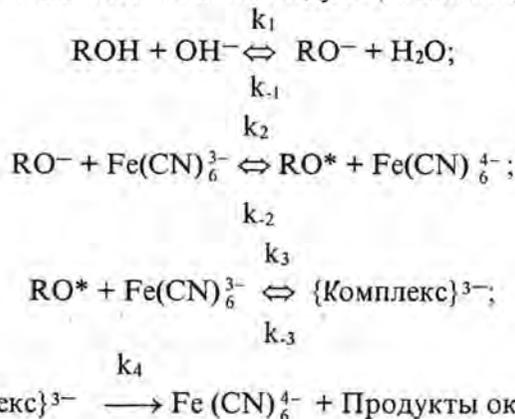
октациановольфраматом в щелочных водных растворах [1, 6]. Это позволяет с уверенностью утверждать, что при переходе от водного раствора к водно-спиртовому механизм реакции окисления не претерпевает принципиальных изменений.

Для водно-спиртового раствора кинетическое уравнение, по которому протекает исследуемая реакция, как и для водного, имеет следующий вид:

$$\frac{d[\text{Ox}]}{d\tau} = \frac{k_{\text{obs1}}[\text{BC}][\text{OH}^-][\text{Ox}]^2}{k_{\text{obs2}}[\text{Red}] + k_{\text{obs3}}[\text{Ox}]^7} \quad (1)$$

где [Ox] и [Red] – соответственно концентрации ферри- и ферроцианид-ионов.

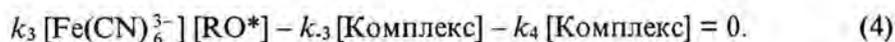
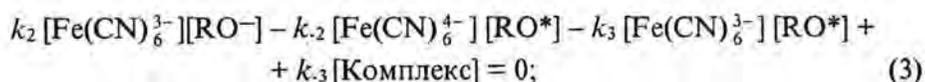
Анализ возможных механизмов, по которым может протекать реакция, позволил остановиться на следующей схеме превращений:



Кинетическое уравнение для феррицианид-иона:

$$-d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/d\tau = k_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{RO}^-] - k_{-2} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] [\text{RO}^*] + k_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{RO}^*] - k_{-3} [\text{Комплекс}]. \quad (2)$$

Для преобразования этого кинетического уравнения используем метод стационарных концентраций, т. е. принимаем, что скорость образования и распада радикала и промежуточного комплекса равна нулю:



Подставляя эти выражения в кинетическое уравнение (1), связывающее скорость расхода феррицианид-иона с концентрациями реагирующих веществ, получаем

$$-\frac{d[\text{Ox}]}{dt} = \frac{2K_{\text{и}}k_2k_3k_4[\text{BC}][\text{OH}^-][\text{Ox}]^2}{K_{\text{с}}(k_{-2}(k_{-3} + k_4)[\text{Red}] + k_3k_4[\text{Ox}])}, \quad (5)$$

где $K_{\text{и}}$ – константа ионизации ванилинового спирта;

$K_{\text{с}}$ – ионное произведение растворителя.

Полученное кинетическое уравнение хорошо согласуется с экспериментальными результатами, а следовательно, и предлагаемый механизм реакции окисления ванилинового спирта в водно-спиртовой щелочной среде может иметь место.

Для изучения влияния этанола на скорость реакции его концентрацию варьировали в пределах 1,9...42,4 вес. %. Выбор такого диапазона концентраций обусловлен недостаточной растворимостью гексацианоферратов в средах с большей концентрацией этилового спирта. Экспериментальные данные (табл. 3) показывают, что при увеличении доли органического компонента в растворителе и, соответственно, уменьшении диэлектрической проницаемости среды ϵ скорость реакции значительно снижается.

Зависимость скорости реакции от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя (рис. 3) линейна в исследованном диапазоне концентраций этилового спирта и имеет отрицательный наклон, что хорошо согласуется с представлениями о чисто электростатическом влиянии среды на взаимодействие между одноименно заряженными ионами [2, 5].

Таблица 3

Зависимость скорости окисления ванилинового спирта от концентрации этанола ($[\text{BC}] = 0,01$ моль/л;
 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $[\text{KOH}] = 0,01$ моль/л)

[EtOH], вес. %	ϵ [4]	$v_0 \cdot 10^5$, моль/(л·с)
1,9	77,1	0,912
12,9	69,8	0,700
24,2	62,5	0,493
32,8	57,1	0,303
42,4	51,5	0,116

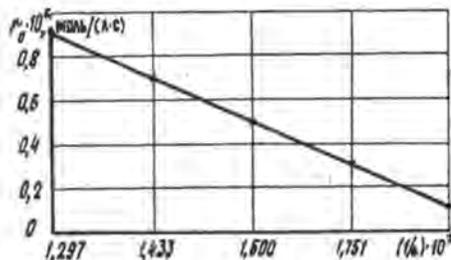


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции r_0 от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя $1/\epsilon$ ($t = 25,0$ °C; $[K_3Fe(CN)_6] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[K_4Fe(CN)_6] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[KOH] = 0,01$ моль/л; $[BC] = 0,01$ моль/л)

Выводы

1. Механизм реакции окисления ванилинового спирта феррицианидом калия в водно-этанольной среде сходен с механизмом данной реакции в водном растворе

2. При увеличении концентрации этанола в смешанном растворителе скорость реакции значительно уменьшается за счет изменения диэлектрической проницаемости среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданов М.В. Свойства цианокомплексов металлов переменной валентности и их использование в косвенной оксидометрии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Архангельск, 1993. - 24 с. [2]. Гаммет Л. Основы физической органической химии. - М.: Мир, 1972. - 534 с. [3]. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высш. шк., 1988. - 391 с. [4]. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия, 1976. - 488 с. [5]. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. - Л.: Химия, 1973. - 376 с. [6]. Bhattacharjee M., Mahanti M.K. Kinetics of oxidative coupling of phenols. Oxidation of vanillin by alkaline hexacyanoferrate (III) // An. Quim. Real. Soc. Esp. - 1987. - A83, N 3.- P. 625.

УДК 630*864

Ю. Г. ХАБАРОВ, Л. В. ГЕРАСИМОВА, Д. Г. ЧУХЧИН



Хабаров Юрий Германович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 70 печатных трудов в области химической переработки древесины.

Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, ассистент кафедры метрологии, стандартизации и сертификации Архангельского государственного технического университета. Имеет около 10 печатных работ в области – химической переработки древесины.



МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНОВ ПУТЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАДИКАЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ

2. ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ФЕРРИЦИАНИДОМ КАЛИЯ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

С помощью планированного эксперимента показано, что, изменяя расходы реагентов в реакциях окислительного радикального сочетания, можно с хорошей точностью регулировать молекулярную массу модифицированных лигнинов. Изучено влияние температуры, диэлектрической проницаемости, концентрации и расходов реагентов на макромолекулярные свойства окисленных сульфатных лигнинов.

It has been shown by means of planned experiment, that it is possible to regulate molecular mass of modified lignins to a high precision by changing the reagents consumption in the reactions of oxidising radical combination. It has been studied how the temperature, dielectric permeability, concentration and reagents consumption influence on macromolecular properties of oxidized sulphate lignins.

В данной работе приводится экспериментальное обоснование выдвинутых ранее [2] теоретических представлений о действии феррицианида калия как слабого одноэлектронного окислителя в реакциях с фенольными соединениями, в частности с сульфатным лигнином.

В качестве метода контроля за процессом изменения макромолекулярных свойств сульфатного лигнина в ходе реакции окислительного сочетания была выбрана высокоэффективная жидкостная хроматография, которая позволяет эффективно следить за изменением молекулярно-массового распределения (ММР).

За основные переменные факторы процесса окислительного сочетания приняты расходы реагентов (феррицианида калия (ФЦК) и гидроксида натрия).

Методическая часть

Основные эксперименты проводили при температуре 20 °С, некоторые – при 70 °С, окислителем служил ФЦК, растворенный в воде или 40 %-м этаноле.

Таблица 1

Показатель	Значения показателя			Среднее квадратичное отклонение показателя	Вариация, %
	Среднее	Минимальное	Максимальное		
M_n	2 450	2 300	2 600	150	6
M_w	6 900	6 600	7 200	300	4
M_z	15 450	15 000	15 900	450	3
τ, c	821	815	827	6	1

Заданное количество гидроксида натрия и 1 г хвойного сульфатного лигнина растворяли в 70 мл дистиллированной воды. Для изучения влияния соотношения смешиваемых растворов объем воды варьировали: 10, 40, 70, 500 мл. Содержимое стакана перемешивали на магнитной мешалке и проводили быстрое или медленное окисление. При быстром окислении в щелочной раствор сульфатного лигнина при перемешивании быстро вливали весь объем водного раствора ФЦК и реакционную смесь сразу же подкисляли. При медленном окислении раствор ФЦК вводили в течение 2 ч, а затем подкисляли 5 н. серной кислотой до рН 2...3. Образующийся при подкислении реакционной смеси осадок отделяли на центрифуге и промывали 0,5 %-й серной кислотой до отрицательной реакции на ферри- и ферроцианидные ионы, далее осадок переносили на воронку Бюхнера с бумажным фильтром, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе до постоянной массы.

Изучение ММР проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе «Милихром-4» (см. с. 132–136). Статистические характеристики метода ВЭЖХ были определены в «холостых» параллельных опытах на образце исходного сульфатного лигнина (табл. 1). Полученные хроматограммы были нормированы к единичной площади.

При одноэлектронном радикальном сочетании лигнина результат реакции во многом определяется расходом окислителя ФЦК. Поэтому нами было изучено влияние этого фактора на ММР лигнина. Расход ФЦК варьировали в пределах 150...300 % по отношению к сухому лигнину. Образцы, полученные при расходе ФЦК 200...300 %, лишь частично растворимы в ДМФА, поэтому их ММР не отражает влияния расхода окислителя. Косвенно эти результаты свидетельствуют о том, что модифицированные лигнины имеют большую ММ и, по-видимому, пространственную трехмерную структуру макромолекул.

Потому в дальнейшем ограничились меньшими расходами реагентов, при которых удалось бы получить полностью растворимые в ДМФА препараты. При решении этой задачи был реализован ортогональный композиционный план второго порядка [1]. Уровни изменения расходов реагентов приведены в табл. 2. При реализации плана косвенно учтен еще один фактор – время смешения щелочных растворов сульфатного лигнина и ФЦК. В первой серии экспериментов было

Таблица 2

Фактор	Уровни варьирования фактора				
	-1,414	-1	0	+1	+1,414
Расход NaOH (X_1), % от сульфатного лигнина	5	19	52,5	86	100
Расход ФЦК (X_2), % от сульфатного лигнина	5	19	52,5	86	100

проведено быстрое окисление, во второй – медленное. Рассмотрение влияния других факторов было выведено за рамки планированного эксперимента.

В качестве основных характеристик модифицированных сульфатных лигнинов были определены следующие: средние молекулярные массы (среднечисловая M_n , среднемассовая M_w , средняя M_z); время выхода максимума хроматографической кривой τ , с; выход модифицированных сульфатных лигнинов W , %. Результаты планированного эксперимента (табл. 3, 4) аппроксимированы уравнениями регрессии вида

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_{11} X_1 X_1 + b_{12} X_1 X_2 + b_2 X_2 + b_{22} X_2 X_2.$$

Таблица 3

Номер по порядку	Фактор		Средняя молекулярная масса								
	X_1	X_2	M_n			M_w			M_z		
			Экспе- римент	Расчет	S , %	Экспе- римент	Расчет	S , %	Экспе- римент	Расчет	S , %
Быстрый эксперимент											
1	1	1	4 100	4 607	12	15 400	17 320	12	35 800	48 470	35
2	-1	1	6 800	5 829	14	20 100	16 920	15	40 600	30 440	25
3	1	-1	3 900	4 889	26	9 800	13 760	40	20 100	40 950	103
4	-1	-1	3 700	3 257	12	8 500	7 383	12	14 700	12 720	13
5	0	-1,414	4 300	3 921	9	10 900	8 990	17	25 900	14 790	42
6	-1,414	0	3 400	4 417	30	8 500	11 690	37	15 500	26 250	69
7	0	+1,414	5 200	5 540	6	17 200	18 250	6	32 200	32 640	1
8	1,414	0	5 800	4 707	18	20 500	16 480	19	80 500	58 950	26
9	0	0	7 500	7 497	0	23 500	23 520	0	80 700	80 710	0
Медленный эксперимент											
1	1	1	4 900	4 500	8	12 400	11 510	6	24 100	22 080	8
2	-1	1	7 500	6 200	17	17 700	15 200	14	33 500	29 670	11
3	1	-1	3 800	4 037	5	11 100	11 610	4	26 800	26 960	0
4	-1	-1	4 200	3 517	17	10 600	9 472	10	21 800	20 100	7
5	0	-1,414	3 600	3 682	3	10 900	10 890	0	25 100	25 450	1
6	-1,414	0	3 500	4 731	34	9 400	11 560	22	19 400	22 560	16
7	0	+1,414	4 900	5 879	20	12 900	14 860	15	25 400	28 760	13
8	1,414	0	4 000	3 924	2	10 700	10 470	1	21 500	22 040	2
9	0	0	3 600	3 721	3	11 600	12 240	5	23 100	25 270	9
10	0	0	3 900	3 721	3	12 900	12 240	4	27 400	25 270	7

Таблица 4

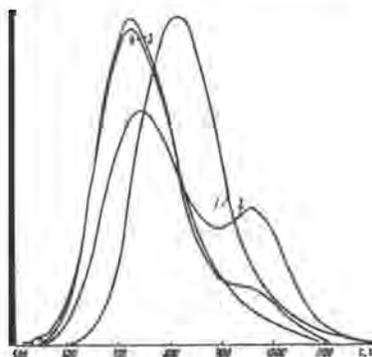
Номер по порядку	Фактор		Время выхода максимума, с			Выход модифицированных лигнинов, %		
	X_1	X_2	Эксперимент	Расчет	$S, \%$	Эксперимент	Расчет	$S, \%$
Быстрый эксперимент								
1	1	1	757	757	0,1	80,9	83,8	3,7
2	-1	1	736	746	1,4	87,8	86,4	1,6
3	1	-1	791	787	0,4	80,7	82,7	2,5
4	-1	-1	793	799	0,8	83,2	80,8	2,8
5	0	-1,414	795	794	0,1	80,2	80,5	0,5
6	-1,414	0	791	780	1,3	81,5	84,2	3,4
7	0	+1,414	742	735	0,9	86,3	85,3	1,1
8	1,414	0	777	780	0,4	87,1	83,7	3,9
9	0	0	774	774	0,0	85,8	85,8	0,0
Медленный эксперимент								
1	1	1	766	768	0,4	84,6	74,5	11,9
2	-1	1	729	747	2,5	78,8	76,5	2,9
3	1	-1	792	784	1,0	71,5	68,1	4,7
4	-1	-1	779	786	1,0	81,2	85,6	5,4
5	0	-1,414	784	786	0,3	78,0	76,0	2,5
6	-1,414	0	786	769	2,0	86,8	84,1	3,1
7	0	+1,414	760	747	1,7	66,6	74,1	11,4
8	1,414	0	778	783	0,7	62,1	70,4	13,4
9	0	0	770	771	0,2	59,3	61,1	3,1
10	0	0	773	771	0,2	63,0	61,1	2,9

Расчетные значения коэффициентов b_i приведены в табл. 5, а вычисленные по соответствующим уравнениям численные значения выходных параметров в основных точках плана – в табл. 3, 4; здесь же даны численные значения модулей погрешностей S между экспериментальными и расчетными данными.

Таблица 5

Y	b_0	b_1	b_{11}	b_{12}	b_2	b_{22}
Быстрый эксперимент						
M_n	7 497	102	-1 467	-713	572	-1 383
M_w	23 524	1 693	-4 722	-1 497	3 273	-4 954
M_z	80 710	11 564	-19 059	-2 552	6 311	-28 507
τ, c	774	-0,10	3,25	5,75	-20,75	-4,50
$W, \%$	85,8	-0,19	-0,91	-1,10	1,68	-1,43
Медленный эксперимент						
M_n	3 721	-285	303	-546	777	530
M_w	12 237	-387	-611	1 457	1 405	321
M_z	25 274	-183	-1 488	-3 615	1 173	916
τ, c	772	4,84	2,62	6,00	-13,74	-2,38
$W, \%$	61,1	-4,85	8,06	3,88	-0,68	6,99

Хроматограммы исходного сульфатного лигнина (1) и образцов с порядковыми номерами 29 (2), 31 (3), 35 (4)



При анализе результатов обнаруживаются довольно значительные различия в величинах молекулярных масс образцов, полученных в медленном и быстром экспериментах: во втором случае они больше, чем в первом.

Сравнение величин и знаков коэффициентов b_i для быстрого и медленного экспериментов показывает, что уравнения регрессии для этих процессов значительно различаются. Величина коэффициентов при переменном X_2 больше, чем при X_1 . Это указывает на большее влияние расхода окислителя на величины молекулярной массы и время выхода максимума хроматографической кривой.

Полученные уравнения регрессии с хорошей точностью описывают зависимости выхода окисленного лигнина и времени выхода максимума хроматографической кривой от расходов реагентов. Точность моделей для расчета молекулярных масс оказалась несколько меньше (в медленном эксперименте она выше, чем в быстром).

Хроматограммы образцов модифицированных сульфатных лигнинов приведены на рисунке. Как видно из хроматограмм, в зависимости от условий эксперимента ММР образцов лигнина изменяется значительно. Изменяется время выхода максимума хроматографического пика, хроматограммы некоторых образцов становятся бимодальными.

За рамками планированного эксперимента остались температура, концентрации реагентов, диэлектрическая проницаемость среды. Поэтому были выполнены дополнительные опыты, в которых, так же как и при проведении планированного эксперимента, выявлены весьма существенные изменения в ММР модифицированных лигнинов.

Для образцов модифицированных лигнинов, полученных при повышенной температуре и в водно-спиртовой среде при температуре 20 °С (табл. 6), отмечены более низкие выходы препаратов, хотя условия их выделения были одинаковыми. По-видимому, в этих условиях получают более растворимые препараты. Повышение температуры и снижение диэлектрической проницаемости привели к тому, что выделенные препараты, в отличие от образцов 28 и 29, которые синтезированы при одинаковых расходах NaOH и ФЦК, были полностью растворимы при определении ММР. Полученные в условиях быстрого и медленного опытов образцы имели значительно меньшее время выхода

Таблица 6

Номер образца	Расход реагентов на модификацию, %		Выход модифицированных лигнинов, % от исходного лигнина	Средняя молекулярная масса			Время выхода максимума, с
	NaOH	ФЦК		M_n	M_w	M_z	
Быстрый эксперимент							
30	52,5	200	61,3	4 300	19 400	47 400	733
34	52,5	200	62,0	4 800	22 600	51 300	720
42	52,5	250	56,9	1 000	36 800	113 300	719
41	52,5	300	56,8	1 600	22 100	69 000	711
Медленный эксперимент							
31	52,5	200	62,4	5 400	20 200	46 000	731
35	52,5	200	48,4	4 000	18 600	39 800	731

Примечание. Образцы 30, 31 получены при температуре 70 °С, образцы 34, 35, 42, 41 – в среде 40 %-го этанола.

максимума хроматографической кривой, но между собой эти величины отличались незначительно. Табличные данные и расчеты показывают, что повышение температуры обработки до 70...80 °С и водно-спиртовая среда (содержание этанола 40 %) приводят к одинаковым величинам диэлектрической проницаемости (около 40). Такое снижение диэлектрической проницаемости должно в одинаковой степени сказаться и на характеристиках ММР, что подтверждено экспериментально. Изменение диэлектрической проницаемости отражается на характере протекающих процессов, которые не ограничиваются только конденсацией (на протекание конденсационных процессов указывают большие значения вычисленных молекулярных масс и снижение времени выхода максимума хроматографической кривой).

Для исследования влияния концентрации реагентов на характеристики ММР модифицированных лигнинов проведены опыты, в которых изменяемым фактором были объемы смешиваемых растворов. Объемы изменяли от 10 до 500 мл. Характеристики препаратов, полученных в условиях медленного и быстрого экспериментов, представлены в табл. 7. Как видно из приведенных в табл. 6, 7 данных, концентрационный фактор оказывает значительное влияние на ММР модифицированных лигнинов. Так, при одинаковом расходе ФЦК (200 %) и при малых объемах растворов реагентов на модификацию образуется частично растворимый в ДМФА препарат (образец 28), в то время как при малых концентрациях – полностью растворимый (образец 37). Это свидетельствует о том, что концентрационный фактор при окислительном сочетании позволяет влиять на исход реакции. Сравнение молекулярных масс в этом случае производить нельзя, так как нерастворимая часть препарата высоко конденсированна и имеет трехмерную структуру.

При меньшем расходе ФЦК (50 %) модифицированные лигнины полностью растворимы в условиях определения ММР. Большая систематичность в изменении характеристик ММР модифицированных лигнинов отмечается в медленном эксперименте. По-видимому, это связано

Таблица 7

Номер образца	Объем растворов реагентов на модификацию, мл		Выход модифицированных лигнинов, % от исходного лигнина	Средняя молекулярная масса			Время выхода максимума, с
	NaOH	ФЦК		M_n	M_w	M_z	
Быстрый эксперимент							
22	10	10	78,4	4 300	11 900	24 200	772
24	40	10	78,1	4 600	11 700	24 600	776
26	70	10	82,9	4 700	11 500	24 600	780
28	10	10	86,9	1 500	13 500	43 600	763
37	500	500	64,2	2 700	13 600	28 800	747
Медленный эксперимент							
23	10	10	71,5	4 400	12 300	26 100	770
25	40	10	71,5	3 700	12 300	25 300	767
27	70	10	78,3	4 600	11 000	22 300	780
29	10	10	77,0	1 200	12 100	33 300	748

Примечание. Расходы ФЦК: 52,5 % (образцы 22–27); 200 % (образцы 28, 29, 37); расход NaOH – 52,5%.

с тем, что в быстром эксперименте концентрация образующихся свободных феноксильных радикалов все же достаточно велика и концентрационный фактор становится второстепенным. Увеличение объема реакционной смеси, а следовательно, и уменьшение вероятности столкновения свободных радикалов приводит к снижению величин молекулярных масс.

Выводы

Таким образом, представленные в данной работе результаты хорошо согласуются с теоретическими представлениями [2] о процессе окислительного радикального сочетания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданович Н. И. Расчеты в планировании эксперимента: Учебное пособие. - Л.: Изд-во ЛТА, 1978. - 80 с. [2]. Хабаров Ю. Г., Герасимова Л. В. Модификация лигнинов путем окислительного радикального сочетания. 1. Механизм реакции модификации // Лесн. журн. - 1997. - № 6. - С. 102 - 108. - (Изв. высш. учеб. заведений).

УДК 547.992.3

А. Н. ШКАЕВ, К. Г. БОГОЛИЦЫН, С. А. ПОПОВ

Шкаев Андрей Николаевич родился в 1970 г, окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, младший научный сотрудник Института химии и химической технологии древесины при АГТУ. Имеет 5 научных трудов в области исследования процессов сульфирования лигнинов.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СУЛЬФИРОВАНИЕ ЛИГНИНА

Исследованы некоторые аспекты механизма окислительного сульфирования лигнина.

Some aspects of the process of lignin oxidizing sulphonation have been investigated.

Одним из перспективных методов химической модификации технических лигнинов является введение сульфогрупп при окислительном сульфировании в ароматические ядра и боковые цепочки лигнина с целью придать последнему заранее заданные потребительские свойства, в значительной мере определяемые гидрофильностью. Сульфированные лигнинные продукты можно использовать для получения глинистых суспензий при бурении нефтяных скважин, добавок к цементу и бетону, дубильных веществ, диспергаторов в производстве красок, покрытий для бумаги, в производстве резины.

Анализ литературных данных [1, 2, 5, 6, 8–12] позволяет сделать вывод о том, что окислительное сульфирование лигнина, вероятно, протекает по нескольким направлениям: во-первых, реакция окислительного сульфирования, или реакция Богданова [1, 2]; во-вторых, реакция нуклеофильного замещения у α -атома боковой цепочки фенилпропановой структуры лигнина; в-третьих, реакция присоединения сульфита или бисульфита по ненасыщенным связям в структуре лигнина.

Впервые механизм окислительного сульфирования лигнина и некоторых модельных соединений бисульфитом натрия в смеси с азотной и азотистой кислотами был изучен Чудаковым с сотрудниками [5, 6]. Чтобы исключить сульфирование боковых цепей в препаратах лигнина, их восстанавливали боргидридом натрия и метилировали диазометаном. Проведенный анализ элементного состава показал, что из

четырех взятых препаратов лигнина сульфируются диоксанлигнин ели и натронный лигнин ели, а диоксанлигнин осины и лигнин Вильштеттера ели не сульфировались. Это явление объяснялось стерическими трудностями: в лигнине лиственных пород преобладают сиригильные компоненты с метоксилированным 5-м положением ароматического ядра, а лигнин Вильштеттера представляет собой достаточно конденсированный препарат. В то же время это можно объяснить тем, что лигнины, отличающиеся по молекулярной массе, возможно, проявляют разную реакционную способность в гетерогенных условиях.

В дальнейшем был опубликован целый ряд работ, посвященных радикальному сульфированию лигнина [9–12]. По результатам исследований авторы предполагают реализацию реакции по свободнорадикальному механизму.

Анализируя приведенные здесь работы, нельзя отдать предпочтение ни ионному, ни радикальному механизму протекания процесса сульфирования лигнина смесью сульфита и окислителя. Поэтому цель настоящей работы – изучить основные закономерности и уточнить механизм окислительного сульфирования лигнина.

Для сульфирования брали около 1 г воздушно-сухого сульфатного лигнина и растворяли его вместе с определенной навеской сульфировющего агента (сульфит или дитионит натрия) в 25 мл 1 н. гидроксида натрия, затем приливали еще 25 мл 1 н. NaOH, содержащего определенное количество окислителя. Процесс проводили при температуре 20 °С. Лигнин из раствора осаждали концентрированной соляной кислотой, осадок отделяли на центрифуге и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 40 °С в течение 6...8 ч.

В таблице приведены условия получения и функциональный состав препаратов лигнина, определенный методом ВЧ-титрования (результаты отнесены на 1 г абсолютно сухого лигнина за вычетом зольности с погрешностью $\pm 0,12$ мэкв/г). Как следует из данных таблицы, реакция сульфирования для образцов 4–6 идет только при совместном действии сульфировющего агента и окислителя. Это свидетельствует о том, что для наших условий

Образец	Расход реагента, г/г лигнина				Функциональный состав*, мэкв/г		
	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₈	Na ₂ S ₂ O ₄	H ₂ O ₂	-ОН _{Фен}	-COOH	-SO ₃ H
Хвойный лигнин							
Исходный	-	-	-	-	3,43	0,99	-
1	5	4	-	-	4,86	1,62	6,49
2	-	4	5	-	4,09	2,58	4,31
3	5	-	-	0,62	3,64	1,68	4,56
4	5	-	-	-	3,38	1,05	-
5	-	-	1	-	3,35	0,95	-
6	-	4	-	-	3,10	1,52	-
Лиственный лигнин							
Исходный	-	-	-	-	3,10	1,13	-
7	5	4	-	-	4,29	1,13	2,03

можно не учитывать реакции нуклеофильного замещения у α -атома боковой цепочки и присоединения сульфита по ненасыщенным структурам, так как эти реакции протекают и в отсутствие окислителя. Следовательно, реакция окислительного сульфирования реализуется по свободнорадикальному механизму. Это косвенно подтверждается еще и тем, что она в присутствии окислителя протекает мгновенно (образец 1).

Данные опыта по получению образца 3 показывают, что действие пероксида водорода в реакции окислительного сульфирования лигнина аналогично действию персульфата. Несколько меньшая степень сульфирования по сравнению с опытом 1, вероятно, объясняется разными условиями смешения реагентов. Использование пероксида как окисляющего агента делает процесс получения сульфопродуктов на основе лигнина более технологичным.

При сравнении действия сульфита и дитионита натрия (образцы 1, 2) можно сделать вывод о том, что они проявляют схожие сульфорирующие свойства, хотя в опыте с дитионитом степень сульфирования несколько меньше.

Наличие синрингильных структур в листовном сульфатном лигнине (образец 7) оказывает сильное влияние на степень сульфирования (2,03 мэкв/г против 6,49 мэкв/г у хвойного (образец 1)) лигнинов.

В ИК-спектрах (спектры записаны на спектрофотометре «Specord-75IR» с использованием метода суспензий [3, 4] в иммерсионной среде на основе нуйола ($4000 \dots 600 \text{ см}^{-1}$), окна из NaCl) сульфированного лигнина проявляются полосы 1150 и 1050 см^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям S=O- и S-O-связей в органических сульфокислотах. При переходе от исходного лигнина к сульфированному увеличивается интенсивность поглощения в области 830 и 860 см^{-1} . Рост интенсивности, возможно, связан с колебаниями группы O-S-O.

Определение молекулярно-массового распределения (ММР) образцов лигнина проводили методом ВЭЖХ [7] на хроматографе «Милихром-4» (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что в результате окислительного сульфирования (образец 1) происходят параллельно два процесса: укрупнение макромолекул и появление низкомолекулярных фракций. При действии

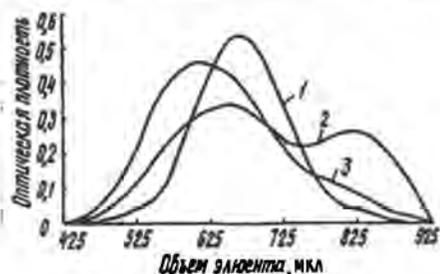


Рис. 1. Хроматограммы образцов лигнина: 1 – исходный хвойный лигнин; 2 – образец 6; 3 – образец 1 (оптическая плотность записана при длине волны 280 нм)

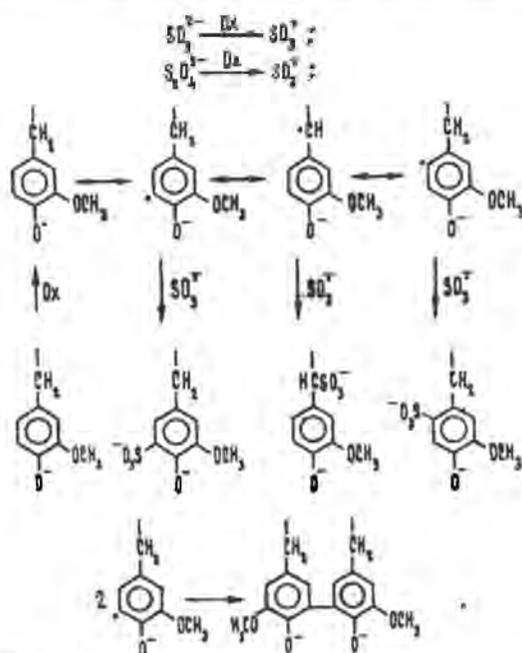


Рис. 2. Возможные варианты сульфирования лигнина

персульфата (образец 6) наблюдаются процессы деструкции и конденсации, но доля высокомолекулярных фракций ниже, чем в образце 1.

Сопоставляя литературные [1, 2, 5, 6, 8–12] и полученные экспериментально данные по изменению функционального состава и полимерных свойств лигнина, можно предложить следующую схему окислительного сульфирования лигнина (рис. 2).

Выводы

Экспериментально показано, что в изучаемых условиях сульфирование лигнина протекает только в присутствии окислителей, следовательно по свободнорадикальному механизму. Реакции нуклеофильного замещения у α -атома боковой цепочки структурного звена лигнина и присоединения сульфита по ненасыщенным структурам практически не имеют места. Одновременно с сульфированием протекают процессы деструкции и конденсации лигнина, причем последние преобладают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданов С.В., Иванова В.А. // Журнал общей химии. - 1937. - № 7. - С. 2284 - 2286. [2]. Карандашева Н.Н. Сульфирование солями сернистой кислоты. - М.: Химия, 1965. - 53 с. [3]. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Пер. с англ. - М.: Мир, 1977. - 590 с. [4]. Смит А. Прикладная инфракрасная спектроскопия/Пер. с англ. - М.: Мир, 1982. - 327 с. [5]. Соколова И.В., Парамонова Л.Л., Чудаков М.И. Сульфирование лигнина и его модельных соединений сульфитом натрия в присутствии кислорода //Химия древесины. - 1976.

№ 4.- С.117 - 118. [6]. Чудаков М.И., Соколова И.В. Окислительное сульфирование лигнина и некоторых гваяцильных мономеров и димеров, близких к продуктам его распада //Химия древесины. - 1976. - №2. - С. 66 - 71. [7]. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография: Основы теории. Методология. - Рига: Зинатне, 1988. - 338 с. [8]. Lin S.Y. Recent Advances in lignin technology // Int. symp. wood and pulping chem., 23-27 May, 1983. - Japan, 1983.- P.108 - 113. [9]. Meshitsuka G., Watanabe M., Ishizu A. Radical sulfonation of acid hydrolysis lignin // J. Jap. Wood Res. Soc. - 1990. - 236 0, N 10. - P. 876 - 882. [10]. Radical sulfonation of lignin - water solubilization of acid hydrolysis lignin / M. Watanabe, M. Sakumoto, G. Meshitsuka, I. Nakano // 4th Int. symp. wood and pulping chem., Paris, Apr. 27 - 30, 1987. - Vol.2.- P. 329 - 333. [11]. Radical sulfonation of lignin. Water solubilization of lignin / G. Meshitsuka, M. Watanabe, A. Ishizu, M. Sakumoto, I. Nakano // J. Jap. Wood Res.Soc. - 1988. - 234 0. - N 5. - P. 428 - 435. [12]. Watanabe M., Meshitsuka G., Ishizu A. Radical sulfonation of lignin // Int. symp. wood and pulping chem., Raleigh, N.C., May 27 - 30, 1989: Poster Sess.- Atlanta (Ga), 1989. - P. 235 - 239.

УДК 676.017

В. И. КОМАРОВ

Комаров Валерий Иванович родился в 1946 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет более 160 печатных работ в области исследования свойств деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.

ДЕФОРМАТИВНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ*

Представлен обзор выполненных автором статьи и под его руководством исследований в области механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей и изгибающей нагрузок.

*Работа выполнена по координационным планам АН СССР, комплексному плану НИР Межвузовского координационного совета АН СССР, по координационному плану Минлесбумпрома СССР, координационному плану Научного совета по проблеме «Химия древесины и ее основных компонентов» АН СССР, по проблеме 0.34.01 «Создать и освоить перспективные технологии...» плана ГНТП и с 1991 г. по федеральной целевой научно-технической программе ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения», подпрограмме «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

The review of the research carried out by the author of the article and under his scientific supervision is presented dealing with mechanical behaviour of pulp-and-paper materials when tension and bending loads are applied.

Деформативность – это комплекс свойств упругости, вязкоупругости и пластичности, проявляемых материалом при приложении механических нагрузок различного вида [81]. Задача измерения характеристик деформативности бумаги и картона занимала ученых и практиков на протяжении длительного времени. В силу высокой специфичности структуры целлюлозно-бумажных материалов имеются трудности, связанные с разработкой методик измерения и интерпретацией полученных экспериментальных данных [1, 34, 80, 83, 84].

Нами были проведены методологические исследования способов испытания и обработки экспериментальных данных для определения жесткости при изгибе и растяжении целлюлозно-бумажных материалов. В работе [47] показано влияние геометрического фактора и деформирующей нагрузки на измеряемую величину жесткости бумаги при изгибе. До настоящего времени в стандартах стран, производителей бумаги и картона, отсутствует метод определения жесткости при растяжении этих материалов. В настоящее время в организации SKAN-TEST (Скандинавский комитет по испытаниям целлюлозы, бумаги и картона) проводятся работы, направленные на стандартизацию этого метода.

Нами разработано программное обеспечение для ПЭВМ, позволяющее при обработке экспериментальных кривых усилие–удлинение получать зависимость напряжение–деформация ($\sigma - \epsilon$) и целый ряд характеристик упругости, вязкоупругости, статической и динамической прочности [14, 61, 77, 78]. Создана программа, совмещающая разрывную машину и ПЭВМ и практически в реальном масштабе времени позволяющая вести математическую обработку экспериментальных кривых [15, 29]. Ивановский завод «Точприбор-Маркетинг» в настоящее время изготавливает испытательный комплекс, в котором будет использовано разработанное программно-математическое обеспечение.

Исследование зависимости напряжение–деформация при испытаниях целлюлозно-бумажных материалов позволило разработать ряд новых методик для оценки их качества [21, 28, 30, 46]. Релаксационные процессы, происходящие в структуре целлюлозно-бумажных материалов, имеют большое практическое значение. После полной разгрузки материал не возвращается к своей первоначальной длине, т. е. в нем сохраняется остаточная деформация. Наличие гистерезисной петли часто связывают с процессом пластической деформации, однако это может быть и следствием релаксационного характера развивающейся деформации. В связи с этим важной характеристикой структуры материала является время релаксации напряжения, величина которого обусловлена перегруппировкой элементов структуры и кинетикой дефор-

мации. Была показана возможность [28, 46] при стандартном испытании на растяжение с получением кривых зависимости $\sigma - \varepsilon$ и решением уравнения типичного тела

$$\sigma(\varepsilon) = E_2 \varepsilon + n\nu (E_1 - E_2) \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{n\nu}}\right)$$

по специальной программе наряду с характеристиками деформативности и прочности рассчитывать и время релаксации напряжения n .

В работе [30] предложено использовать для целлюлозно-бумажных материалов методики, применяемые для расчета коэффициента Пуассона при испытаниях полимерных материалов. Была оценена правильность подхода к решению данной задачи, усовершенствована методика проведения испытаний. Полученные значения коэффициента Пуассона хорошо согласуются с литературными данными. Кроме того, предлагаемая методика позволяет оценить механизм развития пластической деформации при испытаниях образца, т. е. в какой степени она вызвана процессом крейзования или сдвиговой вынужденной эластичностью. Получение данной информации представляется важным для интерпретации процессов деформации и разрушения.

Для оценки качества полимерных и композитных материалов (близких по свойствам к целлюлозно-бумажным) широко используют методы механики разрушения, объединяющей механику деформируемого тела, материаловедение и физику разрушения. В последнее время эти методы все шире используются в практике испытания целлюлозно-бумажных материалов. В работе [21] показана возможность применения наших разработок для определения J -интеграла, являющегося характеристикой трещиностойкости структуры бумаги или картона.

Кроме того, разработанные методики испытания и обработки экспериментальных данных оказались пригодными для исследования упругопластических свойств кожи и тканей животных организмов. Одна из работ, выполненная совместно с учеными Архангельской государственной медицинской академии, была доложена на II Всесоюзном съезде анатомов, гистологов и эмбриологов [72].

Проведены многолетние исследования природы деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов [3, 16, 18, 23, 38, 40, 41, 43, 53, 54, 56, 57, 59, 60, 63, 67, 69, 74].

В работах [59, 60, 74] отмечено, что повышение степени помола бумажной массы при постоянстве массы 1 м^2 образцов приводит к снижению жесткости бумаги при изгибе, так как в большинстве случаев определяющее влияние оказывает численное значение момента инерции поперечного сечения образца. Величина модуля упругости при изгибе зависит от природы волокнистого материала и величины межволоконных сил связи. Были установлены закономерности изменения жесткости и модуля упругости при изгибе в зависимости от природы и содержания в структуре наполнителей, проклеивающих веществ и пластификатора. Показано, что увеличение степени ориентации волокон в машинном направлении бумаги вызывает повышение жесткости при изгибе в этом направлении, причем уменьшение дисперсности волокнистого

материала вызывает рост жесткости при изгибе. Таким образом, выполненная работа позволила установить влияние основных технологических факторов на жесткость при изгибе, что важно при разработке технологии как жестких, так и вялых видов бумаги.

Работа, проведенная совместно с лабораторией лигнина ВНПОбумпрома [3], показала, что при проклейке сульфатным лигнином тароупаковочных видов бумаги и картона величины характеристик жесткости при изгибе и разрушающего усилия при сжатии кольца соответственно могут возрасти на 41 и 15 %. Повышаются вязкоупругие характеристики (E_1 и E_2), однако начальный модуль упругости снижается.

Выполнен цикл работ по лабораторной оценке свойств деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов [38, 40, 41, 43, 67, 69].

В производственных и лабораторных условиях целлюлоза перед переработкой или испытаниями хранится при повышенной концентрации ее в суспензии достаточно длительное время. Проведенный эксперимент показал [38], что взаимодействие сульфатной небеленой целлюлозы с водой (концентрация массы 20 %) в течение 24...240 ч приводит к возрастанию жесткости при изгибе, начального модуля упругости, отношения предела упругости к разрушающему напряжению и сопротивления раздиранию и продавливанию, но снижается прочность на разрыв.

Важная проблема – объективная оценка качества целлюлозно-бумажных материалов. В работе [43] была сделана попытка применить статистическую теорию прочности к испытаниям стандартных образцов сульфатной небеленой целлюлозы и рассмотреть взаимосвязь некоторых деформационных и прочностных характеристик с неоднородностью материала. В ходе эксперимента установлено, что с увеличением прочности разброс экспериментальных данных возрастает. Неразрушающие методы испытаний обладают повышенной чувствительностью к неоднородностям структуры материала. В этих условиях средние значения характеристик недостаточно полно характеризуют качество продукции, необходима статистическая обработка данных эксперимента.

Совместно с НИЛ Соломбальского ЦБК была проведена работа по оценке влияния комплекса факторов при лабораторном изготовлении образцов целлюлозного материала, его подготовке к испытаниям и в ходе самих испытаний на получаемые значения характеристик деформативности и прочности [40, 41]. Отмечено, что, даже руководствуясь требованиями стандартов и используя однотипное сертифицированное оборудование, невозможно получить в различных лабораториях полностью тождественные результаты для одного и того же образца волокнистого целлюлозного материала. Сделан вывод, что для полной характеристики физико-механических свойств целлюлозных волокнистых материалов требуется привлечение вероятностных пред-

ставлений с целью описания механического поведения этих материалов до момента разрушения и оценки их критического состояния.

Совместно с кафедрой физики Ленинградской лесотехнической академии и НИЛ Соломбальского и Архангельского ЦБК изучена корреляция величин деформативности и прочности различных видов целлюлозы и картона [67, 69]. В отраслевом научно-техническом журнале работникам предприятий предлагалось обсудить вопрос о возможности перехода к однопараметровому неразрушающему контролю продукции. В настоящее время метод определения динамического модуля сдвига широко применяют в научно-исследовательских лабораториях целлюлозно-бумажных предприятий и институтах отрасли.

Целенаправленные комплексные исследования формирования свойств деформативности и прочности целлюлозы, бумаги для печати и картона в технологических процессах проведены как в лабораторных, так и в производственных условиях [2, 5–10, 12, 13, 16, 18, 23, 25, 32, 37, 39, 42, 44, 45, 51–58, 62, 63, 65, 66, 70, 73–75].

В работах [10, 62, 63] представлены результаты исследования изменения свойств древесных волокон в процессе производства термомеханической массы и оптимизации композиции газетной бумаги по волокну с целью получить материал с заранее заданными значениями характеристик деформативности и прочности. Был сделан вывод о доминирующем влиянии коротковолокнистой фракции ТММ на комплекс бумагообразующих свойств. Установлено, что усовершенствованный процесс производства ТММ должен предусматривать возможность регулирования количества отходов сортирования, их обработку химическими реагентами и интенсивный размол. Оптимизацию композиции газетной бумаги по волокну проводили методом математического моделирования трехкомпонентных систем. Были рекомендованы следующие композиции по волокну: первый вариант – 60 % ДДМ + 30 % ТММ + 10 % отходов сортирования, обработанных Na_2SO_4 при температуре 80 °С; второй вариант – 65 % ДДМ + 15 % ТММ + 20 % отходов сортирования, обработанных Na_2SO_4 при температуре 130 °С.

Проблема расширения сырьевой базы целлюлозно-бумажного производства за счет более полного использования различных древесных отходов, снижения стоимости сырья и вредного воздействия на биосферу при сжигании древесных отходов предопределила решение о переработке опилок древесины в целлюлозу. В работе [51] проведено сравнение бумагообразующих свойств различных видов целлюлозы из древесной щепы лиственных пород и древесных опилок хвойных сибирских пород (сосны, лиственницы, кедра). Было показано, что введение в композицию по волокну до 30 % целлюлозы из опилок улучшает деформационные свойства бумаги для глубокой печати, увеличивает разрывную длину, но несколько снижает ее гладкость.

Изучению влияния качества сырья и различных технологических факторов производства на свойства сульфатной небеленой целлюлозы, полуфабрикат которой часто используют для производства бумаги и

картона с высокой деформативностью, посвящены работы [12, 13, 25, 32, 37, 39, 42, 44, 45, 54, 65, 70].

Деформативность и прочность целлюлозного волокнистого материала в производственных условиях обусловлены большим числом технологических факторов [42, 44, 45]. При фиксировании 70 технологических параметров было установлено их избирательное воздействие на деформационные и прочностные характеристики сульфатной небеленой целлюлозы. Это явилось важным фактом, а может быть, первым свидетельством корректности поиска корреляции между характеристиками деформативности и прочности целлюлозных материалов. У товарной сульфатной небеленой целлюлозы характеристики деформативности были ниже на 6,5...13,0 %, а характеристики прочности – на 5,5...7,0 % по сравнению с минимальными, наблюдаемыми в производственном потоке.

В работах [25, 37, 39, 65] представлены исследования по влиянию качества сырья на свойства технической целлюлозы, в [37] – по влиянию вариации качества производственной технологической щепы на стандартные показатели качества целлюлозы. Статистическая обработка экспериментальных данных показала, что в рамках заданного технологического регламента качество щепы оказывает большее влияние на качество целлюлозы, чем любой из основных процессов – варка, промывка, сортирование или сушка. Было установлено, что оценка качества щепы по фракционному составу не позволяет прогнозировать физико-механические показатели качества целлюлозы. Необходимо проведение оценки однородности по толщине щепы.

В работах [39, 65] по изучению влияния размеров щепы на деформативность и прочность сульфатной небеленой целлюлозы установлено, что вариация фракционного состава производственной технологической щепы по длине и толщине определяет нестабильность физических, деформационных и прочностных свойств. У параметров, характеризующих прочность, отмечена меньшая вариация, высокую вариацию имеют показатели сорности, степени делигнификации, деформативности при приложении растягивающих и изгибающих нагрузок. Из исследованных 12 характеристик качества целлюлозы в десяти случаях толщина щепы оказывает определяющее влияние. В работе [25] с использованием методов математического моделирования установлена избирательность влияния технологических факторов сульфатной варки на величины характеристик деформативности и прочности целлюлозы. Увеличение толщины щепы изменяет характер влияния факторов интенсивности процессов делигнификации, в результате чего максимальные величины характеристик деформативности и прочности достигаются при варке щепы с различной толщиной.

Фракционный состав по длине волокна технических целлюлоз оказывает сильное влияние на бумагообразующие свойства и, в конечном итоге, на различные свойства бумаги и картона. В работе [54] исследовано механическое поведение при приложении растягивающей нагрузки образцов из различных по длине волокна фракций и нефрак-

ционированной целлюлозы. Установлена особая роль в процессах деформирования фракций с самым длинным и с самым коротким волокном. В работе [12] показано перераспределение относительного содержания фракций с определенной длиной волокна в процессе сортирования технической целлюлозы.

Проведенные исследования позволили стабилизировать качество небеленой сульфатной целлюлозы при варке в аппарате «Камюр» [70] и явились основой для разработки технологии получения сульфатной небеленой целлюлозы с повышенными характеристиками деформативности [13, 32].

Гофрированный картон как средство для упаковки применяется уже более 100 лет и успешно конкурирует с другими видами тарных материалов. Современные сферы применения тары из гофрированного картона предъявляют и более строгие требования к его потребительским свойствам – большую сопротивляемость силам растяжения и сжатия, высокую жесткость, пригодность для нанесения печати высокоскоростными методами. В работах [2, 6–9, 66] представлены результаты исследований по формированию характеристик деформативности и прочности картона-лайнера в технологическом потоке производства; по зависимости качества гофрированного картона от стабильности свойств картона-лайнера и флютинга; по связи упругих характеристик компонентов гофрированного картона с его потребительскими свойствами. Установлено, что основные технологические факторы производства картона-лайнера оказывают избирательное влияние на величину характеристик деформативности или прочности. Это необходимо учитывать при разработке технологического регламента производства. Свойства покровного слоя картона-лайнера оказывают преимущественное влияние на формирование деформативности. Определены уровни величин деформативности компонентов гофрированного картона, позволяющие производить тару высшего качества.

Исследования по разработке технологии производства бумаги для офсетной печати с повышенными характеристиками деформативности представлены в работах [52, 53, 55–58, 73–75]. Бумага для печати должна обладать рядом специфических свойств. Важнейшими из них являются характеристики, определяющие качество прохождения бумаги через транспортную систему печатной машины. Во многом эта способность зависит от величины модуля упругости и жесткости при изгибе. Изучено влияние на деформативность и прочность книжно-журнальной бумаги для офсетной печати таких показателей, как свойства применяемых для производства полуфабрикатов [53, 56, 57], размол целлюлозных полуфабрикатов и механических масс [57, 74, 75], состав смесей волокнистых полуфабрикатов [55, 56] и химических добавок [52], а также некоторые параметры работы БДМ, что позволило разработать технологию производства данного вида бумаги с повышенными характеристиками деформативности [58].

Проведенные исследования обобщены в обзорах [16, 18, 23] с анализом зависимости напряжение–деформация при испытании на рас-

тяжение целлюлозно-бумажных материалов и методов измерения и влияния технологических факторов на жесткость при изгибе этих материалов, а также приведены сведения (в свете последних представлений) о вязкоупругости целлюлозно-бумажных материалов.

Важная задача материаловедения – прогнозирование заданных свойств производимой продукции. В случае целлюлозно-бумажных материалов эта задача сильно осложняется многофакторностью производства, в связи с чем и приобретает особое значение. Для реализации данной задачи в каждом конкретном случае необходимо выполнить следующее: установить вариации характеристик качества сырья или полуфабрикатов, технологических параметров производства, характеристик качества продукции; научно обосновать выбор характеристик качества сырья, полуфабрикатов, готовой продукции; выявить при помощи статистических методов технологические параметры, вариация которых в рамках заданного регламента оказывает значимое влияние на качество продукции; найти и оценить корреляцию характеристик сырья, полуфабрикатов, продукции и параметров производства; отобрать характеристики и параметры для составления уравнений регрессии; найти оптимальные уравнения. Исследования в этом направлении продолжаются, их результаты опубликованы [5, 24, 26, 27, 33, 36, 37, 49, 50, 68].

Нами получены уравнения, связывающие стандартные характеристики качества сульфатной небеленой целлюлозы с качеством сырья при заданном режиме варки [37] (средняя относительная погрешность аппроксимации для характеристик прочности составила 1,4...5,7 %).

Для прогнозирования зависимости $\sigma - \epsilon$ при испытании образцов сульфатной небеленой целлюлозы была разработана специальная программа для ЭВМ. Она позволяет рассчитывать начальный модуль упругости, модуль упругости в зоне предразрушения, время релаксации напряжения, деформацию разрушения в зависимости от измеренных фундаментальных характеристик – средней длины волокна, пухлости, межволоконных сил связи, нулевой разрывной длины (средняя относительная погрешность аппроксимации для образцов с различными степенью делигнификации, массой 1 м² и степенью помола составила 1,7...4,1 %).

Получены эмпирические модели для прогнозирования качества картона и тары с использованием как традиционных характеристик исходных компонентов, так и характеристик деформативности [5]. Предлагаемые нами модели дают меньшую ошибку прогнозирования по сравнению с известными моделями Мак Ки (средняя относительная погрешность аппроксимации составила 1,3...3,4 %).

В настоящее время заканчивается разработка математических моделей для прогнозирования характеристик деформативности бумаги для офсетной печати.

Проведенные эксперименты и опубликованные результаты исследований позволили создать оригинальные учебные пособия для студентов специализации 26.03.01 «Химическая технология целлюлозно-бумажного производства» [17, 19].

Описание механического поведения бумаги можно осуществить с позиций теории сеток и континуальных теорий. Континуальные теории не принимают в расчет присутствие пустот, тогда как сетчатые теории не учитывают состояние, когда волокна слишком плотно соединены, чтобы вести себя как отдельные элементы сеток. Для прогнозирования механического поведения материала в соответствии с существующими теориями требуется множество геометрических параметров и характеристик, которые трудно получить.

Исследования, проведенные нами с целью расширить теоретические представления о природе деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов, представлены в работах [4, 11, 20–22, 31, 35, 48, 64, 71, 82].

Экспериментальные данные [48] свидетельствуют о том, что при статических испытаниях с приложением одноосной растягивающей нагрузки к материалам типа технической целлюлозы, бумаги или картона применима статистическая теория прочности. Для оценки качества этих материалов особое практическое значение приобретает положение статистической теории прочности – с увеличением прочности материала возрастает неоднородность, т. е. возрастает при испытании разброс значений исследуемой характеристики.

В работе [20] представлена гипотеза упругопластического деформирования в зоне сжатия при изгибе образцов целлюлозно-бумажных материалов. Установлена возможность использования треугольно-трапецидальной эпюры для расчета слоя структуры материала, в котором возникает предельное состояние. Целенаправленное технологическое воздействие с целью уменьшить толщину этого слоя позволяет увеличить жесткость при изгибе материала.

Свойства волокна оказывают основное влияние на структуру целлюлозно-бумажных материалов, а значит, и на характеристики деформативности и прочности. Ряд наших работ [4, 11, 22, 31, 35, 64, 71, 82] был посвящен влиянию химического и механического воздействия на структуру и свойства волокна технической целлюлозы, а также корреляции характеристик структуры стенки волокна с характеристиками деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов. Важной для создания гипотезы механического поведения этих материалов является работа [35], в которой предложена методика расчета «критической» длины волокна как интегральной фундаментальной характеристики структуры. С помощью данной характеристики появилась возможность прогнозировать деформативность и прочность материала.

Исследования [4, 11, 64, 71, 82] позволили установить количественную взаимосвязь между уровнями структурной организации целлюлозной матрицы и молекул воды в стенке волокна технической целлю-

лозы и ее фундаментальными, деформационными и прочностными характеристиками. Данные работы будут использованы для экспериментального обоснования гипотезы механического поведения образцов целлюлозно-бумажных материалов с использованием представлений о мультимодульности материала и развитии различных типов трещин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Белл Дж. Ф. Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел. Часть 1. Малые деформации. - М.: Наука, 1984. - 596 с. [2]. Влияние качества целлюлозных полуфабрикатов на характеристики картона / В.И. Комаров, А.В. Гурьев, Г.И. Чижов и др. // Новые достижения в технологии волокнистых полуфабрикатов: Российский науч.-техн. семинар, Коряжма, 9-10 сент. 1992 г. - М.: Изд-во НТО Минбумпрома, 1992. - С. 22-23. [3]. Влияние проклейки сульфатным лигнином на физико-механические свойства бумаги / А.Ф. Троянская, А.А. Соколова, Н.В. Барабанова, В.И. Комаров // Бум. пром-сть. - 1984. - № 11. - С. 18 - 19. [4]. Влияние структуры стенки волокна на фундаментальные, деформационные и прочностные характеристики сульфатной небеленой целлюлозы / В.И. Комаров, Я.В. Казаков, Д.А. Сухов, О.Ю. Деркачева // Лесн. журн. - 1994. - № 3. - С. 105 - 111. - (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Гурьев А.В., Комаров В.И. Связь упругих характеристик компонентов гофрированного картона с его потребительскими свойствами // Целлюлоза, бумага, картон. - 1997. - № 9 - 10. - С. 22 - 24. [6]. Гурьев А.В., Чижов Г.И., Комаров В.И. Влияние композиции и степени помола массы основного слоя на деформационные и прочностные свойства тарного картона // Лесн. журн. - 1993. - № 1. - С. 93 - 96. - (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. Гурьев А.В., Чижов Г.И., Комаров В.И. Влияние массы 1 м^2 и соотношения масс основного и покровного слоев на деформационные и прочностные свойства тарного картона // Лесн. журн. - 1993. - № 4. - С. 69 - 71. - (Изв. высш. учеб. заведений). [8]. Гурьев А.В., Чижов Г.И., Комаров В.И. Формирование характеристик деформативности и прочности картона-лайнера в технологическом потоке КДМ // Лесн. журн. - 1994. - № 1. - С. 86 - 91. - (Изв. высш. учеб. заведений). [9]. Зависимость качества гофрированного картона от стабильности свойств картона-лайнера и флютинга по ширине рулона / А.В. Гурьев, В.И. Комаров, В.П. Елькин, Г.В. Касьяненко // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 82 - 85. - (Изв. высш. учеб. заведений). [10]. Изменение древесных волокон в процессе производства термомеханической массы / Г.И. Чижов, Е.П. Елкина, С.С. Пузырев и др. // Лесн. журн. - 1988. - № 4. - С. 84 - 89. - (Изв. высш. учеб. заведений). [11]. Изменения состава и структуры основных компонентов стенки волокна хвойной древесины в процессе сульфатной варки / Д.А. Сухов, О.Ю. Деркачева, В.И. Комаров, Я.В. Казаков // Лесн. журн. - 1994. - № 3. - С. 99 - 104. - (Изв. высш. учеб. заведений). [12]. Изменение фракционного состава и средней длины волокна в процессе сортирования и очистки целлюлозы / Т.Ф. Личутина, М.Ф. Малыгина, А.Ф. Личутин и др. // Целлюлоза, бумага и картон: Реф. информация. - 1975. - № 31. - С. 9 - 10. [13]. Казаков Я.В., Комаров В.И. Влияние режима варки на деформативность и прочность сульфатной целлюлозы // Лесн. журн. - 1995. - № 4. - С. 94 - 104. - (Изв. высш. учеб. заведений). [14]. Казаков Я.В., Комаров В.И. Математическая обработка кривых зависимости напряжение-деформация, полученных при испытании целлюлозно-бумажных материалов на растяжение // Лесн. журн. - 1995. - № 4. - С. 109 - 114. - (Изв. высш. учеб. заведений). [15]. Казаков Я.В., Комаров

В.И. Программа для математической обработки кривых зависимости напряжение – деформация, полученных при испытании целлюлозно-бумажных материалов. - Архангельск, 1996. - 5 с. - (Информ. листок / Архангельский ЦНТИ; № 80 - 96. Сер. Р. 66.45.09). [16]. Комаров В.И. Анализ зависимости напряжение–деформация при испытании на растяжение целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн. - 1993. - № 2 - 3. - С. 123 - 131. - (Изв. высш. учеб. заведений). [17]. Комаров В.И. Влияние технологических факторов на характеристики деформативности и прочности сульфатной небеленой целлюлозы: Учебное пособие. - Архангельск: РИО АЛТИ, 1994. - 71 с. [18]. Комаров В.И. Вязкоупругость целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн. - 1997. - № 6. - С. 25 - 44. - (Изв. высш. учеб. заведений). [19]. Комаров В.И. Деформативность бумаги: Текст лекций. - Архангельск: РИО АЛТИ, 1992. - 64 с. [20]. Комаров В.И. Деформативность целлюлозно-бумажных материалов при изгибе // Лесн. журн. - 1994. - № 3. - С. 112 - 142. - (Изв. высш. учеб. заведений). [21]. Комаров В.И. J-интеграл–характеристика структуры целлюлозно-бумажных материалов // Целлюлоза, бумага, картон. - 1997. - № 5 - 6. - С. 26 - 29. [22]. Комаров В.И., Дьяков Н.А. Влияние на жесткость бумаги при изгибе жесткости исходных волокон // Химическая переработка древесины: Науч. тр. - Л.: РИО ЛТА, 1972. - № 152. - С. 39 - 43. [23]. Комаров В.И. Жесткость при изгибе целлюлозно-бумажных материалов. Анализ методов измерения и влияния технологических факторов // Лесн. журн. - 1994. - № 3. - С. 112 - 142. - (Изв. высш. учеб. заведений). [24]. Комаров В.И. Исследование корреляции упругих и прочностных свойств бумаги-основы для гофрирования // Химия и технология бумаги: Межвуз. сб. науч. тр. - Л.: РИО ЛТА, 1981. - Вып. 9. - С. 22 - 25. [25]. Комаров В.И., Казаков Я.В. Влияние качества щепы на деформативность и прочность хвойной небеленой целлюлозы // Строение, свойства и качество древесины - 96: II Межд. симпозиум, Москва-Мытищи, 21 - 24 окт. 1996 г. - М.: МГУЛ, 1997. - С. 76 - 81. [26]. Комаров В.И., Казаков Я.В. Влияние размола на корреляцию фундаментальных свойств (по Кларку) сульфатной небеленой целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности // Актуальные проблемы функционального использования природных и энергетических ресурсов Европейского Севера: Сб. науч. тр. - Архангельск: РИО АГТУ, 1994. - С. 105 - 111. [27]. Комаров В.И., Казаков Я.В. Корреляция фундаментальных свойств технической целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности // Новые достижения в технологии волокнистых полуфабрикатов: Российский науч.-техн. семинар, Коряжма, 9-10 сент, 1992. - М.: Изд-во НТО Минбумпрома, 1992. - С. 83. [28]. Комаров В.И., Казаков Я.В. Определение времени релаксации напряжения целлюлозно-бумажных материалов из статических кривых $\sigma - \epsilon$ при деформировании и нагружении с постоянной скоростью // Лесн. журн. - 1993. - № 5 - 6. - С. 130 - 133. - (Изв. высш. учеб. заведений). [29]. Комаров В.И., Казаков Я.В. Программное обеспечение лабораторного комплекса для оценки механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: Материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27 - 28 октября 1997 г. - Минск: РИО БелГТУ, 1997. - С. 257 - 259. [30]. Комаров В.И., Казаков Я.В. Расчет коэффициента Пуассона при испытании на растяжение целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн. - 1993. - № 5 - 6. - С. 133 - 136. - (Изв. высш. учеб. заведений). [31]. Комаров В.И., Казаков Я.В., Филиппов И.Б. Зависимость весового показателя (по Иванову) от средней длины волокон сульфатной небеленой целлюлозы //

Лесн. журн. - 1992. - № 5 - С. 84 - 87. - (Изв. высш. учеб. заведений). [32]. Комаров И.В., Казаков Я.В. Сульфатная небеленая целлюлоза с повышенной деформативностью // Поморье в Баренц-регионе: Междунар. конф., Архангельск, 24 - 29 июня 1997 г. - Архангельск: Изд-во «Элпа», 1997. - С. 57. [33]. Комаров В.И., Казаков Я.В. Связь фундаментальных свойств (по Кларку) неразмолотой сульфатной небеленой целлюлозы с характеристиками деформативности и прочности // Лесн. журн. - 1993. - № 2 - 3. - С. 112 - 116. - (Изв. высш. учеб. заведений). [34]. Комаров В.И. К вопросу измерения модуля упругости бумаги // Химическая переработка древесины. - Л.: Изд-во РИО ЛТА, 1972. - Тр. № 152. - С. 62 - 66. [35]. Комаров В.И. Критическая длина волокна-фактор деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн. - 1994. - № 3. - С. 79 - 83. - (Изв. высш. учеб. заведений). [36]. Комаров В.И., Ленюк Н.А. Статистические методы контроля и управления качеством на предприятиях ЦБП: Учебное пособие. - Л.: РИО ЛТА, 1987. - 76 с. [37]. Комаров В.И., Личутина Т.Ф. Влияние качества щепы на физико-механические свойства сульфатной небеленой целлюлозы // Химическая переработка древесины и ее отходов: Межвуз. сб. науч. тр. - Л.: РИО ЛТА, 1988. - С. 87 - 90. [38]. Комаров В.И., Личутина Т.Ф. Влияние продолжительности хранения сульфатной небеленой целлюлозы на ее физико-механические свойства // Химия и технология целлюлозы: Межвуз. сб. науч. тр. - Л.: РИО ЛТА, 1981. - Вып. 8. - С. 47 - 50. [39]. Комаров В.И., Личутина Т.Ф. Влияние размеров щепы на деформативность и прочность сульфатной небеленой целлюлозы // Бум. пром-сть. - 1988. - № 12. - С. 8 - 9. [40]. Комаров В.И., Личутина Т.Ф. Лабораторная оценка физико-механических свойств сульфатной небеленой целлюлозы // Лесн. журн. - 1985. - № 6. - С. 85 - 90. - (Изв. высш. учеб. заведений). [41]. Комаров В.И., Личутина Т.Ф. Лабораторный контроль физико-механических свойств сульфатной небеленой целлюлозы. - Архангельск, 1984. - [4] с. - (Информ. листок / Архангельский ЦНТИ; № 248). [42]. Комаров В.И., Личутина Т.Ф., Легкодух Н.Г. Изменение физико-механических свойств целлюлозы в производственных процессах ее получения // Химическая переработка древесины: Межвуз. сб. науч. тр. - Л.: РИО ЛТА, 1982. - С. 64 - 68. [43]. Комаров В.И., Личутина Т.Ф. Оценка качества сульфатной небеленой целлюлозы // Бум. пром-сть. - 1984. - № 8. - С. 11 - 12. [44]. Комаров В.И., Личутина Т.Ф., Пахтусова В.П. Влияние температуры целлюлозы, выгружаемой из аппарата «Камюр», на ее физико-механические свойства // Химическая переработка древесины: Межвуз. сб. науч. тр. - Л.: РИО ЛТА, 1982. - С. 61 - 64. [45]. Комаров В.И., Личутина Т.Ф. Формирование физико-механических свойств сульфатной небеленой целлюлозы в процессе производства // Бум. пром-сть. - 1985. - № 3. - С. 15 - 17. [46]. Комаров В.И. Определение реологических характеристик целлюлозно-волокнистых материалов по кривым зависимости напряжение-деформация // Актуальные проблемы комплексного использования лесных ресурсов на Европейском Севере. - Архангельск: РИО АЛТИ, 1989. - С. 128 - 130. [47]. Комаров В.И. Опыты по уточнению методики работы на приборе ЖБИ-1 // Химия и технология древесины, целлюлозы и бумаги. Раздел 3. Химия и технология бумаги: Межвуз. сб. науч. тр., - Л.: РИО ЛТИ ЦБП, 1976. - Вып. 3. - С. 7 - 9. [48]. Комаров В.И. Применение статистической теории прочности при испытании целлюлозных материалов // Бум. пром-ость. - 1987. - № 3. - С. 13 - 14. [49]. Комаров В.И. Прогнозирование качества целлюлозы // Пути повышения эффективности целлюлозно-бумажной промышленности: Всесоюз. науч.-техн. конф., Коряжма, 14-15 сент. 1988 г. - М.:

Изд-во НТО Минбумпрома, 1988. - С. 81 - 84. [50]. Комаров В.И. Прогнозирование характеристик склонности к деформации и прочности сульфатной небеленой целлюлозы // Бум. пром-сть. - 1989. - № 10. - С. 17 - 18. [51]. Комаров В.И., Прокшин Г.Ф. Использование белой сульфатной целлюлозы из опилок сибирских пород древесины в композиции бумаги для глубокой печати // Химия и технология бумаги: Межвуз. сб. науч. тр. - Л.: РИО ЛТА, 1980. - Вып. 8. - С. 104 - 108. [52]. Комаров В.И., Филиппов И.Б. Влияние компонентов бумажной массы на деформативность и прочность книжно-журнальной бумаги для офсетного способа печати // Лесн. журн. - 1998. - № 1. - С. 66. - (Изв. высш. учеб. заведений). [53]. Комаров В.И., Филиппов И.Б. Деформативность и прочность полуфабрикатов, используемых для производства бумаги для офсетной печати // Лесн. журн. - 1995. - № 4 - 5. - С. 104 - 121. - (Изв. высш. учеб. заведений). [54]. Комаров В.И., Филиппов И.Б. Деформативность и прочность различных по длине волокна фракций товарной сульфатной небеленой целлюлозы // Актуальные проблемы функционального использования природных энергетических ресурсов Европейского Севера. - Архангельск: РИО АЛТИ, 1994. - С. 111 - 115. [55]. Комаров В.И., Филиппов И.Б. Смеси волокнистых полуфабрикатов и их влияние на свойства бумажной массы // Лесн. журн. - 1997. - № 6. - С. 45 - 54. - (Изв. высш. учеб. заведений). [56]. Комаров В.И., Филиппов И.Б., Морозов С.А. Влияние состава смесей полуфабрикатов на вязкоупругие свойства бумаги // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр. - Архангельск: РИО АГТУ, 1997. - Вып. 3. - С. 40 - 47. [57]. Комаров В.И., Филиппов И.Б., Морозов С.А. Динамика изменения свойств волокнистых полуфабрикатов в процессе размола // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр. - Архангельск: РИО АГТУ, 1997. - Вып. 3. - С. 48 - 56. [58]. Комаров В.И., Филиппов И.Б. Совершенствование технологии производства офсетной бумаги с высоким содержанием механических масс // Поморье в Баренц-регионе, Архангельск 24-29 июня 1997 г. - Архангельск: Изд-во «Элпа», 1997. - С. 56 - 57. [59]. Комаров В.И., Фляте Д.М. Влияние степени ориентации волокон и разносторонности бумаги на ее жесткость при изгибе // Целлюлоза, бумага, картон: Реф. информация. - 1972. - № 18. - С. 8 - 9. [60]. Комаров В.И., Фляте Д.М. Жесткость бумаги при изгибе // Бум. пром-сть. - 1973. - № 6. - С. 3 - 4. [61]. 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. [62]. Комаров В.И., Чижев Г.И., Пузырев С.С. Оптимизация композиции по волокну газетной бумаги для получения заданной величины характеристик деформативности и прочности // Бум. пром-сть. Специальное приложение, посвященное разработкам специалистов ЛТА им. Кирова. - 1990. - С. 62 - 67. [63]. Комаров В.И., Чижев Г.И., Пузырев С.С. Деформативность механической массы // Бум. пром-сть. - 1989. - № 10. - С. 14 - 15. [64]. Корреляция характеристик структуры стенки волокна и деформативности и прочности образцов сульфатной небеленой целлюлозы, изменяющихся в процессе размола / В.И. Комаров, Я.В. Казаков, Д.А. Сухов, О.Ю. Деркачева // Лесн. журн. - 1998. - № 1. - С. 57 - 66. - (Изв. высш. учеб. заведений). [65]. Личутин А.Ф., Комаров В.И. Влияние размеров щепы на стабильность физико-механических свойств сульфатной небеленой целлюлозы // Целлюлоза, бумага и картон. Отеч. произв. опыт: Экс-

пресс-информация. - М.: ВНИПИЭИлеспром, 1988. - Вып. 10. - С. 2 - 15. [66]. Методы оценки качества компонентов гофрированного картона / А.В. Гурьев, В.И. Комаров, В.П. Елькин, Г.В. Касьяненко // Целлюлоза, бумага, картон. - 1996. - № 7 - 8. - С. 16 - 18. [67]. О неразрушающем контроле качества продукции / Б.П. Ерыхов, А.Н. Наумов, М.А. Пилия и др. // Бум. пром-сть. - 1985. - № 8. - С. 23 - 24. [68]. Оценка качества в системе производства тары из гофрированного картона с помощью современных методов / А.В. Гурьев, В.И. Комаров, В.П. Елькин, Г.В. Касьяненко // Поморье в Баренц - регионе: III Международ. конф., Архангельск, 24 - 29 июня 1997 г. - Архангельск: Изд-во «Элпа», 1997. - С. 58 - 59. [69]. Перейти к однопараметровому неразрушающему контролю качества продукции / Б. П. Ерыхов, А. Н. Наумов, М. А. Пилия и др. // Бум. пром-сть. - 1987. - № 3. - С. 29 - 30. [70]. Стабилизация качества небеленой сульфатной целлюлозы в варочном аппарате «Камюр» ПО «Соломбальский ЦБК» / В.П. Пахтусова, С.В. Дедов, Т.Ф. Личутина, В.И. Комаров // Лесн. журн. - 1992. - № 1. - С. 101 - 106. - (Изв. высш. учеб. заведений). [71]. Структура и бумагообразующие свойства волокон древесной целлюлозы / Д.А. Сухов, О.Ю. Деркачева, Т.А., Авраменко и др. // Pap-For-94: Междунар. науч.-техн. конф., С.-Петербург, 10 - 12 окт. 1994 г. - С. 17 - 19. [72]. Турко Б.А., Комаров В.И. Упругопластические свойства тканей в регенерирующей кожной ране // II Всесоюзный съезд анатомов, гистологов и эмбриологов, Ленинград, 14-15 дек. 1988 г. - М.: Изд-во Минздрава РСФСР, 1988. - С. 126. [73]. Филиппов И.Б., Комаров В.И. Влияние наполнения на физико-механические свойства книжно-журнальной бумаги для офсетного способа печати // Охрана окружающей среды и рационального использования природных ресурсов: Сб. науч. тр. - Архангельск: РИО АГТУ, 1996. - Вып. 1 - С. 7 - 75. [74]. Филиппов И.Б., Комаров В.И. Влияние процесса размола на деформативность и прочность механических масс, используемых для производства книжно-журнальной бумаги для офсетного способа печати // Лесн. журн. - 1996. - № 1 - 2. - С. 82 - 85. - (Изв. высш. учеб. заведений). [75]. Филиппов И.Б., Комаров В.И. Влияние процесса размола на деформативность и прочность целлюлозных полуфабрикатов, используемых для производства книжно-журнальной бумаги для офсетного способа печати // Лесн. журн. - 1996. - № 3. - С. 96 - 113. - (Изв. высш. учеб. заведений). [76]. Фляте Д.М., Комаров В.И. Влияние некоторых факторов на жесткость при изгибе // Материалы науч.-техн. конференции ХТФ / Под ред. Ю.Н. Непенина. - Л.: РИО ЛТА, 1971. - С. 67 - 72. [77]. Хабаров Ю.Г., Комаров В.И. Оценка последовательности разрушения целлюлозных волокнистых материалов // Бум. пром-сть. - 1986. - № 6. - С. 16 - 17. [78]. Хабаров Ю.Г., Комаров В.И. Оценка последовательности разрушения целлюлозных волокнистых материалов // Проблемы комплексного использования древесного сырья: Материалы Всесоюз. конф. - Рига: ИХД АН ЛатвССР, 1984. - С. 129 - 130. [79]. Чижов Г.И., Комаров В.И. Влияние состава связующего на деформативность и прочность композита на основе каолинового волокна // Проблемы развития композиционных видов бумаги, картона и изделий из них. - Киев: УкрНИИ НТИ, 1990. - № 1. - С. 12 - 14. [80]. Casey J.P. Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology. Vol. III. - New-York: A Wiley - Interscience Publication, 1989. - 1990. - P. 1447 - 1943. [81]. Markström H. The elastic properties of paper - test methods and measurement instruments - Stockholm: Lorentzen and Wettre, 1993. - 45 p. [82]. Paper making properties and structure of

kraft soft wood pulp fibres / D. Sukhov, O. Derkacheva, V. Komarov, Y. Kazakov // The 8-th International symposium on wood and pulping chemistry, Helsinki, Finland, June 6 - 8, 1995. - Vol. 11. - P. 194 - 200. [83]. Paper Testing and Process Optimization - Lorentzen and Wettre Handbook, 1996. - 195 s. [84]. Poppel E. Rheologie und elektrokinetische Vorgänge in Papiertechnologie. - Leipzig: VEB, Fachbuchvlg, 1977. - 294 s.

УДК 661.728:183.2(088.8)

Н. И. БОГДАНОВИЧ



Богданович Николай Иванович родился в 1943 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой лесохимических производств Архангельского государственного технического университета. Имеет более 170 печатных трудов в области изучения пиролиза древесины и отходов ее химической и механической переработки с получением адсорбентов для очистки сточных вод и газовых выбросов, а также адсорбционной очистки сточных вод и переработки осадков.

ПИРОЛИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ*

Дан историко-аналитический обзор процессов пиролиза технических лигнинов (лигнинов в составе щелоков, гидролизного лигнина, шлам-лигнина); систематизированы результаты исследований, выполненных под руководством автора; сделан вывод о перспективности данного направления при условии получения углеродных и других адсорбентов с регенерацией химикатов.

*Работа выполнена по ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения», подпрограмме «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

The historical-analytical review of pyrolysis processes of technical lignins is presented. The results of the research pursued under the author's supervision are systematized. The conclusion has been drawn on the advanced character of the given direction provided carbon and other adsorbents have been obtained alongside with regeneration of chemical substances.

Пиролиз технических лигнинов, в частности лигнинов в составе отработанных щелоков на натриевом основании от делигнификации древесины, положен в основу регенерации химикатов в энерготехнологических агрегатах типа содорегенерационных котлов (СРК). Для этого в зоне регенерации СРК поддерживается восстановительная атмосфера и в результате реакций сульфоксидов натрия с углем процесс сдвигается в сторону образования сульфидов натрия. Кислород воздуха, вводимый в восстановительную зону для поддержания высокой температуры процесса, вызывает нежелательное обратное окисление образовавшихся сульфидов, что неблагоприятно сказывается на полноте восстановления сульфата натрия и требует дополнительного расхода извести при каустизации.

Поэтому представляется целесообразным реализовать процесс регенерации в отсутствие подачи воздуха в зону реагирования. Однако в этом случае появляются дополнительные проблемы, связанные с подводом тепла в реакционную зону и выщелачиванием натриевых оснований из угольного остатка по сравнению с существующим растворением образовавшегося плава в белом щелоке. Указанные проблемы можно компенсировать повышением взрывобезопасности процесса регенерации и получением дополнительной продукции – высококачественных активных углей (АУ), которые не выпускает промышленность России.

Пиролиз гидролизного лигнина (многоотходного отхода гидролизных предприятий) – процесс, широко исследованный и нашедший практическое воплощение в виде промышленной технологии производства активных углей на Бирюсинском гидролизном заводе. Однако реализованная технология с парогазовой активацией полученного углясырца не может удовлетворять требованиям оптимальности как по качеству получаемого АУ, так и по принятым технологическим решениям переработки сырья с высоким содержанием летучих веществ.

Весьма специфическим отходом предприятий ЦБП является шлам-лигнин, выделенный из сточных вод в процессе коагуляции высокомолекулярных соединений (ВМС) и коллоидов сернокислым алюминием (Байкальский ЦБК и Селенгинский ЦКК). Несмотря на ограниченные ресурсы данного технического лигнина в настоящее время, можно прогнозировать, что повышение требований к качеству очищенных стоков приведет к накоплению подобных техногенных отходов и на других предприятиях ЦБП. Основным направлением утилизации шлам-лигнина является термическое сжигание, альтернатива ему – разраба-

тываемый в настоящее время пиролиз с получением сорбентов-коагулянтов для очистки жидких сбросов.

Таким образом, технические лигнины, образующиеся в процессах химической переработки древесины, могут служить сырьем для получения углеродных материалов различного назначения, в частности активных углей, если не ставить сиюминутную задачу – их полное сжигание с утилизацией заключенного в них теплового эквивалента. При необходимости решается проблема регенерации химикатов, рециркулируемых в системе для обеспечения основного технологического процесса.

Анализ литературных данных и имеющейся патентной информации по пиролизу технических лигнинов в составе щелоков позволил установить, что этот процесс интенсивно начал развиваться уже с начала текущего столетия. Основной объем выполненных работ приходится на довоенное и послевоенное время, вплоть до середины 70-х годов, когда были разрешены многие принципиальные вопросы технологии. Причем первые разработки были связаны с получением АУ преимущественно из сульфитных щелоков. Тогда еще не ставилась задача регенерации из отработанных щелоков варочных химикатов, хотя в последующем пиролиз стали рассматривать как один из способов подготовки отработанных варочных растворов к регенерации оснований и серы.

Так, в 20-е годы в Германии из технических лигносульфонатов получали АУ для технических и медицинских целей. Процесс включал обработку слабоупаренной барды известью и раствором поташа, отделение карбоната кальция отстаиванием и фильтрацией, упаривание и сушку отфильтрованного раствора, прокаливание твердого остатка при температуре 700...750 °С, выщелачивание минеральных компонентов. Отмытые минеральные вещества (в виде сульфида и бисульфида калия, а также углекислых и серноокислых солей) возвращали в процесс вместо поташа. Накопление серосодержащих соединений калия в системе приводило, естественно, к повышению качества получаемого угля (данные соли известны в настоящее время как агенты химической активации). Получаемые медицинские угли (таблетированные) проявляли исключительную сорбционную активность в отношении метиленового голубого, достигающую 1 г/г при полном обесцвечивании 0,15 %-го водного раствора, тогда как технические угли (порошкообразные, гранулированные) сорбировали метиленовый голубой в количестве 300...350 мг/г.

Первые промышленные процессы по получению АУ из лигнинов, как и первые патенты (США – пат. 1358162, 1530536, 2216757, 300600, 2632738; Англия – пат. 835, 102608, 165778, 211886; Австрия – пат. 92554, 95315, 106230; Франция – пат. 425702, 513332, 537378; Германия – пат. 376271, 352127, 400461, 580227; Швейцария – пат. 75140, 97629; Финляндия – пат. 108069), основывались на термическом разложении АУ в режиме коксования в атмосфере парогазов (в режиме так

называемого восстановительного пиролиза) и применении метода химической активации, описанного выше. Их отличия заключались лишь в подготовке щелоков, использовании реагентов для проведения химической активации и режимов термической обработки, выщелачивании химикатов, но они не касались технологии пиролиза.

В 50–70-х годах возрос интерес к технологическим аспектам карбонизации. Наряду с уже известным восстановительным пиролизом появились принципиально новые технологические решения этого процесса: окислительный пиролиз и гидропиролиз. При этом решаются и вопросы регенерации варочных химикатов.

Впервые о возможности пиролиза щелоков в атмосфере окисляющих газов сообщил Говэн. Технология, разрабатываемая Говэном в Канадском исследовательском институте целлюлозы и бумаги с 1952 г., получила название AST-процесс (atomized suspension technique – техника распыленной суспензии), так как необходимым условием окислительного пиролиза является тонкое распыление щелока перед подачей в реактор. В 1958 г. эта технология была запатентована в Канаде (пат. 522789), в 1959 г. – в США (пат. 2889874).

Последние из известных нам публикаций по AST-способу посвящены исследованию условий получения АУ из щелоков от различных методов делигнификации, а также выяснению вопроса экономической целесообразности организации такого процесса. В результате экспериментального исследования было установлено, что АУ могут быть получены практически из всех щелоков, кроме щелоков на аммониевом основании. Из щелоков на натриевом основании получены АУ, которые при одном и том же выходе оказались значительно активнее углей из щелоков на магниевом и кальциевом основаниях. Причем угли из сульфатного щелока показали наиболее высокую сорбцию из растворов, в том числе из сточных вод целлюлозных предприятий.

Технология, разработанная в Канадском НИИ целлюлозы и бумаги, была запатентована в 1971 г. в Канаде (пат. 868884) и США (пат. 3595806). Однако прямых сведений о ее промышленном внедрении не обнаружено. По имеющимся косвенным данным патентуемая технология так и не вышла из стадии опытно-промышленных испытаний.

Последующее развитие идея распылительного пиролиза получила в Швеции. На основе проведенных экспериментальных исследований шведская фирма «СКА-Биллеруд» построила в 1968 г. на бисульфит-целлюлозном заводе в г. Ортвикен установку для «ударного» пиролиза. Особенность работы этой установки заключается в тонком распылении щелока в потоке газов от сжигания высокосернистого мазута. Доля мазута, подаваемого на сжигание, составляет 7...10 % от массы сухих веществ щелока. Воздух для сжигания подается в количестве, необходимом для поддержания температуры в реакторе на уровне 700...750 °С. Продолжительность пиролиза составляет около 2 с. Образовавшийся уголь в дальнейшем отделяли от газов, подвергали выщелачиванию и вновь подавали на сжигание. Таким образом, задача получения АУ в данном случае не ставилась, что характеризует способ

«СКА–Биллеруд» с худшей стороны по сравнению с АСТ-процессом. Впоследствии были разработаны схемы «ударного» пиролиза для регенерации сульфатного и нейтрально-сульфитного щелоков, а также для их совместной регенерации. Имеются сведения о распространении данной технологии.

Значительный интерес представляет получение АУ из отработанных сульфитных щелоков по технологии так называемого гидропиролиза, разработанной компанией «Сен-Реджес» (США) в 1968 г. По своей физической сущности гидропиролиз – это процесс полимеризации из раствора содержащихся в щелоке высокореакционных остатков лигнина под воздействием высоких температур и давления с образованием пространственно сшитых полимеров, превращающихся при нагреве в мелкодисперсный уголь.

Следует отметить, что идея гидропиролиза не нова. Впервые гидропиролиз был разработан и запатентован в 1943 г. в Германии применительно к натронным и сульфатным щелокам (пат. 742499). В соответствии с патентуемым способом щелоков нагревали до температуры, превышающей 380 °С, в аппарате под давлением до 40 МПа. Уголь, осевший в аппарате, после снятия давления и выпуска жидкой фазы собирали и активировали водяным паром или другим известным способом.

В дальнейшем экспериментальные исследования по гидропиролизу проводились Энквистом, Гессом и др. Технология, запатентованная компанией «Сен-Реджес», основывалась на предложениях Гесса. В соответствии с этой технологией наряду с регенерацией оснований проводят регенерацию серы, получают активные угли и целый ряд других продуктов, представляющих интерес для повышения экономических показателей производства.

Технология, предложенная Гессом, запатентована во многих развитых странах мира (США – пат. 3591449, 3717545, 3770574, 3832279, 3864205, 3944462; Англии – пат. 1407429, 1417388, 1457705; Франции – пат. 2203392, 2233430; Швеции – пат. 7407036-8, 7415927-8 и др.). Первые патентуемые Гессом совместно с компанией «Техасо Инс.» процессы были направлены на регенерацию варочных оснований из сульфитных щелоков, что вполне объяснимо. Действительно, при жидкофазном коксовании протекают два конкурирующих процесса: сшивка и полимеризация ВМС, содержащихся в щелоках; крекинг и разрушение этих соединений. В первом случае идет образование кокса, во втором – низкомолекулярных органических веществ. Кислая среда способствует полимеризации, щелочная – разрушению. Поэтому при коксовании сульфатных и других щелоков, имеющих щелочную реакцию, требуется проводить предварительную их обработку с целью снизить рН, что обычно осуществляется дымовыми газами от сжигания газов гидропиролиза. Гидропиролиз без подкисления сульфатных щелоков приводит к накоплению в растворе низкомолекулярных продуктов термодеструкции лигнина.

Большой объем исследований по модификации рассмотренного ранее процесса получения АУ из сульфитных и сульфатных щелоков путем сушки и прокаливания высушенного остатка выполнен в Японии. Экспериментально изучена возможность получения порошкообразных и гранулированных АУ из сульфитных щелоков. Исследована технология процесса, начиная от подготовки щелока к пиролизу и кончая производством АУ, а также влияние кислорода воздуха, подаваемого в реактор при коксовании. Детально рассмотрены вопросы качества получаемого угля, его пористой структуры и адсорбционной способности при очистке жидких сред. Сделан вывод, что основное назначение этих углей – очистка воды от растворенных органических примесей.

В соответствии с технологией, разработанной и запатентованной в Японии (пат. 48-38003, 48-89203, 53-29314), АУ на основе сульфитных щелоков получают для очистки именно сточных вод, образующихся при промывке целлюлозы. Как следует из приведенных патентов, при получении АУ целенаправленно используют активирующую способность химикатов, находящихся в отработанном щелоке. Одновременно с получением углеродных сорбентов при пиролизе щелоков наблюдается карбонизация оснований и их регенерация при промывке водой. Таким образом, процессы получения АУ при пиролизе щелоков на натриевом основании сопровождаются регенерацией оснований. В пат. 53-29314 предложена технология переработки не только сульфитных, но и сульфатных щелоков с получением АУ и регенерацией химикатов.

О технологии производства АУ, предназначенных для очистки стоков ЦБП, имеются и другие сообщения, в которых отмечено, что сточные воды после очистки активным углем, полученным из щелоков, имеют низкое содержание органических веществ, допускающее использование воды в технологических процессах. Активацию угля рекомендуется проводить водяным паром, CO_2 или их смесью.

Таким образом, отработанные щелока широко используются для получения АУ, пригодных для очистки сточных вод. Обычно процесс производства углей совмещается с регенерацией содержащихся в щелоке химикатов. Расширяется и набор химикатов, используемых для активации. Наряду с уже известными карбонатом и сульфатом натрия, представляющими интерес с точки зрения последующей регенерации оснований, применяют классические активаторы: фосфорную кислоту и хлористый цинк. Их использование не является новым при получении АУ из углеродсодержащих материалов с высоким содержанием летучих, в том числе и из щелоков (Швеция – пат. 895608). Новое – дополнительное введение в щелок хлорида кальция при хлорцинковой активации, что позволяет экономить основной реагент. Уголь при этом получается более высокого качества и, самое главное, облеγχается его обеззоливание (Япония – заявка 17408/68). Особенно это важно для переработки щелоков на кальциевом основании.

Процесс получения АУ с использованием хлорида кальция был запатентован в США (пат. 3971705). Одним из вариантов этого процесса является использование для активации одного хлорида кальция в сочетании с хлором, при этом получают АУ с 90 %-й осветляющей способностью по метиленовому голубому при выходе 38 %.

В нашей стране исследования, связанные с получением АУ из сульфитных щелоков на различных основаниях, проводились в ЦНИИБ под руководством Л. А. Мазитова. На основе этих исследований разработана оригинальная технология производства сверхпрочных гранулированных активных углей с высокими адсорбционными свойствами, отличающаяся использованием фурфурола для предварительной конденсации ароматических звеньев лигносульфонатов в пространственно сшитую матрицу, что увеличивает выход угля при последующих пиролизе и парогазовой активации.

На протяжении последних лет экспериментальные исследования, направленные на совершенствование существующих процессов термической переработки технических лигнинов, проводятся в АГТУ. Цель проводимых исследований – получение углеродных адсорбентов и регенерация химикатов с использованием уже имеющегося оборудования, традиционно применяемого для сжигания различных видов топлива, в том числе и щелоков. Предложено несколько технических решений, отличающихся активацией карбонизованных остатков от пиролиза щелоков. Одно из них является развитием широко известного метода парогазовой активации при условии совмещения пиролиза и активации в один процесс [14–16, 24]. На основании экспериментальных исследований сделаны следующие выводы:

подача водяного пара в реакционную зону при пиролизе технических лигносульфонатов (ЛСТ) на натриевом основании позволяет резко снизить в карбонизованном остатке содержание сульфида, тиосульфата и сульфата натрия в основном за счет увеличения выхода карбоната натрия;

первичная пористая структура активных углей формируется на стадии карбонизации ЛСТ, парогазовая обработка необходима для раскрытия образовавшихся пор и обеспечения доступа к ним молекул адсорбтивов;

соединения натрия, образующиеся при восстановлении сульфоксидов натрия, могут участвовать в топочимических процессах формирования микропор и резко активизируют газификацию углерода при активации;

в совмещенном процессе пиролиза-активации ЛСТ формируется развитая щелевидная пористая структура угля, включающая микропоры полушириной 0,50...0,64 нм с дисперсией 0,001 нм, мезо- и макропоры (супермикропоры отсутствуют);

на объем микро- и мезопор определяющее влияние оказывает продолжительность активации паром и термообработки карбонизованного остатка после активации;

размер микропор определяется почти исключительно температурой термообработки и увеличивается с повышением температуры, что связано с формированием надмолекулярной структуры угля;

дополнительная термообработка активированного паром карбонизованного остатка благоприятно сказывается на развитии внутренней поверхности, что напрямую связано с увеличением объема микропор и уменьшением размера мезопор;

температуру пиролиза-активации необходимо поддерживать на уровне 780...800 °С, продолжительность обработки паром 14...17 мин при общей продолжительности процесса 30...35 мин. Более продолжительная паровая обработка целесообразна с точки зрения образования и выхода активных содопродуктов. Перед подачей в реакционную зону водяного пара требуется 6...10-минутная карбонизация ЛСТ, необходимая для образования каталитически активных в процессах газификации карбоната, оксида и гидроксида натрия.

Полученные экспериментальные данные положены в основу разработанного в 1994 г. АП «Мосхимдрев» рабочего проекта пиролиза-активации ЛСТ для условий Соликамского ЦБК.

Наряду с традиционным направлением парогазовой активации в АГТУ разрабатывается принципиально новое направление термохимической активации технических лигнинов в составе щелоков с использованием в качестве реагентов-активаторов сульфата, карбоната и гидроксида натрия [4, 9, 10, 13, 17, 18, 23, 25, 28–33]. Как известно, указанные реагенты широко используются для приготовления делигнифицирующих растворов на разных стадиях их формирования.

Особый интерес представляют результаты, полученные при пиролизе сульфатного черного щелока в присутствии сульфата и гидроксида натрия. Известно, что сульфат натрия вводят в исходный щелок перед подачей его в СРК в количестве, необходимом для восполнения потерь натрия в технологическом процессе получения целлюлозы. Экспериментально доказано, что дозировка сульфата натрия 30 % и более (в расчете на сухие вещества черного щелока) позволяет организовать его регенерацию на 98...99 % при температуре 800...840 °С, что уменьшает содержание сульфат-ионов в составе зеленого щелока до следовых количеств. Нами показано, что при этом может быть попутно получен активный уголь в количестве 5...11 % от сухих веществ щелока с осветляющей способностью по метиленовому голубому 500...520 мг/г и сорбционной активностью по йоду 108...115 %. С учетом мировых цен на активные угли подобного класса и того, что расход Na_2SO_4 на сульфат-целлюлозных предприятиях составляет 70 кг/т целлюлозы, эквивалентная стоимость попутно получаемого угля будет равна 100...120 долларов США на каждую тонну основной продукции. Работы в данном направлении продолжаются и есть основания полагать, что будут найдены более благоприятные условия термической переработки технических лигнинов в составе щелоков методами пиролиза, позволяющие не только регенерировать основания, но и получать высокоценные на мировом рынке, однако неизвестные для специалистов ЦБП, углеродные

материалы, в том числе АУ. При этом нельзя рассматривать предлагаемый процесс как альтернативу СРК. Регенерация сульфата натрия до сульфида и карбоната натрия в СРК осуществляется также в режиме пиролиза, а вводимый в реакционную (восстановительную) зону кислород воздуха весьма нежелателен для регенерации.

Введение гидроксида натрия в реакционную зону при пиролизе щелоков позволяет еще больше повысить адсорбционные свойства получаемых АУ, отличающихся от выпускаемых промышленностью России развитой супермикropористой структурой [18, 23, 25]. Адсорбция метиленового голубого синтезируемыми в присутствии каустика АУ достигает по данным УПО «Сорбент» 780 мг/г, адсорбция йода – 220 %. Специалисты оценивают получаемые подобным образом угли как уникальные, не имеющие аналогов в классе порошкообразных углеродных адсорбентов. Балансовые расчеты показывают, что пиролиз лишь 1,5 % черного щелока, образующегося на сульфат-целлюлозных предприятиях, в присутствии каустика, используемого для приготовления делигнифицирующих растворов, позволит получать 5 кг АУ на каждую тонну целлюлозы с эквивалентной стоимостью не менее 25 долларов США. Почти весь вводимый в черный щелок каустик превращается при пиролизе в карбонат и гидроксид натрия, что позволяет регенерировать содопродукты в составе зеленого щелока, отмываемого от угля, по известной схеме.

Таким образом можно констатировать, что вывод из системы существующей регенерации в СРК незначительного количества черного щелока и осуществление процесса методом пиролиза позволит получать дополнительную нетрадиционную для ЦБП продукцию – АУ, стоимость которой в 40 раз превышает стоимость заключенного в ней теплового эквивалента. Вместо черного щелока можно использовать ЛСТ на натриевом основании, однако в данном случае возрастет сульфидность зеленого щелока, отмываемого из угля.

Активные угли, получаемые из гидролизного лигнина по классической двухстадийной схеме с последующей парогазовой активацией угля-сырца, отличаются низкими потребительскими свойствами, в основном, вследствие высокой их зольности (свыше 14 %). Совмещение процессов пиролиза и активации приводит к некоторому увеличению выхода конечного продукта в расчете на органические вещества лигнина и соответственному снижению зольности до 10...11 %, что делает их пригодными для очистки сточных вод ЦБП и гидролизных предприятий [1 – 3, 8, 9, 13]. Наиболее эффективной технологией производства АУ из гидролизного лигнина является пиролиз данных отходов в присутствии каустика. Как следует из данных [18, 23, 25], получаемые подобным образом углеродные адсорбенты отличаются высоким выходом (35...39 %), низкой зольностью (1,5...7,8 %) и высокими адсорбционными свойствами, сравнимыми со свойствами углей из щелоков. Недостаток данной технологии при реализации ее на гидролизных предприятиях

ях – отсутствие систем регенерации каустика, что приведет к увеличению инвестиционных и эксплуатационных затрат.

Совмещенный процесс пиролиза-активации шлам-лигнина с получением органо-минеральных адсорбентов также можно рассматривать как один из возможных путей его квалифицированной переработки. Несмотря на сравнительно невысокие осветляющие свойства получаемых адсорбентов в отношении метиленового голубого, их можно рекомендовать для очистки сточных вод и других целей [6, 7, 19–21]. С другой стороны, пиролиз шлам-лигнина можно рассматривать как эффективный метод его подготовки к последующей сернокислотной регенерации алюминия и получения таким образом сорбентов-коагулянтов для очистки сточных вод от ВМС и коллоидов. Как следует из наших экспериментальных данных, подтверждаемых независимыми исследованиями СПбГТУРП (И.В. Вольф, Ю.Н. Чернобережский и др.), кислотная регенерация алюминия наиболее легко протекает из науглероженного остатка от пиролиза шлам-лигнина, проведенного при температуре около 600 °С. Эффективность извлечения алюминия достигает 96 % при стехиометрическом расходе 15 %-й серной кислоты, если вести процесс при температуре нагрева смеси до 100...105 °С. Это наиболее высокая степень регенерации коагулянта в данных условиях по сравнению со всеми известными на настоящий момент процессами [1–3, 5–8, 11–13, 19–22, 26, 27].

На основании приведенной патентной информации, анализа экспериментальных исследований, проведенных под руководством автора, и имеющихся публикаций следует отметить, что пиролиз технических лигнинов является надежной альтернативой существующим процессам термической переработки в режиме сжигания, если ориентироваться на получение активных углей и других адсорбентов с регенерацией химикатов и выработкой тепла за счет сжигания парогазов в количестве 70...99 % теплового эквивалента, заключенного в лигнинах. Получаемые адсорбенты и другие углеродные материалы позволяют улучшить экономические показатели работы предприятий за счет квалифицированного и комплексного использования древесного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданович Н.И., Гельфанд Е.Д. Влияние условий получения угльных сорбентов из лигнина на сорбцию ими загрязнений из гидролизных стоков // Гидролизное производство: Научн.-техн. реф. сб. ВНИПИЭИ-леспром. - 1978. - № 2. - С. 3 - 4.
- [2]. Богданович Н.И., Гельфанд Е.Д. Получение углей из гидролизного лигнина в совмещенном процессе пиролиза-активации и их сорбционные свойства // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Термическая переработка древесины и ее компонентов». - Красноярск: СибТИ, 1979. - С. 45 - 48.
- [3]. Богданович Н.И., Гельфанд Е.Д., Рудометова Г.П. Влияние водяного пара на выход и свойства угля, получаемого при пиролизе лигнина // Лесохимия и подсочка: Науч.-техн. реф. сб. / ВНИ

ПИЭИлеспром. - 1977. - № 10. - С. 4 - 6. [4]. Богданович Н.И., Добеле Г.В. Нетрадиционные методы получения активных углей из технических лигнинов // Тез. докл. I Национального симпозиума «Синтез, исследование и использование адсорбентов». - М.: ИФХ РАН, 1994. - 54. [5]. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Троицкая Р.М. Влияние условий регенерации коагулянта из зольных остатков от сжигания шлам-лигнина на очистку модельного стока // Химия и технология воды. - 1992. - № 3. - С. 199 - 204. [6]. Богданович Н.И., Лудников С.А. Изменение сорбционных свойств органо-минеральных адсорбентов при пиролизе шлам-лигнина в атмосфере водяного пара // Химия древесины. - 1987. - № 3. - С. 55 - 58. [7]. Богданович Н.И., Лудников С.А. Стабилизация систем биологической очистки сточных вод с помощью сорбента из шлам-лигнина // Лесн. журн. - 1989. - № 3. - С. 126 - 128. - (Изв. высш. учеб. заведений). [8]. Богданович Н.И. Пиролиз вторичных отходов химической переработки древесины // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Совершенствование термических методов переработки древесного сырья». - Свердловск: УЛТИ, 1985. - С. [9]. Богданович Н.И. Пиролитические методы переработки углеродсодержащих отходов ЦБП в вопросах охраны окружающей среды // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Комплексные проблемы охраны и рациональное использование водных ресурсов Европейского Севера». - Архангельск: Географ. общ-во СССР, 1988. - С. 95 - 98. [10]. Богданович Н.И. Применение методов пиролиза для охраны окружающей среды // Бум. пром-сть. - 1989. - № 10. - С. 22 - 23. [11]. Богданович Н.И., Троицкая Р.М., Кузнецова Л.Н. Регенерация коагулянта из зольных остатков от сжигания шлам-лигнина // Химия и технология воды. - 1991. - № 2. - С. 32 - 34. [12]. Богданович Н.И., Троицкая Р.М. Регенерация сульфата алюминия из алюминийсодержащих отходов // Обзор. информ. - М.: ВНИПИЭИлеспрома, 1991. - 48 с. [13]. Богданович Н.И. Утилизация отходов химической переработки древесины с получением высокоэффективных адсорбентов // Проблемы использования вторичных ресурсов и рациональное применение отходов в целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей и лесохимической промышленности. - М.: НТИ Бумдревпрома, 1993. - С. 52 - 53. [14]. Богданович Н.И., Цаплина С.А., Кузнецова Л.Н. Пиролиз технических лигнинов с получением углеродных адсорбентов и регенерацией химикатов // Тез. докл. II Российского совещания «Лесохимия и органический синтез». - Сыктывкар: Коми НЦ РАН, 1996. - С. 115. [15]. Богданович Н.И., Цаплина С.А. Пиролиз-активация сульфитного щелока на натриевом основании в атмосфере водяного пара // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр. АГТУ. - Архангельск: РИО АГТУ, 1996. - Вып. 1. - С. 76 - 84. [16]. Богданович Н.И., Цаплина С.А. Совмещенный процесс пиролиза-активации технических лигносульфонатов в среде водяного пара // Лесн. журн. - 1996. - № 6. - С. 101 - 110. - (Изв. высш. учеб. заведений). [17]. Богданович Н.И., Черноусов Ю.И. Сорбенты для очистки сточных вод ЦБП на основе отходов переработки древесины // Обзор. инф. ВНИПИЭИлеспром. - М., 1989. - 44 с. [18]. Гистерезис низкого давления и адсорбционная стабилизация микропористой структуры активных углей / А.А. Фомкин, А.А. Сеницын, Н.И. Богданович и др. // Тез. докл. II Национального симпозиума «Синтез, исследование и использование адсорбентов». - М.: ИФХ РАН, 1995. - С. 39. [19]. Лудников С.А.,

Богданович Н.И., Богомоллов Б.Д. Получение сорбентов из шлам-лигнина в совмещенном процессе пиролиза-активации для очистки сточных вод // Лесохимия и подсоска: Науч.-техн. реф. сб. / ВНИПИЭИлеспром. - 1983. - № 2. - С. 8 - 9. [20]. Лудников С.А., Богданович Н.И., Богомоллов Б.Д. Элементсодержащие углеродные адсорбенты из сульфатного лигнина, осажденного гидроксидами алюминия из аммиачного раствора // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Углеродные материалы на основе древесины, целлюлозы и технических лигнинов». - Барнаул: АлтГУ, 1983. - С. 21 - 23. [21]. Лудников С.А., Богданович Н.И. Влияние гидроксидов алюминия на кинетику окислительного пиролиза лигнина // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Термическая переработка древесины и ее компонентов». - Красноярск: СибТИ, 1988. - С. 15 - 16. [22]. Решение проблемы коагулянта для физико-химической очистки сточных вод / С.В. Никитин, Т.В. Дергунова, Р.М. Троицкая, Н.И. Богданович // Тез. докл. Российской науч.-практ. конф. «Организация комплексных мероприятий природоохранной деятельности на предприятиях». - СПб: СПб ГТУРП, 1993. - С. 71 - 72. [23]. Синтез углеродных супермикропористых адсорбентов на основе технических лигнинов / Н.И. Богданович, С.А. Цаплина, Л.Н. Кузнецова и др. // Сб. науч. тр. VIII Межд. конф. «Теория и практика адсорбционных процессов». - М.: ИФХ РАН, 1997. - С. 247 - 249. [24]. Совмещенный процесс пиролиза-активации технических лигносульфонатов с получением углеродных адсорбентов / Н.И. Богданович, С.А. Цаплина, Л.Н. Кузнецова, Г.В. Добеле // Тез. докл. II Национального симпозиума «Синтез, исследование и использование адсорбентов». - М.: ИВХ РАН, 1995. - С. 19. [25]. Термохимическая активация технических лигнинов с получением порошкообразных активных углей и регенерацией химикатов / Н.И. Богданович, Г.В. Добеле, Л.Н. Кузнецова, С.А. Цаплина // Тез. докл. II Национального симпозиума «Синтез, исследование и использование адсорбентов». - М.: ИФХ РАН, 1995. - С. 36. [26]. Троицкая Р.М., Богданович Н.И. Регенерация алюминийсодержащего коагулянта при доочистке сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. - 1992. - № 7. - С. 21 - 22. [27]. Троицкая Р.М., Черноусов Ю.И., Богданович Н.И. Регенерация сульфата алюминия из зольных остатков от сжигания шлам-лигнина // Химия и технология воды. - 1986. - № 3. - С. 259 - 261. [28]. Углеродные адсорбенты на основе окисленных лигносульфонатов / Н.И. Богданович, Г.В. Добеле, Л.Н. Кузнецова и др. // Тез. докл. III Национального симпозиума «Теоретические основы сорбционных процессов». - 1997. - С. 45. [29]. Углеродные сорбенты на основе отходов целлюлозно-бумажных производств / Н.И. Богданович, Г.В. Добеле, Т.Н. Дижбите, Г.М. Тельшева // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Адсорбционные процессы в решении проблемы защиты окружающей среды». - Рига: ЛатвАН, 1991. - С. 13 - 14. [30]. Цаплина С.А., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н. Влияние условий пиролиза окисленных лигносульфонатов на формирование адсорбционных свойств активных углей // Сб. научн. тр. АГТУ: «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». - Архангельск: РИО АГТУ, 1997. - Вып. III. - С. 76 - 82. [31]. Lignin activated carbons / G. Dobelev, N. Bogdanovich, G. Telysheva, T. Osadshaja // In: «Biomass for energy and industry». - Ed. D. O. Hall, G. Grassi; Ponte Press,

Brussell-Luxembourg, 1994. - P. 1040 - 1043. [32]. Lignin activated carbons / G. Dobele, N. Bogdanovich, G. Telysheva, T. Osadshaya // 7th European conference on biomass for energy and environment, Agriculture and industry, Florence, 5-9 oct., 1992. - P. 1488. [33]. New carbon sorbent for environment protection / G. Dobele, N. Bogdanovich, G. Telysheva, T. Osadshaya // 11th Intern. congress of chemical engineering, chemical equipment design and automation, CHISA-93. - 1993. - P. 1059.

УДК 543.544:547.992.3

О. М. СОКОЛОВ, Д. Г. ЧУХЧИН, Л. В. МАЙЕР



Соколов Олег Михайлович родился в 1936 г., окончил в 1960 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, доктор химических наук, профессор, ректор, заведующий кафедрой биотехнологии Архангельского государственного технического университета, академик Международной инженерной академии наук, РИАН, Академии проблем качества РФ. Имеет более 170 научных трудов в области исследования процессов сульфатной варки, изучения свойств и применения технических лигнинов.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ЛИГНИНОВ

Разработана методика проведения анализа молекулярно-массового распределения лигнинов методом ВЭЖХ и программное обеспечение для обработки экспериментальных хроматограмм.

The procedure of carrying out the analysis on molecular weight distribution of lignins has been developed by the method of HPLC, as well as the software for processing the experimental chromatograms.

Молекулярно-массовые свойства лигнинов анализируют методами эксклюзионной хроматографии свободного протекания (ГПХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ),

отличающимися (при едином механизме разделения) аппаратурным исполнением, сорбентами и требованиями к растворителям. Преимуществами традиционной ГПХ являются высокая селективность, простота и доступность реагентов и оборудования [2]. Как указывается в работе [11], только на используемых в ГПХ сефадексах нет необходимости вводить в элюент низкомолекулярные электролиты (НМЭ), поскольку отсутствует резкое изменение формы хроматограмм и удерживаемого объема при добавлении в элюент НМЭ. На сефадексе G-50 получены воспроизводимые результаты, причем диапазон определяемых молекулярных масс (ММ) вполне достаточен для лигнинов, тогда как использование сферонов марок P100 и P1000 предполагает обязательное введение НМЭ [6, 10].

При определении ММ и молекулярно-массового распределения (ММР) лигнинов методами хроматографии необходимо экспериментально обосновать минимальную концентрацию НМЭ и доказать полноту подавления полиэлектролитных эффектов, так как введение большого количества НМЭ в элюент может значительно ухудшить его качество и привести к трудно учитываемым эффектам, искажающим хроматограмму [1].

ВЭЖХ, являясь точным количественным методом, позволяет выделить из сложной смеси чистые вещества и находит применение в химии, нефтехимии, биологии, биотехнологии, медицине, пищевой промышленности, фармакологии и др. [3, 5, 7–9, 12].

Для проведения эксклюзионной хроматографии, необходимо оптимизировать условия проведения экспериментов по получению молекулярно-массовой характеристики лигнинов, включая математическую обработку хроматограмм.

Для ВЭЖХ лигнинов мы использовали отечественные приборы серии «Милихром», колонку размерами 320 × 2 мм, изготовленную фирмой «Полисеп», и G-гель (размером частиц 20 мкм). Гель – жесткий, выдерживает при работе давление до 50 МПа, по форме и размерам частицы этого геля практически однородны. Эффективность хроматографической колонки, упакованной гелем, составила 2700 теоретических тарелок [13] (для сравнения эффективность колонок свободного протекания, упакованных мягкими гелями, не превышает 1000 [11]). Детектирование выходящего из колонки элюента и запись хроматограмм на регистрирующем приборе (самописец, ЭВМ) осуществляются непрерывно. Продолжительность анализа составляет несколько минут; ошибка определения параметров удерживания – менее 0,5 %.

Из растворителей, отвечающих требованиям проведения ВЭЖХ (ацетонитрил, метанол, диметилформамид, тетрагидрофуран и др.), был выбран диметилформамид, являющийся хорошим растворителем для большинства препаратов лигнинов [6, 10, 12] и имеющий вязкость в 4 раза ниже, чем у диметилсульфоксида, применяемого в ГПХ [4].

Разделение полидисперсного образца по ММ обеспечивается элюентом следующего состава: ДМФА + 5 % ледяной уксусной кислоты + 1 % LiCl (этим достигается подавление адсорбционных и полиэлектролитных эффектов).

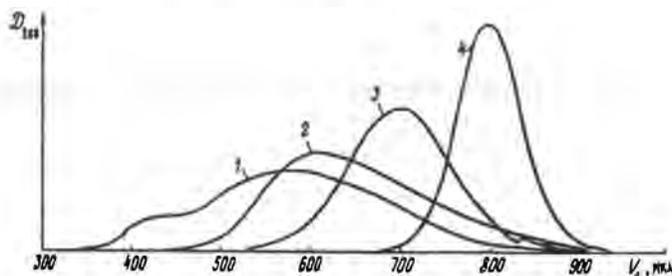
Предварительно исследовано влияние условий проведения хроматографирования (температура, скорость подачи элюента, концентрация лигнина в пробе) на объем выхода вещества из колонки V_R (удерживаемый объем). В качестве оптимальных выбраны следующие условия: скорость подачи 50 мкл/мин, концентрация 0,1 % (изменение температуры от 15 до 70 °С незначительно влияет на процесс).

Обычно связь V_R и ММ принято выражать калибровочной кривой, полученной с помощью полистирольных стандартов, что при анализе лигнинных образцов некорректно вследствие различной химической природы и конформационных характеристик макромолекул.

Для калибровки используемой нами хроматографической системы применяли фракции технических лигнинов от препаративного фракционирования, охарактеризованные по ММ методом аналитического центрифугирования. Границы фракционирования определяли пропусканием смеси ванилина (ММ = 142) и технических лигносульфонатов (ММ = 119 000). Как видно из хроматограмм (см. рисунок), в выбранных условиях осуществляется разделение по ММ, все образцы выходят в пределах фракционирования. Погрешность определения ММ образцов модифицированных лигносульфонатов по данным авторов составляет 5 % (см. с. 94–101).

Разработанное нами программное обеспечение позволяет корректировать границы фракционирования, вычитать фон, определять коэффициент распределения K_d , рассчитывать ММ и ММР, коэффициенты уравнений, выражающих зависимости $K_d = f(\text{ММ})$. Из известных по литературным данным [11] зависимостей наиболее приемлемой для метода ВЭЖХ оказалась логарифмическая:

$$K_d = A - b \lg \text{ММ}.$$



Хроматограммы модифицированных лигносульфонатов (1, 2), сульфатного хвойного лигнина (3) и ванилина (4)

Образец	A	b	σ
Сульфатный лигнин:			
лиственный	1,8457	0,3187	1724
хвойный	1,4899	0,2838	1012
Лигносulfонаты технические	1,8839	0,3134	1050
Диоксанлигнин березы	1,5534	0,2658	2983

Примечание. σ – среднее квадратичное отклонение экспериментально полученных ММ от рассчитанных.

Программа дает возможность калибровать колонки по всем типам средних ММ (M_n , M_w , M_z , M_S , M_η , M_D , $M_{S\eta}$, $M_{D\eta}$, $M_{SD} = M_{ww}$) и впоследствии рассчитывать любые типы средних ММ.

Коэффициенты A и b для различных образцов технических лигнинов представлены в таблице.

Таким образом метод ВЭЖХ позволяет получать достоверные результаты для характеристики молекулярно-массового состава технических лигнинов. Разработанное нами программное обеспечение дает возможность исключить влияние приборного уширения на калибровочную функцию и калибровать хроматографическую систему по полидисперсным фракциям лигнинов с молекулярными массами, определенными различными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гель-проникающая хроматография (сборник статей). - Черноголовка, 1974. - 158 с. [2]. Детерман Г.Н. Гель-хроматография. - М.: Мир, 1970. - 210 с. [3]. Иванов А.К. Оценка молекулярно-массовой и композиционной неоднородности препаратов ЛУК и остаточных лигнинов методами ЭЖХ и ЯМР-спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Рига, 1990. - 16 с. [4]. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам: Пер. с англ. / Под ред. О. Микеша. - М.: Мир, 1982. - Ч. I. - 381 с. [5]. Медведева С.А., Хуторинский В.А. Анализ ароматических метаболитов – продуктов биодеструкции лигнина и моделирующих его соединений с использованием ВЭЖХ // Химия древесины. - 1990. - № 3. - С. 72 - 75. [6]. Полиэлектrolитные эффекты в эксклюзионной хроматографии лигнинов, ЛУК и полисахаридов. 2. Эксклюзионная жидкостная хроматография лигнинов и ЛУК в N,N'-диметилформамиде и ДМСО / А.Е. Русаков, М.А. Лазарева, П.П. Нефедов и др. // Химия древесины. - 1982. - № 5. - С. 89 - 95. [7]. Полиэлектrolитные эффекты при анализе фракций эфирорастворимых веществ сульфатных щелоков методом гель-проникающей хроматографии / А.В. Пранович, Т.И. Прохорчук, С.Б. Ардашников, А.И. Киприанов // Химия древесины. - 1985. - № 5. - С. 55 - 57. [8]. Пранович А.В., Прохорчук Т.И., Седых В.И. Разделение фенолсодержащих фракций черных сульфатных щелоков методом колоночной хроматографии // Химия древесины. - 1986. - № 1. - С. 53 - 57.

[9]. Соболев С.Е. Определение ММР технических целлюлоз методом гель-проникающей хроматографии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Л., 1977. - 18 с. [10]. Соколов О.М., Кочергина Г.Г., Майер Л.В. Хроматография технических лигнинов на различных гелях // Лесн. журн. - 1994. - № 1. - С. 80 - 85. - (Изв. высш. учеб. заведений). [11]. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации: Учебное пособие. - Л.: ЛТА, 1978. - 74 с. [12]. Стыский Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. - М.: Химия, 1986. - 288 с. [13]. Tennikova T.V., Horac D., Svec F. Hydrolysal macroporous glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate copolymer with narrow pore size distribution // J. of Chromatography. - 1989. - N 475. - P. 187 - 194.

УДК 66.0675

Л. В. МАЙЕР, Д. Г. ЧУХЧИН, О. М. СОКОЛОВ

РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ

Разработана модель седиментационно-диффузионного процесса, которая адекватно описывает центрифугирование полимеров.

The model of sedimentometric-diffusive process has been elaborated, that adequately describes the centrifugation of polymers.

Аналитическое центрифугирование растворов полимеров позволяет определять молекулярную массу (ММ) исследуемых препаратов с большой достоверностью.

Методы седиментации основаны на явлении перераспределения концентрации полимера в результате направленного движения макромолекул в кювете, помещенной в центробежное поле.

Величина определяемой ММ для некоторых полимеров зависит от частоты вращения ротора, концентрации полимера в растворе, качества используемого растворителя, наличия полиэлектролитных эффектов, конформационных превращений макромолекул и др. Создание модели седиментационно-диффузионного процесса позволит углубить представления о происходящих при этом явлениях, оценить влияние на них различных факторов качественно и количественно и обеспечит более обоснованную интерпретацию результатов.

При моделировании седиментационно-диффузионного процесса принимаем, что кювета ультрацентрифуги состоит из нескольких тысяч участков, отличающихся друг от друга расстоянием до центра вращения ротора X . На каждом участке рассчитывается концентрация седиментирующего вещества во времени в зависимости от коэффициента седиментации и коэффициента диффузии. Под действием седиментации или диффузии молекулы полимера могут перемещаться из одного участка кюветы в другой. Причем под действием седиментации вещество перемещается в направлении действующей силы:

$$C_{t+1}(X) = C_t(X - f(S)),$$

где C_{t+1} , C_t – концентрации вещества на участке кюветы X в момент времени t ;

S – коэффициент седиментации полимеров.

Вклад процесса диффузии учитывается следующим образом:

$$C_{t+1}(X) = \sum_{X=X_M}^{X_d} C_t(X) C_0(X, X_{\max}).$$

Здесь

X_d – положение дна кюветы;

X_M – положение мениска (граница раствора полимера и воздуха);

X_{\max} – положение максимума распределения;

$C_0(X, X_{\max})$ – функция гауссового распределения при условии

$$\int_{X=a}^b C_0(X) dx = 1,$$

где a и b – границы, при которых $C_0(a)$ и $C_0(b)$ достаточно малы.

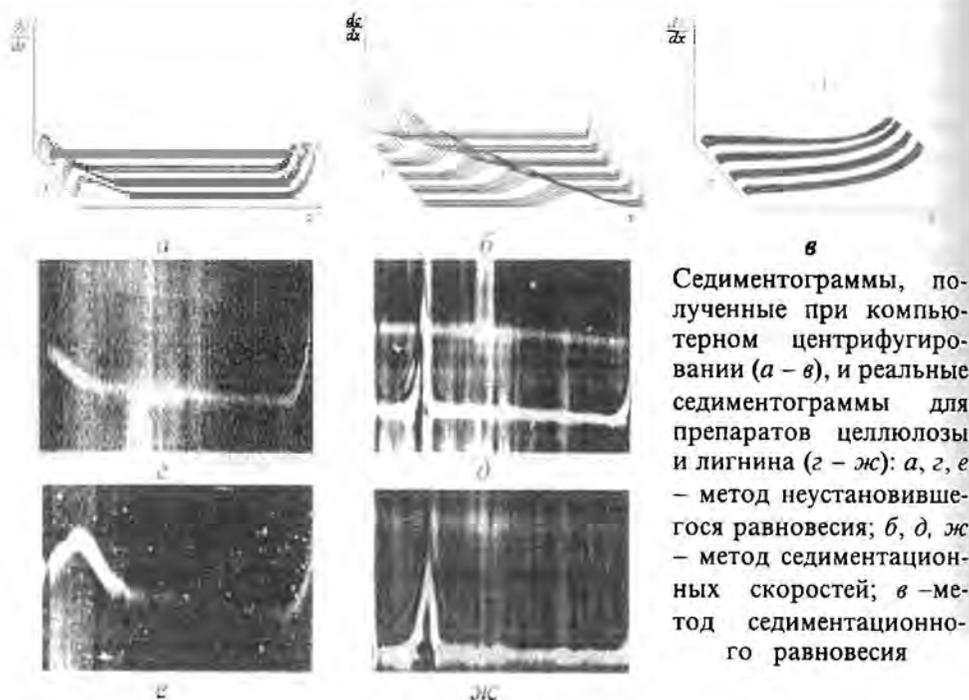
Полуширина гауссианы зависит от коэффициента диффузии данного типа молекул.

Результующая зависимость $C = f(X)$ соответствует определенному моменту времени t .

При различном соотношении коэффициентов седиментации и диффузии (S/D) модель описывает процессы, адекватные реальным, что доказывает соответствие седиментограмм, полученных при компьютерном центрифугировании экспериментальным седиментограммам (см. рисунок).

С помощью компьютерного моделирования выявлены некоторые особенности центрифугирования полимеров.

1. Диффузионный процесс на мениске может являться причиной несимметричности пика в методе седиментационных скоростей, причем, чем меньше S/D , тем сильнее проявляется этот эффект.



2. Для наиболее корректного определения ММ методом неустановившегося равновесия рекомендовано определять S/D в промежуток времени между отрывом максимума $dn/dx = f(X)$ от мениска и отрывом пика от мениска (при условии сохранения плато).

Как показал эксперимент, модель седиментационно-диффузионного анализа хорошо согласуется с экспериментальными данными, что позволит в дальнейшем использовать ее для выявления различных закономерностей метода центрифугирования.

УДК [674.048:630*841.1]:502.7

А. Ф. ТРОЯНСКАЯ, Д. П. МОСЕЕВА

Институт экологических проблем Севера УрО РАН

ПРОБЛЕМА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПЕНТАХЛОРФЕНОЛОМ

Обсуждены некоторые аспекты проблемы загрязнения окружающей среды (ОС) пентахлорфенолом (ПХФ) – высокотоксичным биоцидом, ранее широко применявшимся в хозяйственной деятельности; рассмотрены основные источники загрязнения ОС ПХФ, что позволяет отнести его к основным загрязнителям в регионах, где сосредоточены предприятия комплексной переработки древесины.

Some aspects of environment contamination with pentachlorophenol (PCP) have been discussed. PCP is a biocide of high toxicity widely used in the economy. The main sources of the environment contamination with PCP have been considered. It enables us to refer it to the main contaminants of the region with a high concentration of wood-processing enterprises.

Пентахлорфенол (ПХФ), являясь высокоэффективным фунгицидом, гербицидом и инсектицидом, широко применялся для антисептирования пиломатериалов, обработки деревянных конструкций (шпал, столбов, срубов, мебели и др.), в текстильной, кожевенной, целлюлозно-бумажной промышленности, в сельском и лесном хозяйстве. По данным 1977 г., его ежегодный расход во всем мире составлял 100 тыс. т [12].

В нашей стране производство ПХФ в виде его натриевой соли – пентахлорфенолята натрия (ПХФН) – было организовано в Чапаевске. К многотоннажным потребителям ПХФН относились лесозэкспортные предприятия. Несвершенство технологии антисептирования пиломатериалов, несоблюдение правил хранения антисептика и приготовления рабочего раствора приводили к загрязнению почв лесозэкспортных предприятий. ПХФН, поступая в почву в виде 1%-го водного раствора с рН 10,3, вызывал загрязнение грунтовых вод и близлежащих водоемов, так как ионная форма ПХФ слабо сорбируется почвой [11, 12]. В природных условиях в почве при рН 6...7 происходит постепенный переход ионной формы ПХФ в слабо растворимую и хорошо сорбируемую молекулярную форму. Этим обусловлено наличие остаточных количеств ПХФ в почве лесозэкспортных предприятий (как на

ее поверхности, так и на глубине более 1 м [5, 16]) даже через несколько лет после прекращения использования этого препарата [5, 24].

Вследствие высокой токсичности производство и применение ПХФ в России и большинстве стран мира было прекращено. В некоторых отраслях применение ПХФ ограничили, но не запретили полностью, например в лесном хозяйстве [6]. Поэтому проблема загрязнения почв предприятий и водоемов этим токсикантом, а также утилизации отслужившей свой срок продукции из антисептированной древесины и другого сырья, связанного с применением ПХФ и ПХФН, осталась. Подобная продукция часто отправляется на свалку, откуда этот токсикант может вымываться со сточными водами, попадая в водоемы [11, 18], ее сжигание может привести к образованию еще более опасных хлорсодержащих органических соединений типа полихлорированных диоксинов и фуранов.

Другим источником поступления ПХФ в окружающую среду являются сточные воды целлюлозно-бумажных предприятий, применяющих его в качестве вспомогательного вещества для предотвращения слизееобразования [12]. После запрещения использования ПХФ в этих целях его замена на экологически чистый препарат происходила постепенно, вследствие чего этот сильный токсикант поступал в водоемы еще в течение длительного времени [13].

Однако ПХФ обнаруживается в стоках предприятий ЦБП, не применяющих его в качестве биоцида [7]. Согласно статистическим данным, частота обнаружения ПХФ в стоках невелика и составляет 5 %. В этих случаях источник ПХФ – отбелка целлюлозы хлором и его соединениями. Информация о содержании хлорфенольных соединений в стоках отбельных цехов не всегда однозначна. Ряд авторов, исследовавших состав хлорорганики отработанных фильтратов ступеней хлорирования и щелочения производства сульфатной [15, 22, 30, 31] и сульфитной [14] целлюлозы, не обнаружили в них ПХФ. Другие публикации свидетельствуют об обратном, хотя доля ПХФ (по сравнению с другими хлорфенолами) невелика. Согласно [38], концентрация ПХФ в отбельных фильтратах производства блененой сульфатной целлюлозы составляет 0,12...0,17 г/т блененой целлюлозы. Снижение содержания ПХФ, как и других хлорфенольных соединений, в отбельных фильтратах достигается при замене молекулярного хлора на диоксид хлора в процессе отбельки целлюлозы [42]. Как отмечено в работе [29], при использовании только диоксида хлора ПХФ в отбельных фильтратах не обнаружен. В очищенных стоках производства блененой сульфатной целлюлозы концентрация ПХФ составляет 1...2 мкг/л [33], в небольших количествах (по сравнению с другими хлорфенолами) ПХФ обнаружен в обезвоженных илах (41 мкг/кг) [20]. Согласно [35], сброс ПХФ с очищенными стоками производства блененой сульфитной целлюлозы достигает 0,02 т в год, а эффективность биологической очистки по ПХФ составляет 26 %. ПХФ входит в перечень 12 полихлорированных фенолов, сброс которых подлежит ограничению в отбельных стоках (US EPA, 58 (N 241), 66077 – 66216, Dec., 1993).

Таблица 1
Токсичность ПХФ для различных гидробионтов

Гидробионты	$\lg LC_{50}$ (96 ч) [40]
Гуппи	-2,23
»	-2,98
Гольян	-3,06
»	-1,53
Золотые рыбки	-2,99
Радужная форель	-3,44
Форель	-0,85

Токсичность ПХФ, его устойчивость, способность к биоаккумуляции позволяют отнести это соединение к приоритетным загрязнителям окружающей среды в регионах с развитым лесопромышленным комплексом, где наряду с деревообрабатывающими предприятиями сосредоточено и производство белой целлюлозы.

Токсичность хлорфенольных соединений возрастает с увеличением числа атомов хлора в ядре [15], поэтому ПХФ является самым токсичным компонентом этой группы. Информация о влиянии ПХФ и ПХФН на человека может быть получена из справочной литературы [4, 8]. Более подробные данные о токсичности ПХФ приведены в публикациях [15, 25, 26, 35, 40], включающих результаты исследования воздействия хлорфенольных соединений на различные гидробионты. В табл. 1 представлен показатель $\lg LC_{50}$, характеризующий острую токсичность ПХФ для различных видов рыб.

Как видно из данных табл. 1, ПХФ наиболее токсичен для радужной форели (остротоксичная концентрация для нее составляет 0,096 мг/л). Следует отметить, что токсичность ПХФ в значительной степени зависит от рН воды: ионная форма менее токсична, чем молекулярная. С увеличением рН воды токсичность ПХФ уменьшается, поэтому для ПХФ и ПХФН получены разные значения ПДК [2, 8]. Значения $\lg LC_{50}$, приведенные в работе [40], показывают, что для одних и тех же гидробионтов токсичность ПХФ на 1–3 порядка больше, чем для других исследованных хлорфенолов, хлоргваяколов, хлоркатехолов.

Высокая токсичность ПХФ приводила к гибели всего живого в реке ниже сброса стоков бумажных фабрик или лесопильных заводов, применявших его в производстве [13]. Экологическая опасность ПХФ для водоема и его обитателей определяется способностью компонента к биоаккумуляции. Предварительную информацию об этом показателе дает коэффициент распределения K_{ow} соединения в системе октанол – вода. Кроме того, способность к биоаккумуляции характеризуется коэффициентом биоаккумуляции K_b , который выражается соотношением

концентрации токсиканта в тканях гидробионта и в окружающей воде или осадке. Для ПХФ $\lg K_{0/w}$ равен 5,05 ($K_{0/w} = 100\,000$), для других хлорфенолов $\lg K_{0/w}$ находится в интервале 2,25...4,40 т. е. коэффициент ПХФ на 1–3 порядка выше. Коэффициент биоаккумуляции ПХФ зависит от видового состава гидробионтов в водоеме, а также от других факторов (солености воды, рН, температуры и др). В табл. 2 приведены значения K_a и $\lg K_a$ для ПХФ в различных биообъектах. Следует отметить, что K_a для ПХФ в жировой ткани человека невелик и на 3 порядка ниже, чем в тканях рыб и моллюсков. Наибольшей способностью к биоаккумуляции ПХФ обладают зеленые водоросли ($K_a = 1259$).

Устойчивость ПХФ в окружающей среде зависит от многих факторов, особенно от состава микрофлоры. Хотя сам ПХФ является эффективным биоцидом, в природе существуют бактерии, способные его разрушать [16, 39]. Этот факт положен в основу методов, предлагаемых для биodeградации ПХФ в сельскохозяйственных почвах [23, 27, 41, 43]. В работе [10] описана деградация ПХФ в морских донных осадках при анаэробных условиях. На модельных экспериментах с применением определенных микроорганизмов было показано, что в этих условиях идет процесс дехлорирования ПХФ с образованием в качестве промежуточных продуктов сложной смеси хлорфенолов различной степени хлорирования. ПХФ способен разрушаться и под влиянием УФ-облучения [21]. Однако результаты других работ [2, 5, 11, 12] свидетельствуют об устойчивости ПХФ в почвах, донных отложениях и грунтовых водах и способности сохраняться в природных условиях в течение нескольких лет.

Таблица 2

Способность ПХФ к биоаккумуляции
в различных объектах окружающей среды

Объекты	$\lg K_a$ [40]	K_a
Гидробионты:		
рыбы	2,41	257,00
гольян	2,89	776,00
моллюски	2,54	346,00
золотые рыбки		457,00*
зеленые водоросли	3,10	1259,00
Жировая ткань человека:		
в пересчете на содержание жира	0,57	3,71
в пересчете на сырой вес	0,34	2,18

* Данные из источника [3].

До 70-х годов содержание ПХФ определяли в основном в обрабатываемой продукции и антисептирующем растворе, где, как правило, концентрации были высокими, а ПХФ был единственным хлоросодержащим компонентом. При этом ограничивались измерением общего количества хлора в образцах с использованием нейтронно-активационного и рентгено-флуоресцентного методов анализа [18]. Необходимость контроля последствий применения ПХФ для окружающей среды потребовала разработки более чувствительных и селективных методов его определения в таких объектах, как отслужившие срок деревянные конструкции, почва, вода, донные отложения, где концентрации ПХФ были низкими и наряду с ПХФ в соизмеримых количествах присутствовали другие хлорфенольные соединения (например в стоках и иле предприятий ЦБП). Большое внимание уделялось оптимальным условиям извлечения ПХФ, особенно, из твердых матриц, где он может присутствовать также в солевой (древесина, почвы) или этерифицированной (биота, донные отложения) формах [12, 16, 18, 34]. Для решения этих задач использовали бумажную и тонкослойную хроматографию, высокоэффективную жидкостную хроматографию на нормальной и обращенной фазах [11, 21]. Много внимания уделено разработке методов определения ПХФ и других хлорфенолов с помощью газовой хроматографии (ГФ) на насадочных и капиллярных колонках с применением электронно-захватного детектора. Предложены методы определения хлорфенолов в виде их метильных, силильных и ацетильных производных [18, 19, 22, 38]. В настоящее время за рубежом в качестве стандартных методов используют определение хлорфенолов через ацетильные производные: ГХ на капиллярной колонке с электронно-захватным детектором (NCASI Technical Bullutin, 498, July, 1986) и ГХ-МС (US EPA Method 1653, Дек., 1991). Работы по усовершенствованию методов количественного определения ПХФ в объектах окружающей среды продолжаются до сих пор.

Существует еще одна сторона проблемы загрязнения объектов окружающей среды ПХФ. Технические препараты ПХФ содержат в виде микропримесей полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ) [9, 21, 28]. Преобладающими являются окта-, гепта- и гексахлорзамещенные диоксины и фураны. Хотя токсичность, например, октахлордибензодиоксина (ОХДД) в 1000 раз меньше токсичности самого опасного 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксина (ТХДД), результаты некоторых работ указывают на возможность фотолиза ОХДД до 2,3,7,8-ТХДД на поверхности твердых матриц [36]. В табл. 3 приведены сравнительные данные по составу микропримесей диоксинов в препаратах ПХФ и ПХФН и объектах окружающей среды на территориях их производств [1, 9, 37].

Применение препаратов ПХФ и ПХФН, содержащих в виде микропримесей ПХДД и ПХДФ, способствовало поступлению значительных количеств этих соединений в окружающую среду, особенно,

Таблица 3

**Содержание диоксинов в препаратах ПХФ и ПХФН
и объектах окружающей среды**

Объект	Концентрация диоксинов, мкг/кг					
	2, 3, 7, 8 - ТХДД	Т ₄ ХДД	П ₅ ХДД	Г ₆ ХДД	Г ₇ ХДД	ОХДД
Россия (г. Чапаевск) [9]						
ПХФН	83,3	-	46,7	183,3	-	-
Ил из шламонакопителя	150,8	-	38,4	49,5	116,4	-
Почвы вблизи ПХФН - производства	18,7	-	17,8	39,6	186,6	-
США						
ПХФ* [1]	< 0,1	1,0...120,0	< 0,1	2,5	175,0	500,0
Почвы вблизи ПХФН - производства [37]	0,3...1 000	-	-	7,0...280,0	70,0...320,0	490,0...20 000,0

* Данные приведены в мг/кг.

на территориях лесопильных и деревообрабатывающих предприятий, являющихся основными крупнотоннажными потребителями. Долговременное применение диоксинсодержащих биоцидов для обработки древесины могло привести к накоплению высокотоксичного 2,3,7,8-ТХДД в почвах, дальнейшее поведение которого в природных условиях может резко отличаться от поведения ПХФ из-за различия их физико-химических свойств. Хотя 2,3,7,8-ТХДД практически нерастворим в дистиллированной воде и обладает высокой адгезионной способностью по отношению к частицам почвы [6], однако присутствие другой органики, в частности минеральных масел, гуминовых веществ, самого ПХФ, может способствовать миграции 2,3,7,8-ТХДД в грунтовые воды и далее в природные водоемы [17]. Использование до недавнего времени при производстве сульфатной беленой целлюлозы щепы из древесины, обработанной на лесопильных заводах полихлорфенольными препаратами, приводило к повышенному содержанию ПХДД/ПХДФ в стоках целлюлозно-бумажных предприятий и иловых осадках очистных сооружений [28]. Вопросы, связанные с дальнейшим поведением в окружающей среде ПХФ и сопутствующих ему диоксинов, до сих пор остаются актуальными для регионов, где сосредоточены предприятия комплексной переработки древесины. Разнообразие источников и путей поступления ПХФ в природные экосистемы требует и разных подходов при решении задач по защите окружающей среды от воздействия этого токсиканта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Афанасьев М.А., Загрузина А.Н. Хлорированные диоксины в окружающей среде (обзор мировых данных) // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. - Л.: Гидрометеиздат, 1991. - Вып. 7. - С. 81 - 99.
[2]. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации веществ в окружающей среде. - Ленинград: Химия, 1985. - С. 331.

- [3]. Богдашкина В.И., Петросян В.С. «Экологическая химия водной среды» // Матер. II Всесоюз. шк. / Под ред. Ю. И. Скурлатова. - Москва: ИХФ АН СССР, 1988. - С. 62. [4]. Вредные вещества в промышленности. Справочник. - 7-е изд. / Под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной - Л.: Химия, 1976. - С. 407 - 409. [5]. Загрязнение почвы хлорорганическими соединениями на участках антисептирования / Ю.А. Варфоломеев, Н.А. Курбатова, Г.Г. Воробьева и др. // Деревообаб. пром-сть. - 1993. - № 5. - С. 14 - 16. [6]. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. - М.: Химия, 1996. - С. 71. [7]. Марченко Ю.Г., Невзоров М.И. Обоснование списка приоритетных веществ в сточных водах // Бум. пром-сть. - 1991. - № 4. - С. 23 - 24. [8]. Руководство по контролю качества питьевой воды. Том 2. Гигиенические критерии и другая релевантная информация. - Женева: Всемирная организация здравоохранения, 1987. - С. 236 - 241. [9]. Федоров Л.А. Диоксиновая проблема в России // Матер. Междунар. конф. «Диоксины - реальная опасность», 19 - 21 мая 1993 г., С.-Петербург. - С. 12 - 22. [10]. Abrahamson K., Klick S. Degradation of halogenated phenols in anoxic natural marine sediments // Mar. Pollut. Bull. - 1991. - 22, N 5. - P. 227 - 233. [11]. Adsorption of pentachlorophenol by natural soils / C. Christodoulatos, P. Korfia, N.M. Talimcioglu and M. Mohiuddin // J. Environ. Sci. Health. - 1994. - A29 (5). - P. 883 - 894. [12]. Butte W. et al. Pentachlorophenol and tetrachlorophenol in wadden sediment and clams *Amia Arenaria* of the Jadebusen after a 14-year period of wastewater discharge containing pentachlorophenol // Environmental Pollution (Series B). - 1985. - N 9. - P. 29 - 39. [13]. Campbell D., Ridgway I.M. The elimination of pentachlorophenol pollution from the Forth Catchment // J. IWEM. - 1989. - 3. - P. 599 - 603. [14]. Carlberg G.E., Drungsholt H., Gios N. Identification of chlorinated compounds in the spent chlorination liquors from differently treated sulfite pulps // Sci. Total Environ. - 1986. - 48. - P. 157 - 167. [15]. Chlorinated organics in kraft bleaching effluents / R.H. Voss, J.T. Wearing, R.D. Mortimer // Paperi Ja Puu. - 1980. - N 12. - P. 809 - 814. [16]. Chlorinated phenols as contaminants of soil and water in the vicinity of two Finnish sawmills / R. Valo, V. Kitunen, M. Salkinoja-Salonen, S. Raisanen // Chemosphere. - 1984. - 13. - P. 835 - 844. [17]. Crunkilton R.L. et al. Residue of 2,3,7,8-TCDD in the Spring River, Missouri. // Water, Air and Soil Pollution. - 1987. - 32. - P. 219 - 231. [18]. Determination of pentachlorophenol and its hydrocarbon solvent in wood, soil, and water by gas chromatography and FT-IR spectroscopy in a single sample treatment / A. Besner, R. Gilbert, P. Tetreault et al. // Anal. Chem. - 1995. - 67. - P. 442 - 446. [19]. Determination of pentachlorophenol in hardwood chips / F.R. Fullerton, W.L. Oller, S.M. Billedeau, G.W. Everett // J. Agricult. Food Chem. - 1982. - 30. - P. 1117 - 1119. [20]. Development and validation of analytical methods for the determination of phenolic compounds in pulp and waste water treatment plant sludges / J.R. Louch, L.E. La Fleur, G. Wilson et al. // TAPPI J. - 1993. - 76, N 3. - P. 71 - 80. [21]. Ervin H.E., McGinnis J.G. Analysis of pentachlorophenol in waste water using high-performance liquid chromatography // J. Chromatogr. - 1980. - 190. - P. 203 - 207. [22]. Holmbom B. A procedure for analysis of toxic compounds in pulp and paper mill waste waters // Paperi Ja Puu. - 1980. - 63, N 9. - PP. 523 - 526, 529 - 531. [23]. Kirsch E.J., Etzel J.E.

Microbial decomposition of pentachlorophenol // *J. Water Pol. Cont. Fed.* - 1973. - 45. - P. 359 - 364. [24]. Kitunen V., Valo R., Salkinoja - Balonen M. Analysis of chlorinated phenols, phenoxyphenols and dibenzofurans around wood preserving faultites // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* - 1985. - Vol. 20. - P. 13 - 28. [25]. Kutney J.P., Dimitriadis E. Studies related to biological detoxification of kraft pulp mill effluents // *Helv. Chim. Acta.* - 1984. - 65. - P. 1351 - 1358. [26]. Leach J.M., Thakore A.N. Compounds toxic to fish in pulp mill waste streams // *Progr. Water Technol.* - 1977. - N 9. - P. 787 - 798. [27]. Liang Rongnui and McFarland M.J. Biodegradation of pentachlorophenol in soil amended with the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporum* // *Hazardous Waste and Hazardous Matter.* - 1994. - 11, N 3. - P. 411 - 421. [28]. Luthe C.E., Berry R.M., Voss R.H. Formation of chlorinated dioxins during production of bleached kraft pulp from saw mill chips contaminated with polychlorinated phenols // *TAPPIJ.* - 1993. - Vol. 76, N 3. - P. 63 - 69. [29]. Mill experience with chlorine dioxide delignification / R. Wilson, J. Swaney, D.C. Pryke et al. // *Pulp Paper Can.* - 1992. - 93, N 10. - P. 35 - 43. [30]. Nair J., Munir K.M., Bhide S.V. Separation of chlorinated phenols by isocratic high-performance liquid chromatography on reverse phase column // *J. of Liquid Chromatography.* - 1983. - 6 (14). - P. 2829 - 2837. [31]. Nipun M. W. Laboratory reduction of chloroorganics during bleaching of kraft pulps by continuous addition of chlorine and chlorine dioxide // *TAPPI J.* - 1992. - 72, N 7. - P. 167 - 173. [32]. Niraraghavan T., Tanyore S. Removal of pentachlorophenol from wastewater using peat // *Hazardous waste and hazardous matter.* - 1994. - 11, N 3. - P. 423 - 433. [33]. Oikari A.O.J., Nittulla J. Subacute physiological effect of bleached kraft mill effluents (BKME) on the liver of trout *salmo gairdneri* // *Ecotoxicology and Environmental Safety.* - 1985. - N 10. - P. 157 - 172. [34]. Organochlorine compounds in lake sediments. Role of the forest industry / J. Paasivirta, P. Maatella, J. Sarkka et al. // *Химия древесины.* - 1993. - N 1 - 3. - С. 3 - 25. [35]. Persistent chemicals in pulp mill effluents. Occurrence and behaviour in an activated sludge treatment plant / C. Leuenberger, W. Giger, R. Coney et al. // *Wat. Res.* - 1985. - 19, N 7. - P. 885 - 894. [36]. Photolysis of octachlorodibenzo-p-dioxin on solids: production of 2,3,7,8-TCDD / J. Miller, R. Herbert, M.J. Mille et al. // *Chemosphere.* - 1989. - 18. - P. 1265 - 1274. [37]. Rotard W. PCDD/PCDF in Water // *Sediments und Boden.* VDI-Ber, 1987. - N 634. - P. 203 - 218. [38]. Salkinoja-Salonen M., Saxelin M.L., Jaako P. Analysis of toxicity and biodegradability of organochlorine compounds released into environment in bleaching effluents of kraft pulping // *Congress of the North American Continent, Las Vegas, Nevada.* - 1980. - [39]. Smith J.A., Novak J.T. Biodegradation of chlorinated phenols in subsurface soils // *Water, Air and Soil Pollution.* - 1987. - 33. - P. 29 - 42. [40]. Suntio L.R., Wan Ying Shiu, Mackay D. A review of the nature and properties of chemicals present in pulp mill effluents // *Chemosphere.* - 1988. - 17. - P. 1249 - 1290. [41]. Suzuki T. Metabolism of pentachlorophenol by a soil microbe // *J. Environ. Sci. Health.* - 1977. - B12 (2). - P. 113 - 127. [42]. Tsai T.Y., Ranard J.J., Phillips R.B. Formation of polychlorinated phenolic compounds during high chlorine dioxide substitution bleaching. Part I. Laboratory investigation // *TAPPI J.* - 1994. - 77, N 8. - P. 149 - 157. [43]. Watanabe I. Pentachlorophenol (PCP) decomposing activity of field soil, treated annually with PCP // *Soil Biol, Bioc-hem.* - 1977. - 10. - P. 71 - 73.

УДК [674.048:630*841.1]:502.7

А. Ф. ТРОЯНСКАЯ, Д. П. МОСЕЕВА, Н. А. РУБЦОВА, И. А. НИКИТИНА

Институт экологических проблем Севера УрО РАН

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ЛЕСОЭКСПОРТНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПЕНТАХЛОРФЕНОЛОМ

Изучено загрязнение пентахлорфенолом почв на территории двух лесозаготовительных предприятий, расположенных в устье р. Северная Двина, длительное время применявших пентахлорфенолят натрия для антисептирования пиломатериалов.

Soil contamination with pentachlorophenol has been studied on the territory of two sawmills located in the mouth of the Northern Dvina that used to apply sodium salt of pentachlorophenol for sawn wood treatment with preservatives.

Последствия многотоннажного производства и применения пентахлорфенола (ПХФ) и его натриевой соли – пентахлорфенолята натрия (ПХФН) в лесопилении и деревообработке в нашей стране начали осознавать лишь в последние годы, хотя эти антисептики интенсивно применяли в течение нескольких десятилетий. Токсичные свойства ПХФ известны давно, поэтому в США уже в начале 70-х годов делались попытки контролировать его сброс в окружающую среду деревообрабатывающими предприятиями. В сточных водах этих предприятий концентрация ПХФ составляла до 75 мг/л [8]. Позднее ПХФ стали контролировать в муниципальных водах, колодцах и водопроводных колонках. Наряду с другими хлорфенольными соединениями ПХФ обнаружен в речных, озерных и морских водных системах [5, 6, 10].

Результаты подробного исследования загрязнения хлорфенольными соединениями почв и грунтовых вод на территории двух финских лесопильных предприятий приведены в работе [7]. Для антисептирования пиломатериалов указанные предприятия использовали препарат Q-5, основным компонентом которого являлся 2,3,4,6-тетрахлорфенол. В качестве примесей (до 9,33 %) присутствовал ПХФ, в меньших количествах – ди- и трихлорфенолы. Вблизи ванн для антисептирования отмечено сильное загрязнение почвы хлорфенолами – до 70 мкг/г. Показано, что степень загрязнения зависит прежде всего от технологии антисептирования, а также от физико-химических свойств почвы (гранулометрического состава, pH водной вытяжки, содержания органических веществ). Хлорфенолы обнаружены в почве даже на глубине 120...200 см. Состав хлорфенолов в почве отличается от состава

исходного антисептика, что связано с различными физико-химическими свойствами индивидуальных хлорфенолов: их растворимостью, рК, летучестью и др. Доля ПХФ от суммы всех хлорфенолов в почве была значительно больше, чем в исходном препарате.

В работе [1], выполненной нами совместно с ЦНИИМОД, приведены результаты исследования почвы на территории лесозэкспортного предприятия, в течение почти 30 лет применявшего ПХФН для антисептирования пиломатериалов, осуществляемого на открытых площадках методом погружения пакета пиломатериалов в ванну с раствором антисептика. К моменту исследований ПХФН на предприятии не применяли около 5 лет. Однако почва вблизи ванны для антисептирования была сильно загрязнена ПХФ на всей исследованной глубине (до 1 м), причем максимум обнаружен на глубине 70...80 см.

Цель данной работы – более детально изучить загрязнение пентахлорфенолом почв территорий двух лесозэкспортных предприятий г. Архангельска, расположенных в устьевой части р. Северная Двина и длительное время использовавших ПХФН для антисептирования пиломатериалов: предприятие А (общее количество антисептированной продукции за весь период применения ПХФН – 862,0 тыс. м³; общий расход ПХФН – 351,6 т); предприятие В (соответственно 5303,5 тыс. м³ и 2004,9 т).

Экспериментальная часть

Карты-схемы точек отбора проб почвы на промплощадках обследуемых предприятий составлены с учетом расположения основных технологических узлов в общей схеме производства антисептированных пиломатериалов и особенностей ранее действовавших технологий приготовления рабочих растворов антисептика, обработки древесины, условий транспортировки к участкам атмосферной сушки антисептированных пиломатериалов.

Пробы почвы отбирали в августе–сентябре 1995 г. методом конверта (ГОСТ 17.4.4.02–84) почвенным буром с двух горизонтов. Глубина отбора (15...25 см и 60...80 см) обоснована ранее проведенными исследованиями [1].

Пробы донных отложений отбирали в начале сентября 1995 г. (конец летней межени), когда отмечается наибольшая для безледоставного периода толщина мелкодисперсных наносов. Отбирали поверхностный слой донных отложений толщиной 0...2 см. Для отбора проб использовали дночерпатель ДЧ-0,25.

Определение ПХФ основано на его извлечении из воздушно-сухих проб почв и донных отложений экстракцией толуолом в аппарате Сокслета, выделении фракции кислых соединений обработкой упаренного толуольного экстракта водным раствором щелочи и реэкстракции фракции кислых соединений гексаном. В период исследования значения рН водных вытяжек почв предприятий А и В укладывались в узком интервале (рН 6,0...6,9).

Идентификацию и количественное определение ПХФ проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на нормальной фазе в изократическом режиме и УФ-детектировании при двух длинах волн (254 и 304 нм) на хроматографе «Милюхром-4». Идентифицировали ПХФ путем сравнения времени удерживания пика и УФ-спектра с соответствующими параметрами стандартного соединения. Концентрацию определяли методом абсолютной калибровки [4] (предел обнаружения 0,2 мкг/г, относительная погрешность определения 15 %).

Органический углерод ($C_{орг}$) определяли методом сухого сжигания [3] с последующим газохроматографическим разделением продуктов пиролиза на С,Н,N-анализаторе «Hewlett-Packard». Для удаления карбонатного углерода пробы донных отложений предварительно обрабатывали соляной кислотой [2] (предел обнаружения 0,01 %).

Обсуждение результатов

Первая попытка определить загрязнение почвы на территории лесозэкспортного предприятия А была предпринята в 1992 г. [1]. Результаты исследования, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о высоких концентрациях ПХФ в почве на расстоянии 1 м от ванны для антисептирования – 440,0 мкг/г сухой пробы на глубине 15...25 см. С увеличением расстояния от ванны концентрация ПХФ в верхнем слое почвы уменьшается, составляя на расстоянии 2 и 30 м соответственно 320,0 и 0,5 мкг/г. На берегу реки ПХФ в почве на глубине 15...25 см не обнаружен. Изучение вертикального распределения ПХФ показало, что вблизи ванны (2 м) обнаружено максимальное накопление ПХФ на глубине 70...80 см – 1120 мкг/г.

Анализ почв на территории предприятий А (табл. 2) и В (табл. 3), проведенный в 1995 г., показал, что интервал концентраций ПХФ в почвах предприятия А составляет 0,2...730,0 мкг/г. Наибольшие

Таблица 1

Расстояние точки отбора пробы от ванны для антисептирования, м	Глубина отбора пробы, см	Концентрация ПХФ, мкг/г
1	15...25	440,0
	2	320,0
30	50...60	830,0
	70...80	1120,0
	80...100	770,0
	15...25	0,5
550*	50...60	2,4
	70...80	6,1
	80...100	3,5
	15...25	Не обнаружено

* Пробы отобраны на берегу реки.

Таблица 2

Характеристика места отбора проб на предприятии А	Концентрация ПХФ, мкг/г, на глубине отбора проб, см	
	15...25	60...80
На расстоянии от ванны для анти-септирования, м:		
1	250,0	730,0
80 (вдоль пути транспортирования антисептированных пиломатериалов)	58,0	290,0
350 (в направлении р. Северная Двина)	0,4	1,0
400 (возле площадки сушки антисептированных материалов)	< 0,2	5,9
450 (вне территории предприятия)	< 0,2	1,2
Возле бывшего склада хранения антисептика	< 0,2	3,0
Возле бывшего цеха по производству антисептика	0,7	35,0
»	6,9	80,0
»	2,3	55,0

концентрации ПХФ определены на расстоянии 1 м от ванны для антисептирования и глубине 15...25 и 60...80 см – соответственно 250 мкг/г и 730 мкг/г.

Кроме временного фактора, следует учитывать и неравномерность распределения ПХФ в верхнем слое почвы: образец, отобранный методом конверта в 1995 г., содержал 250 мкг/г ПХФ сухой пробы, а отдельно отобранные на расстоянии 1 м от ванны пробы в том же году – до 2000 мкг/г.

В подавляющем большинстве проанализированных проб почв предприятия А концентрация ПХФ на глубине 60...80 см была в 3–5 раз, а то и на порядок больше, чем в верхнем слое. ПХФ обнаружен и на расстоянии 350 м от ванны для антисептирования на берегу Северной Двины (0,4 и 1,0 мкг/г соответственно на глубине 15...25 см и 70...80 см). Этот факт косвенно свидетельствует о реальной возможности миграции ПХФ из загрязненной почвы в природный водоем.

Концентрация ПХФ в почвах предприятия В (табл. 3) колеблется в интервале 0,2...650,0 мкг/г. Поскольку площадка вокруг ванны на этом предприятии забетонирована, то ближайшие точки отбора проб оказались расположенными по разные стороны от ванны и удаленными от нее на расстояние примерно 20 м вдоль железнодорожных путей, по которым производилась транспортировка антисептированных пиломатериалов. Концентрация ПХФ в этих точках в верхнем слое почвы составляла 26 и 54 мкг/г. Наличие щебня не позволило отобрать образцы на глубине 60...80 см. Максимальная концентрация ПХФ в почвах на территории предприятия В (на глубинах 15...25 и 60...80 см соответственно 240 и 650 мкг/г) отмечена около бывшего склада хранения ПХФН и приготовления антисептирующего раствора.

Таблица 3

Характеристика места отбора проб на предприятии В	Концентрация ПХФ, мкг/г, на глубине отбора проб, см	
	15...25	60...80
Возле бывшего склада и участка приготовления рабочего раствора антисептика	240,0	650,0
На расстоянии от ванны для антисептирования, м:		
20 (железнодорожные пути на участке антисептирования)	26,0	-
»	54,0	-
500 (вдоль пути следования составов на лесобиржу)	< 0,2	2,6
Площадка разгрузки антисептированных пиломатериалов	2,7	4,8
Участок сушки антисептированных пиломатериалов:		
тонких	0,2	21,0
толстых	< 0,2	2,6
Территория лесобиржи (40 м от берега р. Северная Двина)	< 0,2	< 0,2

Значимые количества ПХФ в верхнем слое почвы определены на площадке разгрузки антисептированных материалов. В остальных точках отбора ПХФ в верхнем слое не обнаружен, а концентрация была ниже предела обнаружения метода и составляла менее 0,2 мкг/г, в то время как на глубине 60...80 см ПХФ отсутствовал лишь в одной точке, которая расположена на расстоянии 40 м от берега реки и может рассматриваться как контрольная.

Таким образом, исследования, проведенные на двух лесозэкспортных предприятиях, подтвердили вывод [1], что ПХФ, несмотря на прекращение его использования в последние 8 лет, все еще в значительных количествах сохраняется в почве, накапливаясь преимущественно на глубине 60...80 см.

Из четырех проб донных отложений, отобранных вблизи предприятия А, ПХФ не обнаружен только в одной, в остальных пробах концентрация ПХФ укладывалась в интервал 0,4...0,8 мкг/г. Из 5 проб донных отложений, отобранных вблизи предприятия В, ПХФ не обнаружен в одной, концентрация ПХФ в остальных пробах составляла 0,2...0,7 мкг/г (табл. 4).

Корреляция концентрации ПХФ с содержанием $C_{орг}$ в исследованных пробах донных отложений отсутствует, что свидетельствует об особенностях механизма формирования загрязнения пентахлорфенолом, не связанного со взвешенными веществами речного стока.

Примененная в данной работе методика количественной оценки содержания ПХФ в твердых матрицах позволяет определять только молекулярную форму ПХФ. Как известно [9], в донных отложениях и

Таблица 4

Характеристика места отбора проб	Грунт	С _{орг} , %	Концентрация ПХФ, мкг/г
На 200 м выше предприятия А	Песок, илистый песок	0,27	< 0,2
Напротив предприятия А	Песок, ил, кора	0,38	0,4
	Глина, кора	1,56	0,8
	Глина	1,72	0,4
На 1 км ниже предприятия А	Глина с песком	0,44	< 0,2
Напротив предприятия В	Илистый песок	0,37	0,7
	Ил	0,64	0,2
	Песок	0,13	0,2

биоте хлорфенолы, в том числе и ПХФ, могут присутствовать в связанном виде. Чувствительность данного варианта методики с использованием «Милихром-4» иногда недостаточна, так как концентрация ПХФ в донных отложениях часто составляет несколько наногрaмм на грамм сухого осадка [5, 10]. Поэтому приведенные в табл. 4 результаты могут оказаться заниженными и свидетельствующими лишь о факте миграции ПХФ в водоем, что не позволяет количественно оценить интенсивность этого процесса.

Выводы

1. Выявлено сильное загрязнение пентахлорфенолом почв лесозэкспортных предприятий в результате длительного применения в прошлом ПХФН для антисептирования пиломатериалов. Отмечено одинаковое для этих предприятий горизонтальное и вертикальное распределение ПХФ на локализованных участках, связанных с антисептированием, транспортировкой и хранением антисептированных пиломатериалов. Максимальное накопление ПХФ в почве наблюдается на глубине 60...80 см, что в несколько раз превышает его содержание в верхнем слое почвы (15...25 см).

2. ПХФ в количестве 0,2...0,8 мкг/г обнаружен в большинстве проб донных отложений устьевой части р. Северная Двина, отобранных вблизи мест расположения обследованных лесозэкспортных предприятий, что подтверждает процесс миграции ПХФ из загрязненных почв в природный водоем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Загрязнение почвы хлорорганическими соединениями на участках антисептирования / Ю.А. Варфоломеев, Н.А. Курбатова, Г.Г. Воробьева и др. // Деревообрабатывающая промышленность. - 1993. - № 5. - С. 14 - 16. [2]. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. - М.: Гидрометеониздат, 1981. - 108 с. [3]. Методы количественного органического элементного микроанализа / И.Е. Гельман, Е.А. Терентьева, Т.М. Шанина и

др. - М.: Химия, 1987. - 296 с. [4]. Стыскин Е.И., Ициксон Я.Б., Брауде Е.Б. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. - М.: Химия, 1986. - 288 с. [5]. Analysis of toxicity and biodegradability of organochlorine compounds released into environment in bleaching effluents of kraft pulping / M. Salkinoja-Salonen, M.L. Saxelin, P. Jaako et al. // Congress of the North American Continent, Las Vegas, Nevada, 1980. [6]. Campbell D., Ridgway I.M. The elimination of pentachlorophenol pollution from the Forth Catchment // J. IWEM. - 1989. - N3. - P. 599 - 603. [7]. Chlorinated phenols as contaminants of soil and water in the vicinity of two finnish sawmills / R. Valo, V. Kitunen, M. Salkinoja-Salonen, S. Raisanen // Chemosphere. - 1983. - 13, N 8. - P. 835 - 844. [8]. Ervin H.E., Ginnis J.G. Analysis of pentachlorophenol in waste water using high-performance liquid chromatography // J.Chromatogr. - 1980. - 190. - P. 203 - 207. [9]. Oikari A.O.J., Nittulla J. Subacute physiological effect of bleached kraft mill effluents (BKME) on the liver of trout *Salmo gairdneri* // Ecotox. and Environ. Safety. - 1985. - 10. - P. 157 - 172. [10]. Paasivirta J., Maatella P., Sarkka J. Organochlorine compounds in lake sediments. Role of the forest industry // Химия древесины. - 1993. - N 1. - С. 3 - 25.

Н. И. БОГДАНОВИЧ, Г. В. ДОБЕЛЕ, Л. Н. КУЗНЕЦОВА, С. А. ЦАПЛИНА

Архангельский государственный технический университет
Институт химии древесины (г. Рига, Латвия)

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В СОВМЕЩЕННОМ ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА-АКТИВАЦИИ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА НАТРИЕВОМ ОСНОВАНИИ*

Экспериментально доказано, что Na-основания, образующиеся при термохимическом восстановлении сульфита натрия, являются катализатором активации и участвуют в топохимических процессах формирования щелевидных микропор полушириной 0,50...0,64 нм; супермикропоры не образуются. Размер микропор определяется температурой активации и продолжительностью последующей термообработки, объем – продолжительностью подачи водяного пара.

It has been proved by experiments, that sodium bases, formed at thermochemical reduction of sodium sulfite, turn to be the activation catalyst and participate in topochemical processes of forming the slit-like micropores with half width of 0,50...0,64 nm, supermicropores not being formed. The size of

*Работа выполнена по ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения», подпрограмме «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

micropores is determined by the activation temperature and duration of the subsequent heat treatment, the volume - by the duration of steam supply.

Существующая технология производства углеродных адсорбентов с использованием методов парогазовой активации природного или специально синтезируемого углеродсодержащего сырья включает две последовательные стадии: пиролиз и карбонизацию сырья с образованием пористого науглероженного материала и последующее его активирование высокотемпературным окислителем, в качестве которого в большинстве случаев используется водяной пар [6]. В процессе активирования происходит газификация (выгорание) аморфного углерода, блокирующего доступ к порам внутри материала, с образованием разветвленной и взаимно сообщающейся внутренней сети пор и каналов, обладающей способностью избирательно сорбировать на своей поверхности вещества из газовой и жидкой сред. Двухстадийная термохимическая обработка исходного сырья усложняет технологию синтеза углеродных адсорбентов, выход готового продукта при этом обычно невысок. Так, при получении древесных активных углей выход продукта составляет 11...15 % в расчете на сырье. Это, естественно, стимулирует работу специалистов в направлении поиска путей упрощения технологии и повышения выхода и качества синтезируемых адсорбентов.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования, характеризующие влияние условий совмещенного термохимического процесса пиролиза и активирования водяным паром технических лигносульфонатов (ЛСТ) на формирование пористой и тонкой структуры получаемых активных углей. В совмещенном процессе пиролиза и активации упрощается технология синтеза углей за счет исключения стадии карбонизации. Выход активного угля при этом возрастает на 20...25 % [1]. Соединения натрия, присутствующие в исходном сырье, естественным образом катализируют газификацию углерода [6], что позволяет завершить активацию за несколько минут по сравнению с многочасовой выдержкой в печи активации традиционно или специально синтезируемого сырья.

Методическое построение экспериментальной части исследования при получении активных углей в условиях варьирования независимых переменных на пяти уровнях в соответствии с рекомендациями центрального композиционного ротатбельного равномерного плана [2] излагается в предыдущей работе [11]. Пористую структуру получаемых образцов активных углей исследовали обработкой изотерм адсорбции азота, снимаемых на автоматическом приборе «Sorptomatic-1900» фирмы «Corlo-Grba».

Общую удельную поверхность синтезированных активных углей рассчитывали из изотерм адсорбции методом БЭТ, поверхность мезопор – сравнительным методом, сопоставляя изотермы экспериментальные и полученные для образцов с энергетически однородной поверхностью, и методом гистерезиса [3]. Объем микропор рассчитывали

из сравнительных изотерм, из изотерм, характеризующих адсорбцию-десорбцию азота (гистерезис), а также по теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). В последнем случае расчет вели по двухчленному уравнению Дубинина – Радушкевича и уравнению Дубинина – Стекли [10]. Оба этих уравнения с высокой точностью аппроксимируют неоднородную микропористую структуру: одну – в области собственно микропор (радиус $< 0,7$ нм), другую – в области супермикропор (радиус $0,7...1,6$ нм). Определяющий размер микропор и характеристическую энергию адсорбции рассчитывали по теории ТОЗМ, распределение объемов мезопор – по уравнению Кельвина [3]. Использование уравнения Дубинина – Стекли позволило оценить дисперсию микропор исходя из предположения их нормального распределения.

Типичные экспериментальные изотермы адсорбции для образцов активных углей, полученных при фиксировании двух независимых переменных на нулевом уровне и варьировании третьей переменной на уровнях $-\alpha, 0, +\alpha$ (температура 800 °С, продолжительность подачи пара 10 мин, общая продолжительность термообработки 35 мин) [11], представлены на рис. 1 (кривые 2, 5, 8). На рис. 2 для этих же образцов приведены интегральные кривые, характеризующие распределение мезопор по размерам.

По классификации ИЮПАК на основании петли гистерезиса (рис. 1) изотермы синтезированных углеродных адсорбентов относятся к типу H3 [3]. Характерная форма пор таких сорбентов – щелевидная, т. е. открытая для проникновения молекул адсорбтивов, в отличие от бутылкообразной, тормозящей адсорбцию и десорбцию. Известно, что форма и разновидность пор, образующихся на стадии активации, прежде всего определяются типом исходного сырья [13]. При активации сырья с разупорядоченной молекулярной структурой и высоким содержанием летучих, к которым относятся ЛСТ, возможно образование новых пор «пенной структуры», что сглаживает петлю гистерезиса (рис. 1, б, кривая 4). Резкий подъем изотерм в начальном участке при невысоких значениях относительных давлений свидетельствует о формировании собственно микропор и практически полном отсутствии супермикропор. Характер последующего заполнения внутренней поверхности адсорбентов дает основание предполагать наличие мезопор.

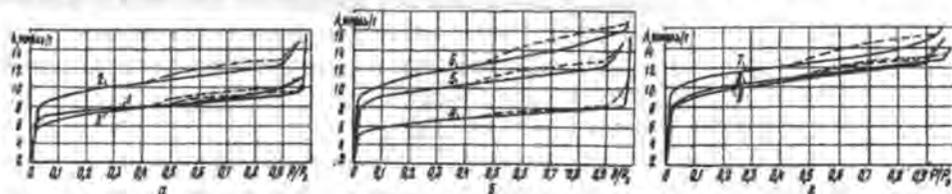


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота образцов углей, полученные при варьировании температуры (а), продолжительности активации (б) и общей продолжительности процесса (в): 1 – 750; 2 – 800; 3 – 850 °С; 4 – 3,3; 5 – 10,0; 6 – 16,7 мин; 7 – 18,2; 8 – 35,0; 9 – 51,8 мин (A – удельная адсорбция азота, P/P_s – относительное давление)

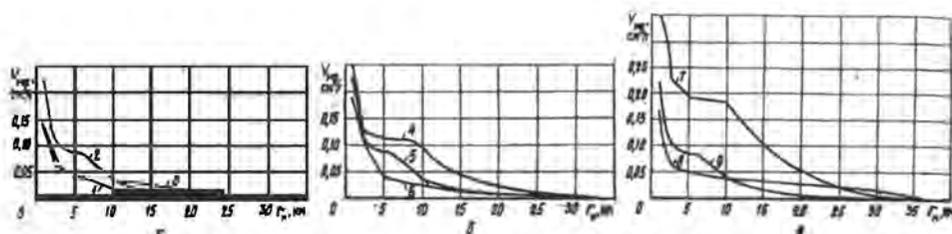


Рис. 2. Интегральные кривые распределения мезопор по размерам для образцов углей, результаты испытаний которых представлены на рис. 1 ($V_{mс}$ – удельный объем мезопор; r_m – полуширина пор)

Скорость подъема изотерм при относительном давлении $P/P_s > 0,4$ определяется только адсорбцией на поверхности пор с полушириной более 1,6 нм, к которым относятся мезопоры.

Как повышение, так и снижение температуры термохимической активации ЛСТ от уровня 800 °С (рис. 1, а) приводит к уменьшению удельной адсорбции азота, в том числе и в микропорах. Мезопоры в одном случае (при температуре 750 °С) еще не сформированы, в другом (850 °С) – разрушены (рис. 2, а). Увеличение продолжительности активирования водяным паром в пределах варьирования положительно влияет на формирование микропор (см. рис. 1, б) и отрицательно – на общее содержание мезопор (рис. 2, б). С повышением продолжительности активирования мезопористое пространство становится более однородным в результате исчезновения пор полушириной более 5 нм.

Увеличение общей продолжительности термообработки приводит к последовательному уменьшению объема крупных мезопор (рис. 2, в). Мезопоры полушириной менее 2,5...3,0 нм практически не разрушаются. Адсорбция в микропорах в первые 35 мин от начала термообработки снижается, после чего стабилизируется (см. рис. 1, в).

Можно предположить, что влияние того или иного фактора на формирование пористой структуры в процессе пиролиза ЛСТ будет зависеть от уровня других факторов, принятых в качестве независимых переменных. Для оценки эффектов взаимодействия и искривленности поверхности отклика результаты расчета параметров пористой структуры были обработаны обычными методами регрессионного анализа с получением статистически достоверных (по критерию Фишера) уравнений регрессии. В последующем уравнения со значимыми коэффициентами были использованы для графического построения поверхностей отклика, характеризующих формирование пористой структуры активных углей в условиях пиролиза-активации.

С учетом полученных данных о влиянии общей продолжительности термообработки на изменение пористости при построении поверхностей отклика эту переменную фиксировали на нулевом уровне (35 мин). На рис. 3 представлены поверхности, характеризующие изменение объема микропор синтезируемых адсорбентов по различным вариантам расчета.

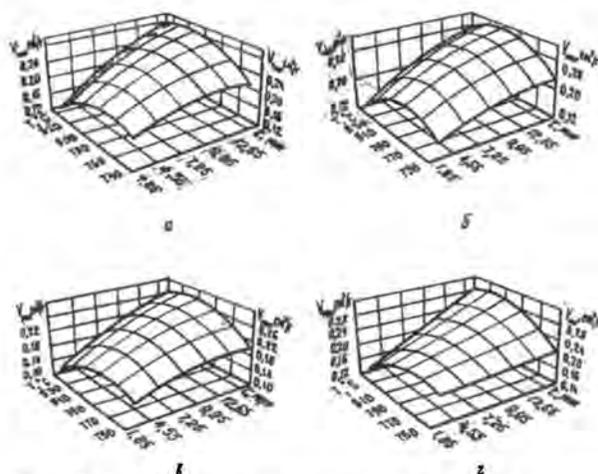


Рис. 3. Влияние температуры T и продолжительности активации τ на изменение удельного объема микропор $V_{\text{мк}}$, рассчитанного сравнительным методом (а), методом гистерезиса (б), по Дубинину–Редушкевичу (в), по Дубинину–Стекли (г)

Как следует из рис. 3, объем микропор определяется продолжительностью активации и почти линейно возрастает с увеличением промежутка времени, в течение которого в реактор подают водяной пар. По оси температуры в области $810...820^\circ\text{C}$ на графике наблюдается явно выраженный оптимум для всех вариантов расчета. Необходимо отметить, что все используемые методы расчета дают достаточно близкие абсолютные значения определяемого параметра.

На размер микропор, наоборот, определяющее влияние оказывает температура пиролиза-активации, в значительно меньшей мере – продолжительность подачи пара (рис. 4). В исследуемом интервале варьирования переменных формируется однородно микропористая структура с размером микропор $0,50...0,64$ нм при расчете по Дубинину – Радушкевичу (рис. 4, а), $0,53...0,61$ нм – по Дубинину – Стекли (рис. 4, б). Дисперсия распределения микропор обычно не превышает

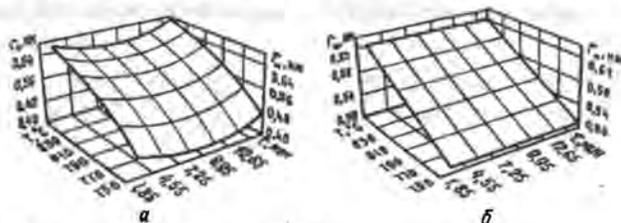


Рис. 4. Влияние температуры и продолжительности активации на изменение среднего размера микропор $r_{\text{м}}$, рассчитанного по Дубинину–Радушкевичу (а) и Дубинину–Стекли (б)

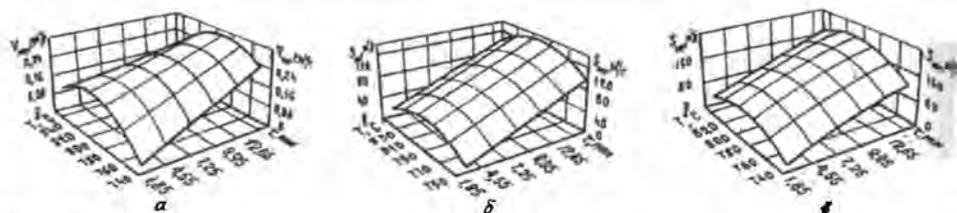


Рис. 5. Влияние температуры и продолжительности активации на изменение удельных объема V_{mc} (а) и поверхности S_{mc} мезопор (б, в), рассчитанных методом гистерезиса (а, б) и сравнительным методом (в)

0,001 нм. Супермикропоры в процессе парогазовой активации ЛСТ не образуются. Результаты расчета размера микропор по двухчленному уравнению Дубинина – Радушкевича и термическому уравнению Дубинина – Стекли несколько отличаются.

Характер изменения объема и поверхности мезопор в координатах температура–продолжительность активации (рис. 5) во многом воспроизводит поверхность отклика в этих координатах для объема микропор (рис. 3). С увеличением продолжительности подачи пара (продолжительности активации) как объем, так и поверхность мезопор возрастают. Повышение температуры несколько уменьшает положительное влияние продолжительности активации на формирование объема мезопор и не влияет на их поверхность. Оптимальные значения как объема, так и внутренней поверхности мезопор синтезируемых активных углей наблюдаются в интервале температур 800...820 °С. Следует отметить существенно отличающиеся абсолютные значения поверхности мезопор при расчете сравнительным методом (рис. 5, в) и методом гистерезиса (рис. 5, б). Заниженные значения, рассчитанные методом гистерезиса, объясняются, скорее всего, плохой воспроизводимостью данного метода при расчете крупных мезопор. Так, при возрастании полуширины пор r_m до 20 нм рассчитанная величина составляет только 90 % истинной, для $r_m = 100$ нм – 65 % [3]. Соответствующим образом будет снижаться и поверхность мезопор.

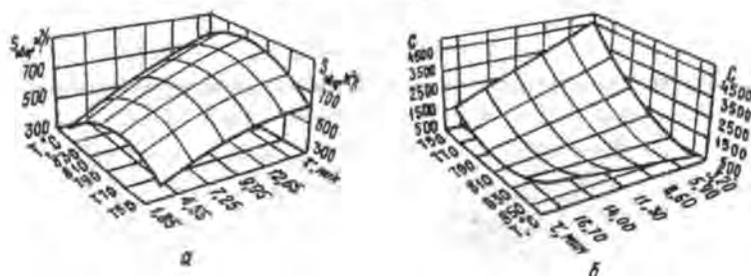


Рис. 6. Влияние температуры и продолжительности активации на изменение общей удельной поверхности $S_{общ}$ (а) и константы БЭТ (б)

Изменение общей удельной поверхности синтезируемых адсорбентов в области экспериментирования, рассчитанное по методу БЭТ (адсорбция N_2 при температуре кипения 77 К), демонстрирует поверхность отклика на рис. 6. На этом же рисунке представлено изменение константы БЭТ (константа C по Грегу и Сингу [3]). Известно, что увеличение константы БЭТ определяется изменением адсорбционного потенциала внутри микропор, а следовательно, и их размером. Возрастание константы БЭТ свидетельствует о жесткой локализации молекул адсорбата внутри пор и их объемном заполнении, что исключает использование данного метода для расчета удельной поверхности. В области экспериментирования, оптимальной с точки зрения формирования пористой структуры, а значит, и синтеза адсорбента (температура 800...820 °С, продолжительность подачи пара более 10 мин), значение константы БЭТ приближается к 500. Таким образом, удельная поверхность, превышающая значение 600 м²/г, определяется с невысокой погрешностью и правильно характеризует формирование углеродных слоев адсорбции.

Изменение объема макропор и общего объема пор углеродных сорбентов в зависимости от температуры и продолжительности активации представлено на рис. 7. Как видно из рис. 7, б, общий объем пор, достигающий значения 1 см³/г в оптимальной области (температура 810 °С, продолжительность активации 12 мин), во многом определяется формированием транспортных макропор (рис. 7, а). Однако основной вклад в общую пористость приносят адсорбционные микро- и мезопоры. Наличие макропор положительно сказывается на кинетике адсорбции, что весьма важно при использовании синтезируемых активных углей в реальных адсорбционных процессах.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать некоторые обобщения относительно механизма формирования пористой структуры активных углей в процессе пиролиза-активации ЛСТ. Известно, что формирующийся при активации традиционного сырья объем сорбирующих пор в общем случае пропорционален доле удаляемого углерода или степени обгара. С увеличением обгара наблюдается прогрессирующий рост линейных размеров микропор от ультра- до супермикропор. Для совмещенного процесса пиролиза-активации характерно одновременное формирование первичной пористости и ее развитие в результате обгара. С увеличением содержания летучих

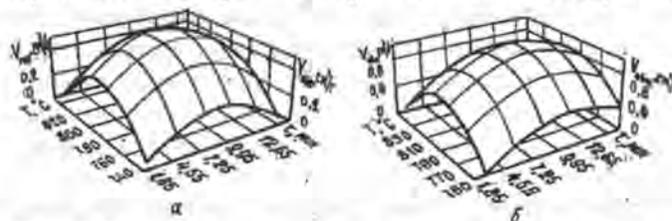


Рис. 7. Влияние температуры и продолжительности активации на изменение удельного объема макропор $V_{ма}$ (а) и общего объема пор $V_{общ}$ (б)

веществ обычно возрастает доля ультрамикропор на единицу массы активного угля, получаемого при активации любого сырья. Транспортная пористость начинает формироваться при низкотемпературном пиролизе [13].

Экспериментальные данные настоящего исследования свидетельствуют о несколько отличном механизме формирования микропор при использовании в качестве сырья ЛСТ и совмещении процессов карбонизации и активации. Так, общий объем доступных для азота микропор возрастает почти линейно с увеличением продолжительности активации (см. рис. 3) при неизменном их поперечном сечении (рис. 4). Полуширина микропор, наоборот, определяется исключительно температурой термообработки (рис. 4). Таким образом, увеличение объема микропор обусловлено формированием узкого щелевидного пространства между параллельными ароматическими слоями в результате выгорания аморфных фрагментов первоначально образовавшейся угольной структуры в продольном направлении. Сформировавшаяся таким образом микропористая структура при повышении температуры претерпевает изменения, связанные с упорядочиванием турбостратного пространства стенок пор шириной менее 0,35 нм и недоступного для молекул адсорбтивов. Уменьшение межслоевого расстояния кристаллитов в стенках пор с повышением температуры приводит к соответствующему увеличению полуширины самих микропор.

Минеральные включения солей натрия, образующиеся при термохимическом восстановлении сульфита натрия, во-первых, являются катализаторами газификации, а значит, и активации, во-вторых, они будут определенным образом определять размер первичных пор. Так размеры пространственной ячейки по наименьшим осям симметрии кристаллов неорганических соединений составляют, нм Na_2SO_3 – 0,544 и 0,613; Na_2SO_4 – 0,698 и 0,559; $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$ – 0,538; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$ – 0,516; Na_2CO_3 – 0,524 и 0,644; Na_2O – 0,556; Na_2S – 0,654; $\beta\text{-NaHS}$ – 0,608 [12]. Как видно, минимальные размеры молекул для кристаллического состояния приведенных минеральных соединений колеблются в интервале 0,516...0,698 нм, что соизмеримо с полушириной микропор. Поэтому не исключается их механическое участие в топочимических процессах формирования первичной микропористости которая, однако, достаточно устойчива к катализируемой водяным паром газификации углерода в условиях эксперимента.

Первичная пористость, формирующаяся в результате пиролиза ЛСТ без подачи водяного пара, включает как микро-, так и мезопоры, однако объем пор (опыты 1, 2 в табл. 1), доступных для молекул азота, невысок (кривая 2, рис. 8). Можно предположить, что формирование первичной пористости в некоторой мере будет предопределять последующее ее развитие при активации. Для выяснения этого вопроса был реализован специальный эксперимент, в котором температуру и продолжительность активации поддерживали на одном уровне (800 °С, 5 мин), а изменяли промежуток времени до подачи пара в реактор и общую продолжительность термообработки (опыты 3, 7 в табл. 1).

Таблица 1

Обра- зец угля	Продолжитель- ность, мин		Выход отмы- того угля*, %	Обгар, %	Удельная поверхность, м ² /г		Удельный объем пор, см ³ /г			
	задержки до подачи пара	термообра- ботки			БЭТ	мезо- пор	микро-	мезо-	макро-	общий
1	0	30	41,7	0,0	393	61	0,15	0,15	0,08	0,38
2	0	15	43,1	0,0	362	63	0,13	0,19	0,14	0,46
3	1	15	27,8	29,0	578	164	0,19	0,42	0,06	0,67
4	3	15	24,7	40,2	634	176	0,20	0,34	0,22	0,76
5	6	15	24,8	39,7	744	207	0,24	0,42	0,11	0,77
6	1	30	22,8	43,3	733	208	0,23	0,34	0,07	0,64
7	10	30	18,6	52,6	810	254	0,26	0,55	0,10	0,91

* В расчете на органические вещества ЛСТ.

В опытах 1 и 2 (табл. 1) водяной пар в реактор не подавали. Поверхность мезопор рассчитывали сравнительным методом, объем микропор - по уравнению Дубинина - Радускевича.

Из табл. 1 следует, что увеличение промежутка времени до подачи пара при сохранении общей продолжительности термообработки приводит к увеличению обгара и соответствующему снижению выхода активного угля. Увеличение обгара в свою очередь инициирует формирование внутренней адсорбционной поверхности угля по БЭТ вследствие развития поверхности мезо- и микропор. Объем мезо- и макропор при этом изменяется сложным образом. Определенной зависимости их формирования от продолжительности задержки подачи активизирующего агента не выявлено.

Увеличение общей продолжительности термообработки с 15 до 30 мин благоприятно сказывается на формировании внутренней поверхности синтезируемых углеродных адсорбентов, что напрямую связано с ростом объема микропор и уменьшением размера мезопор.

Таким образом можно констатировать, что при совмещении процессов пиролиза и активации ЛСТ водяной пар следует подавать в реактор по истечении определенного промежутка времени от начала термообработки. Наблюдаемая особенность объясняется, скорее всего, восстановлением сульфата натрия с образованием каталитически активных в реакции газификации карбоната, оксида и гидроксида натрия [9]. Так как процесс восстановления протекает во времени, в начальный период до образования заметных количеств указанных компонентов процесс активации происходит по обычному некаталитическому механизму, что подтверждается низким обгаром, а значит, и недостаточным раскрытием сформировавшихся пор.

В опытах 1 и 2 (табл. 1), поставленных без подачи водяного пара в реакционную зону, синтезируемый уголь содержит незначительный объем адсорбирующих и транспортных пор, доступных для молекул азота. В процессе активации наблюдается увеличение объема адсорбирующих микро- и мезопор, объем транспортных макропор

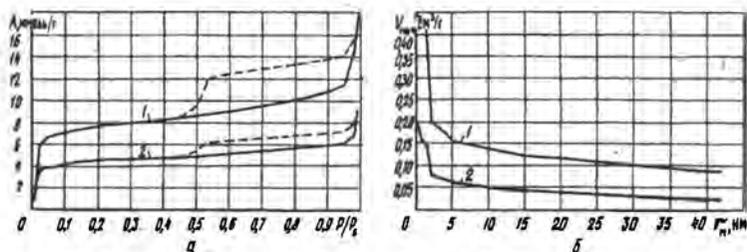


Рис. 8. Изотермы адсорбции азота (а) и распределение мезопор по размерам (б) в образцах 1 (1) и 2 (2) (см. табл. 1)

изменяется в меньшей мере и не всегда сопровождается их развитием. Наличие явно выраженной петли гистерезиса в области относительных давлений свыше 0,4 свидетельствует о значительном вкладе в адсорбционный процесс поверхности мезопор (рис. 8).

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что пористая структура активных углей формируется, в основном, на стадии карбонизации ЛСТ вследствие ряда одновременно протекающих процессов: образование пор за счет газовой выделений, рост их объема при вспучивании и уменьшение при усадке. Микропористые зоны образуются в пространстве между плоскими макромолекулярными слоями и в щелях между пакетами кристаллов. Размер микропор на стадии карбонизации определяется размером кристаллической решетки натриевых соединений, участвующих в топахимических процессах формирования стенок пор. Особенность такой структуры состоит в том, что на входах в поры, особенно на входах в микропоры, проявляется эффект стягивания, обусловленный наличием на периферии плоских слоев и отложений углерода, образующегося при термическом разложении летучих веществ [8]. В процессе парогазовой активации (при подаче водяного пара) активирующий агент разрушает периферийные участки плоских слоев, содержащие функциональные группы, гетероатомы или радикалы. Это взаимодействие, очевидно, приводит к уменьшению стягивания плоских слоев на периферии, и, как следствие, объем доступных пор резко возрастает.

В табл. 2 представлены результаты элементного и рентгеноструктурного исследования образцов активных углей (нумерация соответствует табл. 1). Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием медного излучения, отфильтрованного никелевой фольгой. Порошкообразные образцы углей с добавлением раствора коллодия помещали в кюветы глубиной 2 мм. Рентгенограммы записывали в интервале значений углов Брэгга $2\theta = 5...57^\circ$ с диапазоном чувствительности $1 \cdot 10^3$ имп./с, рабочее напряжение 36 кВ, сила анодного тока 18 мА. Высоту кристаллитов L_c рассчитывали по ширине линии 002 с максимумом в области $9,5...22,0^\circ$. Межплоскостные расстояния d_c находили по положению максимумов полосы 002 [5].

Таблица 2

Образец угля	Элементный состав, % от абс. сухой навески				Рентгеноструктурные характеристики	
	N	C	H	S	d_c , нм	L_c , нм
1	0,39	80,64	0,93	0,45	0,356	0,936
2	0,69	81,21	0,90	0,36	0,403	0,947
3	0,66	81,41	0,97	0,26	0,342	0,947
4	0,68	82,49	1,03	0,39	0,330	0,958
5	0,63	82,85	0,93	0,27	0,326	0,970
6	0,44	84,53	0,81	0,33	0,257	0,935
7	0,55	84,36	0,85	0,32	0,288	0,878

Примечания. 1. Зольность образцов составляла 12,5...13,5%. 2. Состав исходного ЛСТ (рассчитан на органическую массу), %: N – 0,41, C – 65,33, H – 5,95, S – 8,60.

Из табл. 2 следует, что в процессе активации действительно происходит науглероживание образцов углей из-за разрушения и улетучивания фрагментов, содержащих кислород, если общая продолжительность термообработки равняется 15 мин (опыты 3–5). Межплоскостное расстояние d_c в участках кристаллитов при этом последовательно снижается с 0,403 нм для угля неактивированного до 0,326 нм для активного угля с задержкой времени подачи пара 6 мин. Высота кристаллитов в результате устранения эффекта стягивания соответственно возрастает с 0,947 до 0,970 нм. При общей продолжительности термообработки 30 мин (опыты 6, 7 в табл. 2) процесс науглероживания нивелируется. Более длительная предварительная термообработка в этом случае, наоборот, приводит к увеличению d_c и снижению L_c .

С увеличением общей продолжительности термообработки с 15 до 30 мин (опыты 3 и 6) резко снижается d_c (с 0,342 до 0,257 нм), что, вероятно, связано с постэффектом сжатия слоев при термообработке после подачи пара. Сжатие слоев в данном случае приводит и к уменьшению L_c с 0,935 до 0,875 нм.

Таким образом, можно утверждать, что предварительная карбонизация ЛСТ приводит к образованию структуры угля и каталитически активных соединений натрия, способствующих термохимической активации высокотемпературным окислителем (водяной пар). Термообработка после обработки водяным паром способствует сжатию плоских ароматических слоев, уменьшению толщины стенок пор, что соответственно сказывается на увеличении диаметра микропор. Адсорбционные характеристики синтезируемых активных углей, особенно при адсорбции из растворов, должны улучшаться, если принять во внимание, что диаметр микропор изменяется в пределах 0,52...0,64 нм. Экспериментальные данные, подтверждающие сделанное допущение, представлены в табл. 3.

Как следует из табл. 3, адсорбционные характеристики углей по общепринятым адсорбтивам улучшаются в процессе активации пористой структуры. Продолжительность задержки подачи пара до

Таблица 3

Образец угля	Сорбционная активность угля по йоду, %		Осветляющая способность угля по метиленовому голубому, мг/г		Сорбция, мг/г	
	гранулиро- ванного	растертого*	гранулиро- ванного	растертого*	фенола	формальде-
					растертым углем	гида грану- лированным углем
1	19,45	44,33	58,13	70,04	77,84	113
2	17,96	37,91	12,87	42,84	101,48	120
3	55,69	65,03	48,91	151,07	176,31	320
4	60,58	68,58	75,74	164,36	186,91	390
5	65,89	71,83	66,31	181,68	200,23	415
6	63,85	71,94	71,85	206,51	206,51	392
7	68,82	76,23	77,72	282,31	257,43	490

* Гранулы диаметром 2...3 мм растирали в фарфоровой ступке до размера частиц менее 0,25 мм.

активации, так же как и продолжительность термообработки после активации, положительно влияют на адсорбционные свойства синтезируемых углеродных адсорбентов. Измельчение углей перед испытанием улучшает их адсорбционные свойства по причине устранения кинетических затруднений, возникающих при проникновении молекул адсорбтивов в поры. Особенно это заметно при использовании адсорбтивов с крупными молекулами, к которым относится метиленовый голубой. Эквивалентный диаметр молекул метиленового голубого равен 0,73 нм при вертикальной ориентации и 1,03 нм в горизонтальном положении по сравнению с 0,46 нм для йода (опытные значения, критический диаметр молекул йода 0,60 нм) [3, 6].

Рассматривая адсорбцию фенола из водного раствора, необходимо иметь в виду, что, помимо дисперсионного взаимодействия молекул с поверхностью адсорбента, на положение равновесия существенное влияние оказывают функциональные группы, сформированные за счет основного характера неорганических примесей угля. Усиление адсорбции фенола в результате дополнительного взаимодействия имеет важное практическое значение при необходимости глубокой очистки воды от микроколичеств токсичных загрязнений (отходы химической, коксохимической или металлургической промышленности). Более того, именно характеристической адсорбцией фенола из водных растворов пользуются для определения химической природы поверхности адсорбентов, в том числе для определения удельной поверхности [4]. Исследованные углеродные продукты отличаются значительной адсорбционной активностью по фенолу. Удельная адсорбция фенола лучшими из них превосходит таковую для промышленных активных углей (БАУ – 192,3 мг/г; АР-3 – 226,7 мг/г [7]). Результат расчета удельной поверхности по фенолу для образца 7 показывает незначительное отклонение этого параметра от рассчитанного по адсорбции азота – 781 против 810 м²/г.

Высокое значение адсорбции молекул формальдегида из паровой фазы на активной поверхности лучших адсорбентов свидетельствует, как и при адсорбции фенола, о наличии специфического взаимодействия данного адсорбтива с поверхностью, сформированной при активации. Изменение адсорбционных характеристик формальдегида подтверждает особенности формирования пористой структуры углей и их зависимость от режима подачи пара в реакционную зону и условий термообработки.

Выводы

1. Первичная пористая структура активных углей формируется на стадии карбонизации ЛСТ. Парогазовая обработка необходима для раскрытия уже сформировавшихся пор и обеспечения таким образом доступа к ним молекул адсорбтивов. Соединения натрия, образующиеся при восстановлении сульфита натрия, могут участвовать в топочимических процессах образования микропор.

2. В совмещенном процессе пиролиза-активации ЛСТ формируется развитая щелевидная пористая структура угля, включающая микропоры полушириной 0,50...0,64 нм с дисперсией 0,001 нм, мезо- и макропоры. Супермикропоры отсутствуют.

3. На объем микро- и мезопор определяющее значение оказывает продолжительность активации водяным паром и продолжительность термообработки после активации. Размер микропор определяется почти исключительно температурой термообработки, что связано, скорее всего, с формированием надмолекулярной структуры угля.

4. Перед подачей в реакционную зону активирующего агента требуется 6...10-минутная карбонизация ЛСТ, необходимая для образования каталитически активных в процессах газификации карбоната, оксида, гидроксида натрия. Продолжительность активирования водяным паром не превышает 10...12 мин.

5. Термообработка активированного паром угля благоприятно сказывается на формировании внутренней поверхности, что связано с увеличением объема микропор и уменьшением размера мезопор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданович Н.И., Гельфанд Е.Д., Рудаметова Г.П. Влияние водяного пара на выход и свойства угля, получаемого при пиролизе гидролизного лигнина // Лесохимия и подсочка: Реф. инф. - 1977. - № 7. - С. 4 - 6. [2]. Богданович Н.И. Расчеты в планировании эксперимента. - Л.: ЛТА, 1978. - 84 с. [3]. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М.: Мир, 1984. - 306 с. [4]. Дрожанина Н.Ф., Булгакова Н.О. Определение удельной поверхности активных углей с развитой переходной пористостью по адсорбции фенола из водных растворов // ЖПХ. - 1974. - № 2. - С. 298 - 301. [5]. Изменение структуры и свойств карбонизатов гидролизного лигнина в области температур 400...1000 °С / Т.Е. Шаралова, Г.А. Домбург, Т.Н. Скрипченко, Л.Л. Бродс // Химия древесины. - 1990. - № 4. - С. 86 - 92. [6]. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. - 592 с.

- [7]. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. - Л.: Химия, 1972. - 56 с. [8]. Поляков Н.С., Петухова Г.А. Современное состояние теории объемного заполнения микропор // РХЖ. - 1995. - Т. XXXIX, № 6. - С. 7 - 14. [9]. Совмещенный процесс пиролиза-активации технических лигносульфонатов в среде водяного пара / Н.И. Богданович, С.А. Цаплина, Л.Н. Кузнецова, Г.В. Добеле // Лесн. журн. - 1996. - № 6. - С. 101 - 110. - (Изв. высш. учеб. заведений). [10]. Справочник химика. - Л.: Химия, 1971. - Т. 1. - 1070 с. [11]. Физико-химические исследования углеродсодержащих материалов – основа технологии углеродных сорбентов / Н.В. Лимонов, В.Ф. Олонцев, С.Л. Глушанков, Ю.Г. Пепеляев // РХЖ. - 1995. - Т. XXXIX, № 6. - С. 104 - 110. [12]. Mc Enaney B. 4th International carbon conference, 30 Juni - 4 Juli, 1986. - Baden-Baden, 1986. - P. 1 -14. [13]. Mc Kee D.W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon // Fuel. - 1983. - Vol. 62, N 2. - P. 170 - 175.
-

ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

УДК 630*79

М. Д. КАРГОПОЛОВ

Архангельский государственный технический университет

Каргополов Михаил Дмитриевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат экономических наук, доцент кафедры менеджмента Архангельского государственного технического университета. Имеет более 60 научных трудов в области экономики лесного комплекса.

**ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ УЧЕТА ФАКТОРА ВРЕМЕНИ
ПРИ ПРОГНОЗИРОВАНИИ РАЗВИТИЯ ЭКОНОМИКИ
ЛЕСНОГО КОМПЛЕКСА**

Раскрыта экономическая природа коэффициентов, учитывающих фактор времени, выявлены недостатки формулы сложных процентов. Введено понятие нормативного коэффициента дисконтирования (НКД), определены параметры функции, разработан алгоритм и составлена программа расчета для ЭВМ. Построены графики функции НКД для различных нормативных условий товарного производства.

The economic character of coefficients is revealed, taking into account the time factor; the imperfection of complex percentage equation is brought out. The concept of normative discounting coefficient (NDC) is introduced, the parameters of the function are determined, the algorithm is developed and the calculation programme for electronic computer is worked out.

Процесс воспроизводства и потребления лесных ресурсов имеет специфический долговременный характер, поэтому при решении задач прогнозирования развития лесного комплекса важно учитывать фактор времени.

До сих пор в теории и практике [2] экономических расчетов фактор времени рекомендуется учитывать с помощью известной формулы



Рис. 1. Процесс наращивания капитала в первом производственном цикле

сложных процентов. Для краткосрочных временных интервалов (10...12 лет, если за единицу времени выбран год) и небольших нормативов дисконтирования (норма прибыли 10...20 %) эта формула даст малое значение коэффициента дисконтирования. При увеличении хотя бы одного из параметров коэффициенты дисконтирования резко возрастают. Это свойство формулы сложных процентов заставляет задуматься над тем, всегда ли она может быть использована для учета фактора времени.

Для того чтобы оценить формулу сложных процентов, необходимо четко представить, какую функцию она выполняет в экономических расчетах. Это, несомненно, функция, которая обеспечивает сопоставимость инвестиций (затрат), сделанных в разные временные интервалы (t) прогнозируемого периода (T), $t = 1, 2, 3, \dots, T$. Необходимо знать, сколько денег (капитала) создастся в том или ином временном интервале (t), т. е. как «деньги делают деньги». В рыночной экономике это происходит по известной схеме «деньги – товар – деньги» ($D - T - D'$). Отсюда следует, что деньги (D) могут создать новые деньги ($D' = D + E$) только в товарном производстве (ТП) (рис. 1).

Теперь предположим, что:

а) в производство поступила единица инвестиций (капитала), $D = 1$;

б) производственный цикл равен одной единице времени; товары производятся в течение T производственных циклов, т. е. $t = 1, 2, \dots, T$, где t – номер производственного цикла (номер временного интервала);

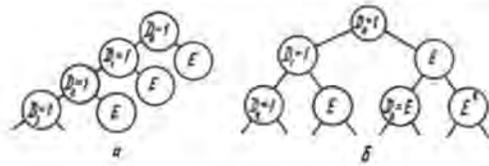
в) производственные фонды (основные и оборотные) полностью расходуются в одном производственном цикле, т. е. срок их службы ($t_{сл}$) равен одной единице времени, $t_{сл} = 1$;

г) прибыль, создаваемая единицей инвестиций в единицу времени, равна E ;

д) вся сумма прибыли, создаваемая в том или ином временном интервале, полностью расходуется на нужды потребления, т. е. норма производственного накопления (γ) равна нулю.

Принятые условия отражают процесс простого воспроизводства материальных благ. На рис. 2, а показана схема образования и наращивания капитала для этих условий. На основании этой схемы можно

Рис. 2. Схема образования и наращивания капитала в принятых условиях воспроизводства материальных благ: *а* – простого; *б* – расширенного



рассчитать сумму капитала, создаваемую каждым временным интервалом и кумулятивную сумму капитала (см. таблицу).

Как видно из таблицы, кумулятивная сумма капитала изменяется по формуле простых процентов и показывает, что единица инвестиций нулевого интервала соответствует $(1 + t E)$ единицам t -го временного интервала. Таким образом, формула простых процентов для выбранных условий простого воспроизводства материальных благ является тем инструментом, при помощи которого разновременные инвестиции (затраты) можно делать сопоставимыми.

Изменим одно из принятых условий товарного производства. Предположим, что вся прибыль, создаваемая в любом временном интервале, полностью вкладывается в производство, т. е. норма производственного накопления (γ) равна 100%. В этом случае получим расширенное воспроизводство со 100%-й нормой производственного накопления. На рис. 2, *б* показана схема образования и наращивания капитала для этих условий.

На основании схемы в таблице рассчитаны кумулятивные суммы капитала. Как видим, кумулятивная сумма капитала изменяется по формуле сложных процентов. Как и формула простых процентов, она пригодна в качестве инструмента для учета фактора времени только

Номер временного интервала	Сумма капитала, созданная во временном интервале	Кумулятивная сумма капитала
Простое воспроизводство		
0	1	1
1	E	$1 + E$
2	E	$1 + 2E$
...
t	E	$1 + t E$
...
T	E	$1 + T E$
Расширенное воспроизводство		
0	1	1
1	E	$(1 + E)^1$
2	$E + E^2$	$(1 + E)^2$
...
t	...	$(1 + E)^t$
...
T	...	$(1 + E)^T$

для крайних, теоретических условий производства, которых нет в реальной рыночной экономике. Использование этих формул в прогнозировании развития неизбежно приведет к экономическим просчетам.

Первая очевидная причина этих просчетов состоит в том, что в реальной экономике на расширение воспроизводства идет лишь часть прибыли; другая часть идет на потребление. Вторая причина заключается в том, что основные производственные фонды, однажды созданные, участвуют в нескольких производственных циклах и переносят свою стоимость на товар по частям в виде амортизационных отчислений, т. е. срок службы этих фондов всегда больше единицы. Кроме этого, формулы не учитывают времени замораживания средств (l_3) при создании производственных фондов и времени освоения (l_0) производственной мощности [1]. Необходимо найти такой инструмент (метод расчета), который устранял бы названные недостатки формул.

Введем понятие нормативного коэффициента дисконтирования (НКД). Он показывает, во сколько раз увеличится начальная сумма инвестиций через t временных интервалов при следующих известных нормативных условиях товарного производства:

- E – норматив дисконтирования, т. е. норма прибыли, создаваемая единицей инвестиций в единицу времени;
- γ – норматив производственного накопления, т. е. доля прибыли, идущая на создание новых производственных фондов;
- $t_{\text{сп}}$ – средний срок службы производственных фондов;
- l_3 – лаг замораживания инвестиций, т. е. время замораживания средств при создании производственных фондов;
- l_0 – лаг освоения производственной мощности, т. е. время, в течение которого вновь созданные фонды не приносят прибыли.

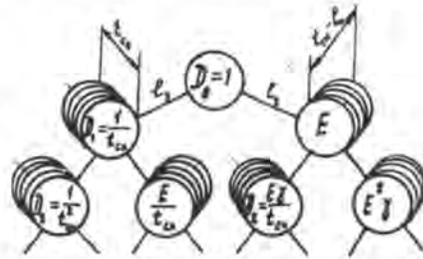
Таким образом, нормативный коэффициент дисконтирования ψ есть функция шести переменных:

$$\psi = f(t, E, \gamma, t_{\text{сп}}, l_3, l_0). \quad (1)$$

Общая схема образования и наращивания капитала для условий производства, учитываемых функцией нормативного коэффициента дисконтирования (НКД), показана на рис. 3. Из рисунка видно, что резко возрастает число «объектов» (прямых и косвенных инвесторов), участвующих в образовании и наращивании капитала, усложняется расчет объема инвестиций, прироста капитала и его кумулятивной суммы.

Путем построения расчетных таблиц для различных значений переменных функций (1) нами выявлена закономерность образования объектов инвестиций, разработаны алгоритмы их расчета и прироста капитала в каждом временном интервале, найден алгоритм расчета кумулятивной суммы капитала. Это позволило составить программу

Рис. 3. Схема образования и наращивания капитала для условий производства, учитываемых функцией (1)



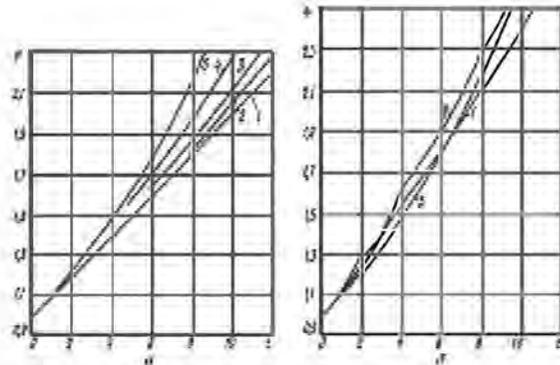
расчета нормативных коэффициентов дисконтирования для персонального компьютера. Программа позволяет с абсолютной точностью рассчитать ψ для любых параметров функции (1).

На рис. 4, а изображено семейство НКД для различных норм производственного накопления, когда срок службы производственных фондов равен одному году, а лаги – нулю; норматив дисконтирования – 10 %. В это семейство входят и линии, рассчитанные по формулам простых и сложных процентов; они являются частными случаями.

На рис. 4, б представлено семейство НКД для разных сроков службы производственных фондов, когда норма производственного накопления равна 10 %, лаги – нулю, а норматив дисконтирования – 10 %. Характер кривых этого семейства волнообразный. Гребень очередной волны находится во временном интервале, кратном сроку службы производственных фондов. Волны затухают с ростом номера временного интервала (t), а сама кривая приобретает вид плавной возрастающей линии.

Анализ кривых для различных семейств НКД показывает, что функции (1) находятся в сложной зависимости от своих переменных. Сравнение кривых НКД с соответствующими линиями, рассчитанными по формуле сложных процентов, наглядно показывает

Рис. 4. Семейство кривых нормативных коэффициентов дисконтирования: а – для различных норм производственного накопления; 1 – 0 % (формула простых процентов); 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100 % (формула сложных процентов); б – для различных сроков службы производственных фондов: 1 – 2, 2 – 4 года. Для сравнения приведена кривая 3, рассчитанная по формуле сложных процентов



количественные погрешности последних. С ростом t и E эти просчеты возрастают.

Таким образом, убедительно доказано, что в экономических расчетах фактор времени целесообразно определять при помощи нормативных коэффициентов дисконтирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Астахов А.С. Динамические методы оценки эффективности горного производства. - М.: Недра, 1973. - 324 с. [2]. Пластинин А.В. Экономическая эффективность производства и инвестиций: принципы, показатели и методы оценки. - Архангельск: РИО АЛТИ, 1993. - 144 с.

Поступила 26 апреля 1996г.

УДК 630*963

В. Н. ПЕТРОВ

С.-Петербургская лесотехническая академия



Петров Владимир Николаевич родился в 1961 г., окончил в 1984 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат экономических наук, доцент кафедры экономики лесного комплекса С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет 25 печатных трудов в области экономики лесного хозяйства и лесной политики.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ЛЕСНОЙ ПОЛИТИКИ

Рассмотрены цели и основные задачи лесной политики, их связь со стадиями освоения лесов.

Objectives and main targets of forest policy have been considered, as well as their connection with stages of forest development.

Лесная политика в последнее время занимает все более видное место в исследованиях как лесозащитников, так и правоведов, занимающихся вопросами лесного законодательства. Сам термин «лесная политика» для российского лесного хозяйства не нов. О ней много писали на страницах специализированных изданий еще до и после революции 1917 г. Началом исследования проблем лесной политики государства можно считать 50-е гг. XIX в. [1, 2]. К концу века эти разработки стали более структурированными и целенаправленными. Лес как объект государственной лесной политики рассматривался в них, с одной стороны, как элемент природной среды, играющий важную роль в жизнедеятельности человека, с другой – как источник благосостояния человека, т. е. источник строительных материалов и топлива для населения, прибылей для лесовладельцев и налогов для государства.

Лесную политику наиболее оживленно обсуждали, как правило, в периоды радикальных изменений и экономических реформ в стране. Так, в начале XX столетия круг авторов, занимавшихся вопросами лесной политики, заметно расширился. Начиная с 1917 г. интерес к лесной политике резко возрос. Это было вызвано, главным образом, преобразованиями, кардинально изменившими государственное устройство России, ее экономические и политические устои. Провозглашение государственной собственности на леса влекло за собой изменение системы управления лесным хозяйством страны и формирование новой лесной политики. О характере проблем того периода можно судить по названиям книг: «Государственные леса и пользование ими при земельной реформе» (Н. Кузнецов, 1917 г.); «Крестьянские леса» (Д. Сажин, 1918 г.); «Коммунистическое лесное хозяйство», «Принципы обобществления лесов», «Лесные органы» (Н. Фалеев, 1918 г.) и других авторов.

В периоды относительной стабильности в стране о лесной политике вспоминали реже. Но это не означало, что государство не проводит лесной политики. Лесная политика так или иначе осуществляется всегда, с момента появления государства и собственности на леса, как выражение тех или иных интересов [5]. Всегда есть носители (субъекты) лесной политики, которые имеют свои цели. Лесная политика может быть хорошей или плохой, научно обоснованной, последовательной или противоречивой. Но во всех случаях ее надо рассматривать и изучать, с одной стороны, как отношение государства к лесу и мотивы этого отношения, а с другой – как совокупность экономических, экологических и социальных предписаний и законов по ограничению использования основных производственных факторов лесного хозяйства [5] для достижения тех или иных целей.

Цели, преследуемые государством при проведении лесной политики, могут быть самыми различными. В области лесопользования это стимулирование лесозаготовок или их сокращение, в области лесовосстановления, охраны и защиты лесов – выделение целевых средств на реализацию общегосударственных программ и т. п.

Все многообразие целей можно объединить в две группы: 1) по восстановлению, охране и защите лесов; 2) связанные с использованием лесами. Если рассматривать вопрос исторически, то, очевидно, вначале доминировали цели, связанные с наиболее выгодным использованием лесом. Затем на передний план постепенно стали выдвигаться цели по восстановлению, охране и защите лесов, начала формироваться зависимость между двумя этими группами целей. С экономической точки зрения группа целей по лесовосстановлению, охране и защите лесов сопряжена для государства с расходами. Группа целей, ориентированная на лесопользование, как правило, имеет и доходную часть, которую получает собственник через систему различных платежей и налогов. Схематично изложенное можно изобразить следующим образом (рис. 1):



Естественно, в центре лесной политики всегда находится лес [6].

Развивая тему о целях лесной политики, нельзя не вспомнить теорию стадийного развития лесной промышленности и лесного хозяйства, предложенную в свое время Т. С. Лобовиковым. Среди зарубежных лесоэкономистов можно отметить теорию ступеней пользования лесами немецкого профессора К. Мантеля [7]. Эти ученые независимо один от другого пришли практически к одной закономерности – стадийности освоения лесов. По Т. С. Лобовикову, сущность концепции стадийного развития лесной промышленности и лесного хозяйства состоит в том, что реальный процесс освоения лесных ресурсов и формирования лесной промышленности, развивающийся на протяжении многих десятилетий и в масштабе всей страны, объективно обусловлен во всех своих существенных чертах комплексом исторических, экономических, социальных и природных факторов. Он отнюдь не является реализацией каких-то волюнтаристских определенных замыслов, концепций.

Конечно, в практическом осуществлении экономического процесса некоторую роль играет и субъективный момент, связанный со степенью уяснения объективно обусловленных задач и степенью успешности, умелости конкретных действий лиц и органов, осуществляющих процесс. Но основная линия (направление) процесса, общий ход количественного развития и изменения качественных форм обусловлены наличием и развитием объективных материальных предпосылок. Субъективные моменты деятельности могут вносить лишь частичные и временные отклонения от объективно обусловленного хода процесса, замедлять или ускорять его. Но если эти субъективные моменты вступят в серьезное противоречие с требованиями объективности, жизнь внесет свои поправки в субъективную деятельность и в питающие ее представления о «желательном» или «должном», не согласующиеся с объективными требованиями и предпосылками.

Родство двух теорий основано на едином логическом подходе к рассмотрению процесса освоения лесных ресурсов, а именно на признании объективности этого процесса и относительной схожести в характеристике отдельных стадий. Схема последовательного освоения лесных ресурсов по Т. С. Лобовикову была опубликована в [3], поэтому воспроизведем ее основное содержание и сопоставим с теорией, предложенной К. Мантелем (см. таблицу).

Стадии развития освоения лесов

Автор теории	Периоды стадийного развития			
	0	1	2	3
Т. С. Лобовиков	Резервный. Леса не эксплуатируют	Экстенсивное развитие	Конверсия	Интенсивное развитие
К. Мантель	-	Оккупационное хозяйство	Промышленная эксплуатация	Непрерывное и неистощительное пользование

Периоды стадийного развития носят динамический характер, и, видимо, будет наблюдаться постепенное их смещение в сторону создания постоянно действующих комплексных лесных предприятий.

Отмечая представления двух ученых о стадийном развитии освоения лесов, следует указать и различия. Они заключаются в том, что леса России в настоящее время находятся одновременно во всех периодах развития и освоения, а Германия, надо полагать, уже на третьем этапе. Очевидно, что нельзя говорить об единой лесной политике для всей России. Каждая стадия освоения лесов имеет свои объективные особенности, обусловленные прежде всего развитием производительных сил и наличием природных ресурсов. Поэтому политические цели для определенной стадии освоения лесов должны формироваться с учетом этих объективных особенностей. Представленная таблица периодов стадийного развития лесов нуждается в дополнении. Предложения Т. С. Лобовикова и К. Мантеля, выдвинутые в начале 60-х гг., требуют логического развития с учетом изменений в лесных отношениях и сознании общества. В настоящее время можно говорить о появлении четвертой ступени освоения лесов с учетом экологической составляющей. В подтверждение достаточно привести примеры по экологизации лесного законодательства во многих зарубежных странах. Так, в национальных лесных законодательствах многих стран (США, Финляндия, Франция, Германия и др.) отмечается тенденция к усилению правового регулирования природопользования и охраны лесов с учетом их экологической роли. В России, в новом Лесном кодексе РФ [4] впервые указано, что он устанавливает правовые основы устойчивого управления лесами с учетом их экологического значения. В статье кодекса «Задачи и цели лесного законодательства РФ» сказано, что регулирование лесных отношений должно исходить из принципов устойчивого управления лесами и сохранения их биологического разнообразия. Все это доказывает появление новой ступени хозяйствования в лесу, и таблица, предложенная выше, должна быть дополнена введением новой четвертой ступени «Устойчивое лесопользование».

Многообразие условий функционирования предприятий лесного комплекса, различные природные условия не исключают наличия

единой лесной политики для страны в целом. В данном случае оно понимается как единое организующее начало по воспроизводству, охране, защите и пользованию лесами, находящееся в руках государства. Концентрированной формой выражения лесной политики на федеральном уровне является федеральный закон о лесах, устанавливающий концептуальные рамки в области лесопользования, воспроизводства, охраны и защиты лесов. На этом первом уровне проводниками лесной политики выступают федеральные государственные органы, ведающие вопросами воспроизводства, охраны, защиты и пользования лесным фондом. Для этого первого уровня, применительно к лесному хозяйству, могут быть выделены следующие задачи лесной политики:

- разработка основных направлений развития лесного хозяйства;
- определение порядка организации и деятельности государственных органов управления лесным хозяйством;
- разработка и финансирование федеральных программ по рациональному использованию лесных ресурсов, повышению продуктивности, воспроизводству, охране и защите лесов;
- организация и координация научно-исследовательских, проектно-конструкторских работ по ведению лесного хозяйства;
- организация ведения государственного учета лесного фонда, государственного лесного кадастра и лесного мониторинга;
- установление государственной статистической отчетности в области ведения лесного хозяйства;
- координация международного сотрудничества по вопросам использования, воспроизводства, охраны и защиты лесов;
- установление системы платежей за пользование лесным фондом.

На втором уровне – субъектов федерации – лесная политика должна формироваться с учетом региональных особенностей (наличие и состояние лесных ресурсов, а также предпосылок к их использованию, охране, защите и воспроизводству:

- экологических (особо охраняемые территории, заповедники, общее экологическое состояние территории и др.);
- экономических (производственные мощности в лесопромышленном секторе, финансовое состояние лесного хозяйства и др.);
- социальных (социальная инфраструктура, плотность населения, наличие в регионе родовых угодий и др.).

Предпосылкой для формирования лесной политики на уровне субъекта федерации должно стать соглашение между правительствами РФ и субъекта федерации о разграничении полномочий по владению, пользованию и распоряжению лесными ресурсами на территории субъекта. Лесная политика субъектов федерации должна строиться с учетом региональных особенностей и достигнутого соглашения и реализоваться путем решения следующих задач:

- разработка и осуществление региональных программ по развитию лесного хозяйства;
- утверждение порядка проведения лесных торгов и аукционов;

установление ставок, размеров и форм внесения лесных податей и арендной платы, предоставление льгот по платежам отдельным категориям лесопользователей;

предоставление участков лесного фонда в долгосрочное и краткосрочное пользование;

частичное финансирование лесного хозяйства, участие в финансировании федеральных программ.

Как показывает практика, уже подписанные соглашения между правительством РФ и правительствами Удмуртской Республики (17.10.1995) и Свердловской области (12.01.1996) по вопросам владения, пользования и распоряжения лесными ресурсами могут существовать и совместные задачи этих субъектов лесных отношений:

установление порядка владения, пользования и распоряжения лесным фондом, правил рубок леса, воспроизводства, охраны и защиты лесов;

разработка нормативов финансирования лесного хозяйства;

определение порядка предоставления лесного фонда в аренду;

осуществление государственного контроля за состоянием, использованием, воспроизводством, охраной и защитой лесов;

отнесение лесного фонда к группам и категориям лесов, а также перевод их из одной категории в другую и др.

На основании изложенного можно сделать вывод, что цели лесной политики с течением времени остаются относительно стабильными. Это, с одной стороны, восстановление, охрана и защита лесов, с другой – пользование лесами. Реализация государством указанных целей не зависит от формы собственности на леса и осуществляется при помощи законов и предписаний, носящих экономический, экологический и социальный характер, регулирующих соответственно использование основных производственных факторов лесного хозяйства: капитала, природных ресурсов и труда.

В рамках этих компонентов сам механизм реализации целей лесной политики может быть различным, так как он зависит от формы собственности на лесные ресурсы; распределения между субъектами лесных отношений прав по владению, пользованию и распоряжению лесами; уровня интенсивности ведения лесного хозяйства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Анненков С. О лесном богатстве России и о наивыгоднейшем способе разработки его. - СПб., 1856. [2]. Кайгородов Д. Беседы о русском лесе. - СПб., 1881. [3]. Комплексное лесное хозяйство / Ю.Ю. Туныця, И.И. Грунянский, Т.С. Лобовиков и др. - М.: Агропромиздат, 1987. - 295 с. [4]. Лесной кодекс Российской Федерации / ВНИИЦлесресурс. - М., 1997. - 66 с. [5]. Петров В. Н. О лесной политике // Лесн. хоз-во. - 1995. - № 4. - С. 16 - 17. [6]. Петров В. Н. Об экономической природе леса // Лесн. хоз-во. - 1996. - № 1. - С. 24 - 26. [7]. Mantel K. Forstwissenschaft im Dienste der Praxis. Vortrage der Forstlichen Hochschulwoche, Freiburg BLV, Munchen, Basel, Wien, 1961.

Поступила 26 апреля 1996 г.

УДК 630*624

И. М. СИНЯКЕВИЧ, Л. Е. МАЛЫК, В. С. ДУДЮК

Украинский государственный лесотехнический университет



Синякевич Игорь Макарович родился в 1940 г., окончил в 1964 г. Львовский лесотехнический институт, доктор экономических наук, профессор, заведующий кафедрой экономики и менеджмента лесных предприятий, проректор Украинского государственного лесотехнического университета. Имеет 100 печатных работ в области экономического стимулирования эффективного лесопользования.



Малык Любовь Емельяновна родилась в 1973 г., окончила в 1995 г. Украинский государственный лесотехнический университет, инженер научно-исследовательского сектора Украинского государственного лесотехнического университета. Направление научной деятельности – экономическое стимулирование эффективного лесопользования.



Дудюк Владимир Степанович родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Украинский государственный лесотехнический университет, аспирант кафедры экономики и менеджмента лесных предприятий Украинского государственного лесотехнического университета. Направление научной деятельности – экономическое стимулирование комплексного лесопользования.

НОРМАТИВЫ ПЛАТЫ ЗА ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЕСОСЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ

Разработаны нормативы платы за подсочку деревьев, размещение пасек на территории лесного фонда и добычу некоторых видов лесной охотничьей фауны.

The standards of payment for tapping of trees, siting of apiaries on the territory of forest stock and hunting for forest fauna of some kind have been worked out.

В связи с объективной необходимостью многоцелевого использования лесов возникает потребность в экономическом стимулировании комплексного использования не только древесины, но и недревесных растительных ресурсов леса. Одним из важных экономических рычагов в системе стимулирования эффективного воспроизводства лесосырьевых ресурсов является плата за их использование. Лесной кодекс Украины, утвержденный постановлением Верховного Совета Украины в 1994 г., предполагает взимание попенной платы за древесину, отпускаемую в рубку на корню, и живицу, а также второстепенные лесные материалы (пни, луб, кора, древесная зелень), побочные лесные пользования (выпас скота; размещение пасек на территории лесного фонда; заготовка сена, древесных соков, плодов, орехов, грибов, ягод, лекарственных растений, технического сырья, лесной подстилки, камыша); пользование земельными участками лесного фонда для потребностей охотничьего хозяйства, культурно-оздоровительных, рекреационных, спортивных и туристских целей, проведения научно-исследовательских работ.

На Украине 80 % попенной платы поступает в государственный, 20 % – в местные бюджеты. Плата за использование местных лесосырьевых ресурсов полностью взимается в местные бюджеты [2].

В условиях жесткого экономического кризиса в экономике Украины целесообразно ввести такие нормативы платы за лесосырьевые ресурсы, которые эффективно выполняли бы стимулирующую и планово-учетную функции и являлись сдерживающим фактором нерационального лесопользования. Эти платежи должны поступать на специальные счета постоянных лесопользователей и направляться только на воспроизводство и охрану лесов, а не в государственный и местный бюджеты.

Кафедра экономики и менеджмента лесных предприятий Украинского государственного лесотехнического университета (г. Львов) разработала по заданию Минприроды Украины методику и нормативы платы за использование лесосырьевых ресурсов государственного и местного значения. В данной работе излагаются главные теоретические положения, которые составляют основу методики.

С нашей точки зрения плату за специальное использование лесосырьевых ресурсов необходимо рассматривать в рамках системы платежей, которая должна обеспечивать экологическую направленность хозяйственного механизма и содействовать повышению экологичности природопользования. Такая система определена действующим законодательством Украины, которое предполагает взимание платы: за природные ресурсы; загрязнение окружающей среды; ухудшение состояния природных объектов [1]. Эти платежи тесно взаимосвязаны и в совокупности определяют уровень экологических издержек производства [3]. Поэтому плата за специальное использование лесосырьевых ресурсов рассматривается нами как часть экологических издержек в процессе лесопользования. То есть предприятия должны вносить плату: за древесную и недревесную растительность (изъятие их из окружающей природной среды); нормативный экологический ущерб природной среде

(эрозия почв, повреждение и уничтожение древесной и недревесной растительности и полезной лесной фауны); ухудшение состояния объектов природы на территории лесного фонда (лесная растительность, почва, вода).

Для определения уровня нормативов платы за использование лесосырьевых ресурсов (древесина, живица, древесные соки, древесная зелень, грибы, плоды, лекарственные растения и пр.) нами предлагается следующая формула:

$$t = \sum_{i=1}^n (Z_i^{\max} Q_i - C_i - \Pi_i^n - \Pi_i^d), \quad (1)$$

где t – норматив платы за использование лесосырьевых ресурсов;

n – число компонентов лесосырьевых ресурсов (древесина, живица, древесная зелень и др.);

Z_i^{\max} – максимально допустимая оптовая цена единицы продукции, производимой из i -го компонента лесосырьевых ресурсов;

Q_i – объем продукции, заготавливаемой из i -го компонента лесосырьевых ресурсов;

C_i – полная себестоимость продукции, производимой из i -го вида лесосырьевых ресурсов, и расходы на ее доставку в пункты потребления;

Π_i^n – нормативная прибыль предприятий, заготавливающих продукцию из i -го компонента лесосырьевых ресурсов и транспортирующих ее в пункты потребления;

Π_i^d – налог на добавленную стоимость и акцизный сбор в оптовой цене на продукцию Q_i .

Значение Π_i^n предлагается определять по формуле

$$\Pi_i^n = \frac{K_i p}{100}, \quad (2)$$

где K_i – капитал, который необходимо вложить в производство продукции в объеме Q_i и транспортировку ее в пункты потребления;

p – банковский процент на капитал.

Рассчитанные по формуле (1) нормативы платы за лесосырьевые ресурсы рассматриваем в качестве максимально допустимых, превышать которые не рекомендуется. При продаже дефицитных ресурсов по конкурсу (Лесной кодекс Украины предполагает такую продажу) эти нормативы позволяют обосновать исходную цену объектов продажи на лесных торгах.

Таблица 1

Средний диаметр деревьев, см	Нормативы платы за подсочку деревьев, тыс. карбованцев за 1 т
Добыча живицы	
≤ 24	65,5
> 24	70,1
Добыча березового сока	
< 24	16,6
24...28	27,2
28...32	47,3
32...36	69,5
36...40	117,9
> 40	171,5

Таблица 2

Группа медоносных угодий	Средняя продуктивность медоносных угодий, кг/га	Максимально допустимые нормативы платы за 1 га медоносного угодья, тыс. карбованцев
Первая	35	6,0
Вторая	75	12,7
Третья	150	25,4
Четвертая	350	59,3
Пятая	750	127,0

Таблица 3

Вид охотничьей фауны	Нормативы платы за добычу одного животного, тыс. карбованцев
Лось	1200
Олень благородный	900
Кабан	350
Косуля	160

Для Украины нами предложены временные нормативы платы за использование лесных недревесных растительных и животных ресурсов. Некоторые из них приведены в табл. 1 – 3 (в ценах на 01.07.94).

Следует также ввести плату за нормативный экологический ущерб, наносимый окружающей природной среде в процессе использования древесной и недревесной растительности. Так, при заготовке березового сока наносятся механические повреждения стволам растущих деревьев. Добыча живицы, кроме того, вызывает ухудшение качества древесины растущих деревьев. В процессе сбора лесных плодов, ягод,

лекарственных растений повреждаются лесные культуры, снижается продуктивность лесных угодий.

Платежи за нормативный экологический ущерб принципиально отличаются от экономических санкций за нарушение правил природопользования, выполняющих функцию экономического наказания и, как правило, в несколько раз превышающих уровень экологического ущерба. Платежи за нормативный экологический ущерб должны выполнять главным образом планово-учетную функцию и взиматься в размере экологического ущерба и только в тех случаях, когда технологические процессы осуществляются в соответствии с требованиями экологических стандартов.

Поскольку использование большинства компонентов лесосырьевых ресурсов сопровождается экологическим ущербом, целесообразно оба вида платежей вводить одновременно, особенно если уровень экологического ущерба приближается к уровню платы за использование лесосырьевых ресурсов (или превышает ее). Так, по нашим расчетам, уровень платы за экологический ущерб при заготовке березового сока выше, чем за использование его ресурсов. Значителен экологический ущерб и при подсочке хвойных насаждений. Поэтому платежи за нормативный экологический ущерб следует вводить в первую очередь при добыче живицы и соков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Закон Украинской Советской Социалистической Республики об охране окружающей природной среды. - Киев: Украина, 1991. - 59 с. [2]. Лесной кодекс Украины. - Львов, 1995. - 33 с. [3]. Синякевич И. М., Врублевская Е. В. Возмещение экологического ущерба как элемент платности лесопользования // Лесн. журн. - 1993. - № 5 - 6. - С. 166 - 169. - (Изв. высш. учеб. заведений)

Поступила 17 ноября 1995 г.

УДК 630*79:330.43

А. Б. ЛОВКОВ

С.-Петербургская лесотехническая академия



Ловков Александр Борисович родился в 1963 г., окончил в 1985 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат экономических наук, доцент кафедры управления в лесном комплексе С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет 18 печатных работ в области исследования лесного рынка, математического моделирования экономических процессов в лесной промышленности и лесном хозяйстве.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛЕСНОГО РЫНКА

Представлен и обоснован для имитационного моделирования лесного рынка метод системной динамики. В качестве примера приведен блок формирования запаса древесины.

The system dynamics method for simulation of timber market has been presented and substantiated. The timber stock-forming block is cited as an example.

С появлением лесного рынка в нашей стране возникает необходимость в изучении его структуры, особенностей, тенденций развития, а также реальная потребность в прогнозировании хотя бы на ближайшую перспективу. С поставленными задачами позволяет справиться экономико-математическое моделирование рынка. Методы моделирования, применяемые в настоящее время в экономике лесной промышленности и лесного хозяйства, в большей мере ориентированы на получение оптимального решения. Однако оптимизация не пригодна для моделирования рынка в целях изучения, например, реакции на падение спроса на определенный вид древесины в стране или за рубежом. Нужны другие приемы и методы, позволяющие изучить лесной рынок как сложную систему с учетом всех имеющихся связей. Один из них – метод системной динамики, положенный в основу наших исследований на кафедре управления в лесном комплексе ЛТА.

Системная динамика представляет собой качественный метод моделирования и имитации сложных динамических экономических систем, отличающихся нелинейными и сильно разветвленными структурами контуров регулирования. Этот метод был предложен американским ученым Дж. Форрестером в легко воспринимаемой и специально приспособленной для цифрового моделирования форме [2].

Основная идея Форрестера состоит в том, что экономические системы не поддаются исследованию чисто интуитивными качественными методами, так как поведение таких систем, обладающих сложной динамической структурой, часто противоречит интуиции [3].

Исследования Форрестера связаны с анализом промышленных предприятий, развития городов и регионального планирования. В основе его моделей лежат общие структурные элементы, пригодные для моделирования практически любых экономических систем:

темпы – параметры потоков, служащие входом интегрирующих звеньев;

уровни – параметры запасов, получаемые интегрированием соответствующих параметров потоков;

функции решений, представляющие собой чаще всего нелинейное соотношение между параметрами запасов, потоков и вспомогательными переменными.

Системная динамика позволяет изучать свойства обратной связи при функционировании различных экономических систем.

Количественное исследование моделей системной динамики осуществляется обычно с помощью специальных языков программирования (например DYNAMO), базирующихся, как правило, на простейшем принципе прямоугольного интегрирования, что позволяет ускорить вычисления.

Лесной рынок как экономическая система содержит большое количество обратных связей. Его структура может быть описана с помощью перечисленных элементов, что позволяет выбрать в качестве метода моделирования системную динамику. Моделирование подобного типа относится к классу имитационного и нацелено на получение сведений, прежде всего, о динамических характеристиках системы.

Построение модели системной динамики требует глубокого знания теории регулирования, общей теории систем, методов и средств управления, а также опыта программирования сложных динамических систем. В настоящей статье из-за ограничения объема дано упрощенное изложение этапов построения некоторых блоков модели российского лесного рынка в целях создания представления о возможностях системной динамики в области моделирования рыночных процессов в лесном комплексе.

Блок, относящийся к описанию условий формирования запаса древесины, может быть рассмотрен как отдельная, вполне полноценная модель.

Приведенная ниже схема показывает структуру модели (рис. 1).

На запас (z) влияют прирост древесины (p) и потеря древесины (a). Прирост повышает запас в следующем периоде (позитивная обратная связь: запас – прирост – запас), потеря древесины понижает его (негативная обратная связь). Прирост зависит от принятого в данном случае постоянным процента прироста и запаса. Потеря древесины складывается из рубки и потери запаса (его отмирающей части). Рубка в этой модели выступает как функция запаса и величины пользования, которая принята постоянной средней за последние годы.

В системно-динамических моделях имеется три основных типа переменных и уравнений.

Переменные уровня (Levels) являются аккумулярованными во времени показателями системы, как, например, запас древесины. Они

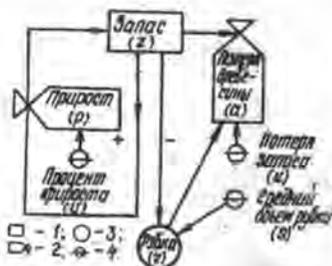


Рис. 1. Структура модели формирования запаса: 1 – уровень; 2 – темп потока; 3, 4 – вспомогательные и экзогенные переменные

описывают определенное состояние модели (уровень) и могут оставаться постоянными величинами, если все потоки в системе находятся в спокойном состоянии. Если прирост и потеря древесины снижаются до нуля (или до одинакового уровня), то запас древесины остается неизменным.

Потоки в модели отображены через показатели потоков (уравнения темпов – Rates). В нашем примере это прирост и потеря древесины, зависящие в конечном итоге от ее запаса.

Вспомогательные величины (Auxiliaries) в противоположность переменным уровня и величинам потоков выделены как независимые понятия, поскольку имеют самостоятельное значение. Вспомогательной переменной в нашем примере является рубка, которая получается в результате умножения ее среднего объема на изменение запаса.

Кроме этих основных переменных в нашей простой модели встречаются константы и стартовые показатели (начальные условия). Имитационная модель начинает функционировать с помощью стартовых показателей, запускающих модель в действие. Они необходимы для определения уровня (например уровня древесного запаса в начале моделирования), которые с течением времени изменяются под воздействием величин потоков. Константы остаются неизменными в общем промежутке времени, выбранном для моделирования (например процент прироста и потеря запаса). Нашу модель выразим следующими уравнениями:

$$z_k = z_j + dt (p_{jk} - a_{jk}); \quad (1.L)$$

$$p_{kl} = z_k v; \quad (1.R)$$

$$a_{kl} = r_k / (1 - u); \quad (2.R)$$

$$z_k = (z_0 / z_0) s. \quad (1.A)$$

Она может быть реализована на ЭВМ с помощью специальных программных пакетов (например Professional Dynamo Plus и др.)

Значение уровня z для запаса в соответствующий момент времени k определяют сложением запаса предшествующего периода j (в первом периоде – стартовый показатель) и интервала решения (dt), умноженного на разность прироста и потери древесины между моментами времени j и k . Уравнение уровня всегда должно быть обозначено буквой L (Level). Буква R означает уравнение темпа (Rate). Прирост древесины получают умножением запаса на процент прироста. Последний сформулирован как константа.

Другое уравнение темпа отражает потерю древесины, которую находят из объема рубки и процента потери запаса, определяемого как константа. Буква A указывает на вспомогательное уравнение (Auxiliary). В модели оно составлено для объема рубки, получаемого умножением изменения запаса древесины (запаса в момент времени k , деленного на начальный запас z_0) на средний объем рубки. Уравнение показывает, что объем рубки повышается (понижается) на столько же процентов, что и запас. В результате реализации такой модели должны быть получены соотношения потери, прироста и запаса древесины в

течение некоторого интересующего нас промежутка времени (например 100 лет).

Эти соотношения, которые можно выразить графически, характеризуют ситуацию, когда потеря древесины всегда ниже прироста, а запас и прирост, как объем рубки и потери древесины, постоянно растут. Основная причина такой тенденции – принятый постоянным процент прироста. Из теории продуктивности насаждений известно, что процент прироста не остается постоянным во времени, а изменяется в зависимости от многих факторов, например от среднего возраста. Если пользование меньше возможного, растет запас и средний возраст древостоя. С увеличением возраста процент прироста падает, с понижением – растет.

Приближение модели к реальности должно идти по пути включения в нее процента прироста древесины как эндогенного фактора. Хотя и в представленном выше простейшем варианте модель дает нам полезные сведения о динамике основных лесохозяйственных показателей в зависимости от изменения экзогенных вводов (процент прироста, средний объем рубки, потери запаса в результате отмирания древостоя).

Внесем в модель рыночные экономические составляющие. Связи предложение – спрос – цена не просто усложняют модель. Помимо сформулированного по-новому значения объема рубки древесины (как стороны предложения) необходимо ввести две новые переменные: цену и спрос. Приведенная на рис. 2 схема показывает взаимосвязь между предложением (P_1, P_2) и спросом (C_1, C_2) в двух различных моментах времени.

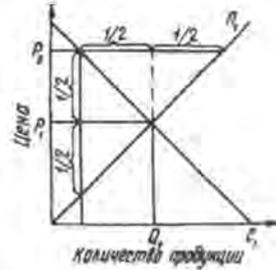
В соответствии с экономической теорией предложение древесины должно быть выражено возрастающей кривой (с ростом цены производители больше производят), а спрос на древесину – нисходящей (с возрастанием цены потребители меньше потребляют). В точке пересечения кривых находится так называемая цена равновесия. С течением времени обе кривые не остаются неизменными, а находятся в движении. Например, кривая предложения из-за изменения запаса древесины сдвигается либо вправо (при возрастании запаса), либо влево (при снижении). Кривая спроса сдвигается из-за изменения численности населения, среднего дохода и других параметров.

Состояние равновесия в модели технически невозможно определить из-за наличия трех переменных (цена, предложение, спрос) в двух



Рис. 2. Связь между предложением, спросом и ценой

Рис. 3. Перенесение количественных соотношений предложения и спроса на ценовые соотношения в случае линейной зависимости предложения и спроса от цены с коэффициентом + 1 или - 1



уравнениях, описывающих изменение предложения и спроса в зависимости от цены. Одна из трех переменных должна быть обязательно найдена. Наша модель позволяет решить эту проблему при помощи запаздывания цены. Эта цена, уже рассчитанная в предыдущем периоде, определяет потенциальное предложение и спрос в текущем периоде. Соотношение этих показателей дает новую цену продукции, характеризующую потенциальное предложение и спрос следующего периода.

Необходимо ввести в модель такой механизм, который позволял бы корректировать цену предшествующего и вычислять цену текущего периодов. Переменная, характеризующая цену, должна быть сформулирована как величина уровня так, чтобы цена текущего периода получалась на основе цены предыдущего периода и показателя изменения (темпа потока), представляющего собой соотношение потенциальных предложения и спроса.

При любой цене, отличной от цены равновесия, происходит перевес предложения или спроса. Механизм корректировки цены связан с тем, что при отсутствии равновесия точка равновесия находится точно посередине между потенциальными предложением и спросом. А количественные соотношения переносятся на соотношения цен. Такое предположение было бы математически верно, если бы обе зависимости были линейны с коэффициентом +1 или -1 (рис. 3), хотя такой случай далек от реальности. В специальной литературе об этой ситуации говорится, что при иных условиях установлены только незначительные отклонения от данного предположения [1].

Итак, основные уравнения имеют следующий вид:

$$z_k = z_j + dt (p_{jk} - a_{jk}); \tag{1.L}$$

$$p_{kl} = z_k v; \tag{1.R}$$

$$a_{kl} = r_k / (1 - u); \tag{2.R}$$

$$f_k = (z_k / z_0) s_k; \tag{1.A}$$

$$s_k = b c_k^\alpha; \tag{2.A}$$

$$r_k = 0,5 (f_k + h_k); \tag{3.A}$$

$$c_k = c_j + dt (g_{jk} c_j); \tag{2.L}$$

$$g_{kl} = ((h_k / f_k) - 1) / 2; \tag{3.R}$$

$$h_k = w_k n_k; \tag{4.A}$$

$$w_k = w_j + dt (\gamma w_j); \tag{3.L}$$

$$n_k = q c_k^\beta. \tag{5.A}$$

Уравнение (1.L) определяет формирование запаса древесины, (1.R) – прирост, (2.R) – потерю древесины, (1.A) – потенциальный объем рубки, (2.A) – кривую предложения лесного рынка, (3.A) – фактический объем рубки, (2.L) – цену древесины, (3.R) – механизм изменения цены, (4.A) – потенциальный спрос на древесину, (3.L) – показатель изменения спроса, где γ – общеэкономический показатель роста или падения валового национального продукта, (5.A) – кривую спроса лесного рынка.

В этих формулах α и β – эластичность соответственно предложения и спроса по цене, b и q – коэффициенты функций.

Кривая предложения (s_k) сформулирована как нелинейная функция, зависящая от цены древесины (c_k), а также от эластичности предложения (α). Потенциальное предложение древесины (f_k) связано еще с изменением запаса. Параметры кривой предложения (b , α) следует устанавливать на основе экономических оценок.

Кривая спроса (n_k) также сформулирована как нелинейная функция, зависящая от цены (c_k) и эластичности спроса (β). Потенциальный спрос (h_k) находится в движении, обусловленном показателем роста, который связан с параметром общеэкономического роста или спада (γ). Величины q и β установлены с помощью экономических процедур.

Фактический объем рубок рассчитывают как среднее значение между f_k и h_k .

Расчет цены начинается со стартового (начального) значения c_0 . Показатель изменения цены ($g_{k,t}$) представляет собой половину отклонения потенциального предложения (f_k) от потенциального спроса (h_k). Так как величина потенциального спроса стоит в числителе, а потенциального предложения – в знаменателе, то при перевесе спроса цена возрастает, при перевесе предложения – падает.

На основе этой модели можно с достаточной степенью достоверности установить динамическую связь цены, объемов спроса и предложения в рамках определенного промежутка времени. Кроме того, при имитации появляется также результат динамического изменения запаса древесины, связанный с развитием лесного рынка. Для исследователя рыночных процессов в лесной промышленности важны изменения во времени потенциального спроса, цены древесины на лесном рынке, запаса и прироста древостоя.

Наша модель, позволяющая имитировать эти изменения во взаимосвязи, может явиться необходимым инструментом при исследовании структуры лесного рынка, динамики и факторов, влияющих на его развитие.

В связи с ограничением объема статьи процесс формирования имитационной системно-динамической модели обрисован лишь схематично. Однако принцип ее действия может послужить основой для построения аналогичных моделей в области экономики лесной промышленности и лесного хозяйства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Макконнелл Кэмпбелл Р., Брю Стенли Л. Экономикс: Принципы, проблемы и политика. - В 2-х т. / Пер. с англ. - М.: Республика, 1993. - 400 с. [2]. Форрестер Дж. Основы кибернетики предприятия (индустриальная динамика) / Пер. с англ. - М.: Прогресс, 1971. - 340 с. [3]. Эртли-Каякоб П. Экономическая кибернетика на практике / Сокр. пер. с нем. - М.: Экономика, 1983. - 160 с.

Поступила 20 октября 1995 г.

УДК 674:658.8

М. Т. БЕЦЬ

Украинский государственный лесотехнический университет

Бець Марьяна Тибериевна родилась в 1959 г., окончила в 1982 г. Львовский лесотехнический институт, ассистент кафедры маркетинга и конъюнктуры рынка Украинского государственного лесотехнического университета. Научные интересы – технико-экономический анализ хозяйственной деятельности предприятий.



**АНАЛИЗ РЕНТАБЕЛЬНОСТИ
МЕБЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА
(на примере мебельной фабрики «Карпаты»)**

Предложена методика определения удельного влияния на рентабельность ее составляющих. Она позволяет быстро выполнить расчеты и принять оперативные меры к уменьшению тех показателей, которые в наибольшей степени сдерживают рост рентабельности.

The procedure of determining the specific influence of the profitability components on the profitability itself is offered. It allows to make quick calculations and take operative measures for reducing those indices, that fail to promote the profitability growth to the greatest extent.

Главным показателем финансовой деятельности предприятия в условиях рыночной экономики является балансовая прибыль. Для мебельных предприятий определяют также общую рентабельность или (и) рентабельность продукции.

Для всестороннего анализа общей рентабельности нами изучены следующие факторы: прибыль от реализации продукции как конечный результат основной деятельности предприятия, остатки нереализованной продукции, реализация иных материалов, внереализационные

прибыли и убытки. Выделены наиболее важные виды затрат на производство: материальные, на заработную плату, отчисления на социальные нужды.

Исследуется и влияние численности работающих, средней заработной платы одного работающего, роста цен на продукцию. Стоимостные показатели даны в украинских купонах.

Входные данные для анализа за период 1990-1994 гг. приведены в табл. 1. Расчеты выполнены по разработанной программе за каждые два смежных года деятельности предприятия: 1990/91, 1991/92, 1992/93 и 1993/94 гг. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

В графах «Влияние на рентабельность» приведены значения тринадцати факторов, которые положительно или отрицательно влияют как на общую рентабельность, так и на рентабельность продукции.

Общая рентабельность мебельной фабрики «Карпаты» в 1990-1994 гг. постоянно увеличивалась и составила: в 1990 г. – 41,99, в 1991 г. – 95,73, в 1992 г. – 107,8, в 1993 г. – 141,9, в 1994 г. – 207,3 %. Соответственно прирост общей рентабельности составил: в 1991 г. по сравнению с 1990 г. – 53,19 %, 1992/1991 гг. – 11,99 %, 1993/1992 гг. – 34 %, а в 1994 г. по сравнению с 1993 г. – 63,3 % (табл. 2).

Наиболее высокий прирост общей рентабельности (рис. 1) был достигнут в начале (1991 г.) и конце (1994 г.) анализируемого периода. Рост общей рентабельности в 1991 г. обусловлен низкой стоимостью основных фондов и нормируемых оборотных средств – 5,93 % и резким повышением цен на товарную продукцию (влияние этого показателя наиболее значительное за анализируемый период и составляет 47,98 %); самый значительный рост общей рентабельности (65 %) в 1994 г. достигнут за счет повышения цен на товарную продукцию и отставания роста средств на оплату труда. Влияние основных фондов и нормируемых оборотных средств на рентабельность в 1994 г. составило 9,4 против 12,5 % в 1993 г., т. е. уменьшилось почти на 1/3.

Из рис. 1 видим, что рентабельность продукции имеет такую же, как общая, тенденцию ежегодного роста с несколько меньшей интенсивностью, но только с 1990 г., по 1993 г. включительно (от 128 до 162 %). За три года она возросла всего на 34 %, а за один последний 1994 г. стремительно уменьшилась на 46 % и была самой низкой (116 %). Рост рентабельности продукции объясняется прежде всего снижением себестоимости товарной продукции от 34,47 до 30,70 %; влияние прибыли от реализации в 1993 г. уменьшилось всего на 0,1 % по сравнению с предыдущим 1992 г.

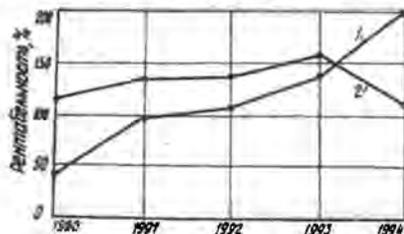


Рис. 1. Изменение общей рентабельности (1) и рентабельности продукции (2) по годам

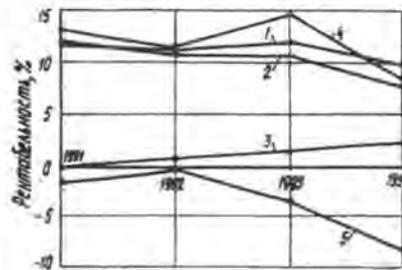
Таблица 1

Показатели	Единица измерения	Значения показателей по годам					Формы отчетности
		1990	1991	1992	1993	1994	
Объем продукции:							
в оптовых (сравнительных) ценах	млн куп.	108,576	87,576	70,287	78,691	51,61	№ 1 - 11
в действующих ценах	»	23,369	47,899	571,052	26259,5	140349	»
Прибыль по балансу	»	3,838	10,381	148,282	7078,0	30515	№ 22
Среднегодовая стоимость:							
основных производственных фондов и нормируемых оборотных средств	»	9,421	11,324	144,972	5168,0	15876	»
основных производственных фондов	»	6,271	5,907	76,182	731,0	3586	»
основных промышленно-производственных фондов	»	5,989	5,421	68,790	550,3	2431	»
Среднегодовая численность работающих	чел.	1754	1540	1297	1168	1041	№ 1 - 11
Себестоимость товарной продукции:	млн куп.	19,555	36,626	423,471	17923	113155	№ 5 - С
материальные затраты	»	14,341	23,568	255,755	14847	81223	»
затраты на оплату труда	»	4,661	8,333	83,342	1288	10675	»
отчисления на социальные нужды	»	0,288	2,077	35,847	1088	7989	»
Затраты на производство реализованной продукции	»	20,041	33,315	388,429	14794	107431	№ 2 по ОКУД
Выручка от реализации продукции (без НДС и акциза)	»	24,067	43,856	527,432	21060	131175	»
Результаты от реализации продукции	»	4,026	10,541	139,003	6266	23744	»
Остатки готовой продукции:							
на начало года	»	3,393	2,923	5,771	15,0	2175	Баланс
на конец года	»	2,923	5,771	15,0	2175	10003	»

Таблица 2

Показатели	Отклонение по сравнению с предыдущим годом				Влияние на рентабельность, %			
	1991	1992	1993	1994	1991	1992	1993	1994
Рост рентабельности, %	53,78	11,99	34,00	65,36	-	-	-	-
Прибыль, млн куп. :								
балансовая	6,543	137,90	6929,7	23437	12,02	11,61	12,16	9,436
от реализации продукции	6,515	148,46	6106,9	17478	12,04	10,83	10,75	7,162
иная	0,028	9,44	802,7	5959	-0,015	0,78	1,41	2,276
от выпуска товарной продукции	2,499	136,31	8188,9	18857	13,51	11,49	14,38	7,925
Остатки нереализованной продукции	2,848	9,23	2160	7828	-1,47	-0,66	-3,63	-7,763
Цены на товарную продукцию, %	255,09	1481,8	4107,2	814,82	47,98	44,18	45,07	44,91
Себестоимость товарной продукции, млн куп.:	17,071	386,8	17499	95232	-34,47	-32,69	-30,10	-36,99
Материальные затраты	9,227	232,2	14591	66376	-19,86	-19,64	-25,62	-26,08
Средства на оплату труда	3,672	75,01	1204,6	9387	-7,56	-6,36	-2,10	-3,586
Отчисления на социальные нужды	1,798	27,51	1052,1	6901	-3,041	-2,418	-1,844	-2,654
Иные затраты в себестоимости продукции	2,383	52,13	651,47	12568	-4,012	-4,267	-1,136	-4,672
Численность работающих, чел.	-214	-243	-129	-127	1,778	0,718	0,131	0,286
Среднегодовая зарплата, млн куп.	0,0028	0,0588	7,0385	9,1519	-9,340	-7,076	-2,233	-3,681
Основные промышленно-производ- ственные фонды и нормируемые оборотные средства, млн куп.:	4,039	133,65	5023,2	10708	-5,091	-11,52	-12,41	-8,658
основные фонды	0,568	63,369	481,5	1880	-0,065	-5,171	-1,082	-1,505
оборотные средства	2,471	70,279	4541,7	8827	-4,026	-6,387	-11,32	-7,153

Рис. 2. Влияние на рентабельность прибыли: 1 – балансовой; 2 – от реализации продукции; 3 – иных видов; 4 – от выпуска товарной продукции; 5 – от реализации остатков продукции



В 1994 г. влияние себестоимости товарной продукции было самым значительным (37 %) и по сравнению с предыдущим годом выросло почти на 1/5; влияние прибыли от реализации уменьшилось почти на 1/3. Вот почему рентабельность продукции за 1994 г. уменьшилась до самого низкого за анализируемый период уровня.

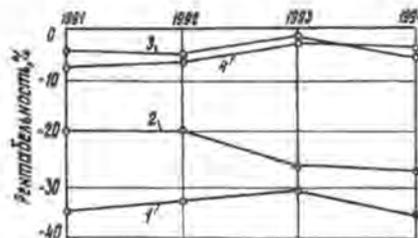
При устойчивом росте общей рентабельности изменялась только его интенсивность. Большинство видов прибыли, которые являются составными балансовой, из года в год изменяют свою направленность (рис. 2): степень влияния на рентабельность увеличивается в нечетные годы (1991 и 1993) и уменьшается в четные (1992 и 1994). При этом влияние балансовой прибыли в 1991 и 1993 гг. одинаково (12,16 %). Вообще оно изменяется незначительно и только в 1994 г. снизилось почти на 1/5.

Аналогично на общую рентабельность влияет прибыль от товарной продукции и от реализации ее остатков. Устойчиво влияние только прибылей от реализации основных фондов, нематериальных активов и материальных ценностей, а также аренды и внереализационных доходов. Это влияние за анализируемый период возросло с 0,015 до 2,280 %, тогда как влияние прибыли от реализации уменьшилось в 1,7 раза.

Изменение рентабельности от себестоимости товарной продукции (рис. 3) аналогично характеру изменений рентабельности продукции. При этом влияние себестоимости на общую рентабельность почти не изменилось. Лишь за последний 1994 г. оно составило 36,99 %, увеличившись по сравнению с предыдущим 1993 г. (30,70 %) в 1,2 раза.

Влияние материальных затрат на общую рентабельность только в 1992 г. увеличилось более чем на 20 % и продолжало возрастать ежегодно на 20...25 %. Возникает закономерный вопрос: почему

Рис. 3. Влияние на рентабельность себестоимости товарной продукции (1); материальных затрат (2); иных видов затрат (3) и средств на оплату труда (4)



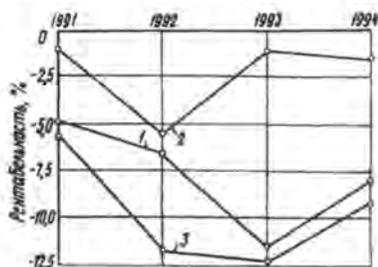


Рис. 4. Влияние на общую рентабельность стоимости основных промышленно-производственных фондов (1); нормируемых оборотных средств (2) и совокупности этих показателей (3)

при таком галопирующем росте цен на материалы (древесностружечные плиты, лаки, мягкие детали мебели) влияние себестоимости товарной продукции за анализируемый период почти не изменилось. Как видно из рис. 3, частично такое положение объясняется тем, что при значительном ежегодном возрастании цен на материалы (если в 1990 г. удельное влияние материалов составляло 19,86 % в себестоимости продукции, то в 1994 г. – 26,08 %), руководству фабрики пришлось (и удалось) уменьшить средства на оплату труда и отчисления на социальные нужды. Эти меры связаны также с уменьшением влияния иных затрат и отчислений в себестоимости продукции на 10...15 % (при условии, что влияние балансовой прибыли в 1994 г. по сравнению с 1993 г. уменьшилось более чем на 1/5). Следовательно, интенсивный рост общей рентабельности в 1994 г. стал возможен в результате занижения среднегодовой стоимости промышленно-производственных фондов, нормируемых оборотных средств, а также из-за медленных темпов индексации (рис. 4).

Особенно пристально следует присмотреться к существенным изменениям рентабельности за последний год анализируемого периода: при чрезмерном всплеске общей рентабельности (на 60 %) произошел обвал рентабельности продукции (на 46 %). В чем дело?

Если снижение рентабельности продукции объяснять исходя из хорошо известной расчетной формулы (отношение прибыли к себестоимости), то ответ довольно прост: влияние прибыли от реализации, как положительного фактора, за год уменьшилось на 1/3; себестоимости товарной продукции, как отрицательного фактора, увеличилось почти на 20 %. Однако если проанализировать все прибыли (убытки), то на первый план выходят убытки за счет остатков нереализованной продукции, поскольку влияние этого отрицательного фактора в 1994 г. снизилось более чем в 5 раз по сравнению с началом 90-х гг.

В качестве положительных факторов в повышении рентабельности особо следует указать уменьшение иных затрат в себестоимости продукции, а также средств на оплату труда, прежде всего за счет сокращения среднегодовой численности работающих от 1754 чел. в 1990 г. до 1041 чел. в 1994 г.

Таким образом, предложенная методика позволяет быстро выполнить расчеты и принять срочные меры по управлению рентабельностью.

Поступила 25 сентября 1995 г.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ И ОБМЕН ОПЫТОМ

УДК 630*283.1

ЧЖАН ЮЙСИН, А.Г. МОШКАЛЕВ

С.-Петербургская лесотехническая академия

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ УРОЖАЙНОСТИ
ЧЕРНИКИ В ЛИСИНСКОМ И ОХТЕНСКОМ ЛЕСХОЗАХ
ЛЕНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ**

Приведены результаты исследований урожайности ягод черники, определяющие ее факторы. Предложены многофакторные математические модели для оценки урожайности.

The results of investigations into bilberries productivity, the factors determining it have been given. The multiple-factor mathematical models for productivity estimation have been offered.

Ресурсы дикорастущих ягод, в том числе черники, имеют большое хозяйственное значение. Для их определения нами в древостоях II ... VII классов возраста и полнотой 0,3 ... 1,0 заложены 53 пробные площади: 26 в ельниках черничных свежих (ЕЧС) и 27 в ельниках черничных влажных (ЕЧВ). На каждой пробе по трем параллельным линиям через равное расстояние закладывали по 21 учетной площадке размером 1×1, 1×2, 1×3, 2×2, 2×3, 3×3 м – всего 3488 площадок. (Впоследствии обосновывали оптимальный размер площадки). На 1488 площадках измеряли с помощью люксметра относительную освещенность.

Для составления таксационной характеристики древостоев использовали принятые в таксации методы. Проективное покрытие черникой и другими растениями устанавливали на всех площадках при помощи метровой сетки, разделенной на 100 квадратов размером 10×10 см. Размещение черники под кронами деревьев, подростка, подлеска устанавливали на лентах 50 × 10 м на 2000 площадках. Измерены

диаметр, высота, возраст черничника, число кустов, цветов и ягод на 240, масса черничника и ягод на 618 площадках.

Фитомасса черничника прямо зависит от возраста и процента проективного покрытия черничника. Уравнение связи имеет вид

$$y = -27,0385 + 35,0388 x_1 + 18,8461 x_2; r = 0,94,$$

где y – фитомасса надземной части черничника, кг/га;

x_1 – проективное покрытие, %;

x_2 – возраст черничника, лет.

Связь между процентом проективного покрытия и относительной освещенностью выражается уравнениями:

для ЕЧС

$$y = -2121 x^2 + 675,091 x - 11,2308; r = 0,79;$$

для ЕЧВ

$$y = -8289,52 x^2 + 1300,19 x - 10,493; r = 0,74,$$

где y – проективное покрытие черничника, %;

x – относительная освещенность.

Проективное покрытие зависит также от возраста черничника и полноты. Эта связь описывается уравнениями:

для ЕЧС

$$y = x/(0,2527 x^2 - 0,1312 x + 0,0399); r = 0,75;$$

для ЕЧВ

$$y = -119,082 x^2 + 136,4 x - 2,8404; r = 0,65,$$

где y – проективное покрытие, %;

x – полнота древостоев.

Урожайность ягод связана с процентом проективного покрытия черничника и полнотой древостоев. Уравнения этой зависимости имеют вид:

для ЕЧС

$$y = -55,849 + 4,8386 x_1 + 44,9931 x_2; r = 0,94;$$

для ЕЧВ

$$y = -65,3554 + 4,6529 x_1 + 62,4466 x_2; r = 0,84,$$

где y – урожайность ягод черники, кг/га;

x_1 – проективное покрытие, %;

x_2 – полнота древостоев.

Установлены также связи между биологической урожайностью ягод черники, проекттивным покрытием черничника и возрастом древостоев:

для ЕЧС

$$y = -23,5559 + 2,042 x_1 + 0,2252 x_2;$$

$$r = 0,82; r_{y,x_1} = 0,80; r_{y,x_2} = 0,23;$$

для ЕЧВ

$$y = 10,4275 + 1,5556 x_1 + 0,1579 x_2;$$

$$r = 0,80; r_{y,x_1} = 0,72; r_{y,x_2} = 0,24,$$

где y – урожайность ягод черники, кг/га;
 x_1 – проективное покрытие, %;
 x_2 – возраст древостоев, лет.

По нашим данным установлены нормативы урожая ягод черники в зависимости от полноты древостоев. Они приведены в таблице.

Урожай ягод черники в ельниках разной полноты

Тип леса	Полнота древостоя	Урожай ягод, кг/га, по категориям урожая		
		Слабый	Средний	Обильный
Ельник черничный свежий	< 0,3	30	50	100
	0,3...0,4	50	70	120
	0,5...0,6	100	170	220
	0,7...0,8	50	120	170
	> 0,9	30	60	110
Ельник черничный влажный	< 0,3	40	60	100
	0,3...0,4	70	90	140
	0,5...0,6	120	180	230
	0,7...0,8	80	140	190
	> 0,9	40	80	130

Хозяйственный урожай ягод черники, доступный для промышленного отбора, зависит не только от биологической урожайности ягод, но и от ряда других факторов (наличие дорог, удаленность от поселков и др.) и составляет примерно 50...60 % от общей биологической урожайности.

ИСТОРИЯ НАУКИ

УДК 630* 902

**К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
МАКСИМА ЛАВРОВИЧА ДВОРЕЦКОГО**

27 января 1998 г. исполнилось 100 лет со дня рождения заслуженного деятеля науки и техники Марийской АССР, доктора сельскохозяйственных наук, профессора кафедры лесной таксации и лесоустройства Марийского политехнического института (ныне Марийского государственного технического университета) Максима Лавровича Дворецкого, имя которого по праву принадлежит к плеяде известных деятелей отечественной лесной науки. В 1921 г. он поступил в Казанский университет на лесной факультет, который в 1922 г. был влит в Казанский институт сельского хозяйства и лесоводства (КазИСХиЛ). М. Л. Дворецкий окончил институт в 1925 г., его дипломная работа была опубликована в трудах института в 1926 г.

В том же году М. Л. Дворецкий был зачислен аспирантом по лесной таксации при КазИСХиЛ. Согласно протоколу № 229 заседания Комиссии по подготовке научных работников при коллегии Наркомпроса от 14 ноября 1929 г. он был признан окончившим аспирантуру с правом преподавания в вузах и ведения научно-исследовательской работы в научных учреждениях», а в октябре 1934 г. Квалификационная комиссия Наркомлеса СССР присвоила М. Л. Дворецкому ученое звание доцента по курсу лесной таксации.

До 1932 г. Максим Лаврович работал ассистентом, а затем доцентом на кафедре лесной таксации КазИСХиЛа, в 1932–1934 гг. трудился на производстве в Татарском лесохозяйственном тресте. В 1934–1938 гг. и 1940–1942 гг. М. Л. Дворецкий – доцент кафедры лесной таксации и лесоустройства Поволжского лесотехнического института, в 1938–1940 гг. – старший научный сотрудник Татарской ЛОС ВНИИЛМ.

Война прервала научную работу М. Л. Дворецкого. В 1942 г. он был призван в армию, воевал командиром минометного расчета на I Украинском фронте. За проявленную храбрость награжден орденом Красной Звезды, медалями «За отвагу», «За победу над Германией в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.». Всю войну Максим Лаврович находился на передовой, был тяжело ранен, контужен, вернулся с фронта инвалидом войны II группы. Стремление к жизни и науке помогли победить тяжелые недуги.

Начиная с января 1946 г. доцент ПЛТИ М. Л. Дворецкий вплотную занялся научной и педагогической работой. В 1947 г. он защитил кандидатскую, а в 1961 г. – докторскую диссертацию. Многолетние исследования прироста древесного ствола являются ценным вкладом в теорию лесной таксации. М. Л. Дворецкий – автор более 120 научных работ, в том числе шести книг, среди которых монографии, учебные пособия «Текущий прирост древесного ствола и древостоя», «Практическое пособие по вариационной статистике» и др.

Человек высокой эрудиции и культуры, хорошо владевший английским, немецким, латинским языками, Максим Лаврович всегда был в курсе зарубежных новинок в области лесного хозяйства, постоянно применял свои зна-

ния на практике. В интенсивном и всестороннем развитии науки и культуры, в приобщении к ним студентов и аспирантов М. Л. Дворецкий видел свой гражданский долг как ученого и педагога.

«Наш Учитель», «Наш Профессор» – так уважительно, с любовью и гордостью называли его студенты разных поколений, и в этих словах звучала глубокая благодарность человеку, открывшему им путь в увлекательный мир науки о лесе. Многие десятилетия жизни ученого лесовода М. Л. Дворецкого прошли в напряженном творческом научном и общественном труде. На его счету 8 удостоверений о приоритете научных работ в области лесной таксации и лесоустройства (среди них «трость таксатора», высотомер и др.). Долгие годы профессор являлся членом секции Научно-технического совета Комитета лесного хозяйства СССР, экспертной комиссии ВАК СССР, членом редколлегии «Лесного журнала» и ученых советов по защите кандидатских и докторских диссертаций.

Ветеран войны и труда за заслуги в области науки и подготовки специалистов лесного хозяйства М. Л. Дворецкий награжден орденом «Знак Почета», медалью «За доблестный труд», грамотами, благодарностями.

До последних дней своей жизни проф. М. Л. Дворецкий был неутомимым исследователем и наставником многих поколений лесоводов, таксаторов, лесостроителей, трудился на благо лесохозяйственного факультета, который еще в годы юности стал для него стартовой площадкой в мир любимой науки о российском лесе. Умер Максим Лаврович 22 марта 1984 г.

Мы, его ученики, благодарны своему учителю за знания в области лесной таксации, привитые нам любовь к научному поиску, творческое отношение к работе.

**Г. С. Ощепков, П. А. Соколов,
П. М. Верхунов, В. М. Грачев,
А. В. Попова, В. Л. Черных**

Марийский государственный
технический университет

КОНФЕРЕНЦИИ И СОВЕЩАНИЯ

УДК 630*6:061.3

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ В АРХАНГЕЛЬСКЕ

29 октября 1997 г. в Архангельском доме пропаганды памятников истории и культуры состоялась научно-практическая конференция, посвященная 85-летию XII Всероссийского съезда лесовладельцев и лесохозяев с участием лесозаводчиков и лесопромышленников, проходившего в Архангельске 15–25 июля 1912 г. Эта дата совпала со 130-летием со дня рождения председателя этого съезда М. М. Орлова. Конференция была организована Архангельским управлением лесами и Архангельским областным фондом «Музей леса».

В работе конференции приняли участие специалисты Архангельского управления лесами, работники лесной промышленности, ученые, ветераны лесного дела, представители общественных организаций и средств массовой информации. Особо были приглашены из С.-Петербурга М. В. Калинин – внук М. М. Орлова и правнук, полный тезка своего знаменитого прадеда М. М. Орлов, другие потомки участников исторического лесного форума.

Конференцию открыл начальник Архангельского управления лесами М. М. Кудряшов. Он подчеркнул, что исторический опыт развития северного края в полной мере подтвердил правильность всех постановлений съезда, а в последние годы реформ и кризисных явлений они приобрели особую актуальность. Внимательно и заинтересованно участники конференции заслушали доклады: «XII лесной съезд и его значение для северного лесного хозяйства» (О. А. Неволин), «Научное наследие М. М. Орлова» (Г. А. Чибисов), «М. М. Орлов – ученый, гражданин, патриот» (М. В. Калинин, М. М. Орлов), «Лесное хозяйство и лесная промышленность» (А. А. Калинин, А. И. Орлов). После обмена мнениями была единодушно принята резолюция, в одном из пунктов которой отмечено, что за прошедший период выполнены предназначения съезда по развитию специального лесного образования, науки, лесоустройства, становлению целлюлозно-бумажного производства, развитию подсочки леса, введению комплексной системы рубок, что дало мощный импульс в социальном развитии северного края.

Конференция рекомендовала департаменту лесопромышленного комплекса администрации области, управлению лесами, Союзу лесопромышленников Архангельской области, обкому профсоюза лесных отраслей возродить традицию проведения совместных съездов работников лесного хозяйства и лесной промышленности.

Образцом творческого единения лесоводов и лесопромышленников является для нас XII лесной съезд, ставший отправным рубежом, от которого на Европейском Севере началось развитие на научной основе практически всех отраслей лесного дела. Полностью сбылось горячее пожелание первого лесного форума на Севере, высказанное М. М. Орловым в заключительной речи, о том, «чтобы Северный край развивался во всех отношениях, а его столица Архангельск, отмеченный гением Петра и гением Ломоносова, ширился, украшался и процветал!»

Опубликованные материалы XII лесного съезда (протоколы, доклады, информации об экскурсиях и др.) и поныне вызывают живой интерес у лесных специалистов, поражая глубиной и разносторонностью затронутых сложных проблем северного лесного хозяйства. Они свидетельствуют о патриотизме, большой и полезной работе наших предшественников, оставивших о себе добрую память и снискавших глубокое уважение потомков. И во всем этом мы видим огромную заслугу М. М. Орлова.

Знаменательно, что конференция проходила в том же помещении, где в 1912 г. заседали 225 членов исторического лесного съезда, прибывших со всех концов России.

Сведения о М. М. Орлове и XII лесном съезде опубликованы в «Лесном журнале» № 1 и 6 за 1992 г.

О. А. Неволин
Архангельский государственный
технический университет

УДК 061.3

ВСЕРОССИЙСКИЙ КОНКУРС «ПОДРОСТ»

В Москве 24–29 марта 1997 г. прошла итоговая конференция Всероссийского конкурса учащихся «За сохранение и бережное отношение к лесным богатствам России» (Всероссийский конкурс «Подрост»).

Учредителями конкурса были Федеральная служба лесного хозяйства (главный организатор и спонсор), Федеральный экологический фонд Российской Федерации, Госкомитет по охране окружающей среды Российской Федерации и Министерство образования Российской Федерации, организаторами – представители федерального и территориальных оргкомитетов.

Конкурс проводился в два тура: первый в сентябре 1996 г. – январе 1997 г., на котором победителей определяли жюри территориальных оргкомитетов на базе органов управления лесного хозяйства субъектов Российской Федерации совместно с органами управления образованием и природоохранными органами; второй в декабре 1996 г. – марте 1997 г., на котором победителей устанавливало жюри федерального оргкомитета на базе Рослесхоза и Центральной станции юных натуралистов и опытников сельского хозяйства (ЦСЮН).

В конкурсе участвовали детские и юношеские коллективы эколого-биологических объединений, центров, школьных лесничеств, станций юных натуралистов, а также их руководители и педагоги, выполняющие природоохранную и учебно-исследовательскую работу на территории лесного фонда России по направлениям:

практические мероприятия, проводимые совместно с лесохозяйственными и другими природоохранными организациями и учреждениями по выращиванию, охране, защите леса, использованию лесных ресурсов;

учебно-исследовательская работа в области лесоводства, лесной экологии, экологического мониторинга состояния лесных насаждений и окружающей их природной среды;

создание учебных экологических троп в лесных массивах;

организация экспозиций, выставок работ учащихся, развитие музейного дела по тематике конкурса;

распространение знаний о лесе и окружающей природной среде, в том числе публикация материалов о природе леса, его охране, защите, лесовосстановлении, лесопользовании и т. п.;

участие в конкурсах, научно-практических конференциях, слетах и т. п. за период с 1991 г.;

развитие форм и методов массовой работы по эколого-лесоводственному просвещению школьников (организация и деятельность школьных лесничеств, проведение экологических викторин, учебных игр, создание видеофильмов по тематике конкурса).

В работе итоговой конференции приняли участие около 160 представителей 53 регионов РФ, в основном учащиеся 6–11-го классов общеобразовательных школ, гимназий, лицеев, лесхоз-техникумов.

Всего на второй тур конкурса поступило 226 работ и 36 видеоматериалов. Однако значительная часть заявителей не смогла приехать на конференцию по финансовым причинам и в защите работ не участвовала.

Итоги конкурса подводились на конференции по четырем секциям: 1 – исследование лесных экосистем; 2 – охрана и восстановление лесных экосистем; 3 – эколого-просветительская деятельность; 4 – аудиовизуальные средства экологического образования.

Победители конкурса были награждены дипломами, грамотами, ценными подарками.

Конкурс выявил большие потенциальные возможности экологического, лесоводственного образования и воспитания молодежи; показал, что среди учащихся во всех уголках России идет активная, творческая, созидательная работа по изучению природы родного края, лесных богатств, их охране и защите. Созданы прекрасные школы по экологическому и лесоводственному просвещению учащихся, возглавляемые настоящими энтузиастами, специалистами высокого профессионального уровня и внимательными педагогами. Активная природоохранная и лесовосстановительная работа проводится в школьных лесничествах. В то же время многие исследовательские и проектные работы имели слабую методическую базу, низкий уровень математической обработки данных.

Программой конкурса были предусмотрены также лекционно-методические занятия с участниками. Их провели ведущие специалисты лесной науки и практики: А. Н. Тюрюканов (РАЕН), И. И. Дроздов, В. А. Липаткин, И. И. Степаненко и др. (МГУ леса), А. В. Пчелкин (Институт экологии и глобального климата Роскомгидромета, РАЕН), А. С. Нестеркин (Московское управление лесами Рослесхоза).

В работе конференции приняли участие представители руководства Федеральной службы лесного хозяйства Российской Федерации (Б. Д. Отставнов, Д. М. Гиряев), Министерства общего и профессионального образования Российской Федерации (В. А. Березина), Московского управления лесами (Н. Г. Андреев), Государственного комитета по охране окружающей среды Российской Федерации (А. В. Комаров), представители общественных экологических организаций «Зеленый крест», «Экосистема».

Интересной была культурная программа конференции. В нее входили экскурсии по Москве, знакомство с опытом работы Лесной опытной дачи Московской (Петровской) сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева, осмотр постоянных пробных площадей в различных типах лесных насаждений, беседа-лекция проф. Н. Г. Васильева, посещение памятников выдающимся лесоводам – основателям Лесной опытной дачи М. К. Турскому и Н. С. Нестеро-

ву. В свободное время совместно со специалистами ЦСЮН ребята провели спектакль-игру по теме Красной Книги.

Проведенный конкурс показал, что в нашей стране не прекратилась работа по воспитанию и экологическому образованию молодежи. В России имеется мощное, единое экологическое движение, направленное на сохранение и умножение природных, в том числе лесных богатств. У наших лесоводов есть достойная молодая смена, которая сможет продолжить их благородное дело.

И. И. Степаненко

Московский государственный
университет леса

УДК 061.3:630*81

ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ И ПРИКЛАДНОЕ ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ НА МЕЖДУНАРОДНЫХ ФОРУМАХ

На пороге XXI в. во всем мире наблюдается заметная активность сообществ лесных специалистов, обеспокоенных судьбой лесной науки, тенденциями развития деревоперерабатывающей промышленности. Это нашло отражение на двух последовательно проведенных форумах.

С 1 по 2 июля 1997 г. в Ванкувере (Канада) впервые состоялось общее собрание Международной академии наук о древесине (ИАВС) и конференция «Наука и промышленность: взгляд в будущее». На общем собрании ИАВС было принято решение о создании группы координаторов по всем регионам мира. Включение в их число председателя Регионального координационного совета по древесиноведению (РКСД) подтвердило статус Совета как региональной организации ИАВС. В конференции приняло участие 75 членов академии и представителей делового мира. На четырех заседаниях, посвященных отдельным направлениям, с ключевыми докладами «Потенциал к 2025 году» выступили крупнейшие ученые: по биотехнологии – проф. К. Кирк (США), по целлюлозе и бумаге – проф. Г. Геллершted (Швеция), по конструкционным материалам и их поведению – проф. У. Хирашита (Япония), по вторичным продуктам – проф. Д. Ноак (Германия).

Автор этих строк выступил с докладом «Направления и перспективы исследований фундаментальных свойств древесины в России», в котором рассказал о традициях отечественной древесиноведческой науки, имеющихся научных разработках, деятельности РКСД при Московском государственном университете леса (МГУЛ), вышедших в свет трудах II Международного симпозиума РКСД «Строение, свойства и качество древесины-96» и других вопросах.

С 7 по 12 июля 1997 г. в Вашингтонском университете (г. Пулмен, США) проходила конференция 5-го отделения Международного союза лесных исследовательских организаций (ИЮФРО) на тему «Лесные продукты в условиях устойчивого лесного хозяйства». Конференция собрала 222 участника более чем из 50 стран. В 211 докладах и 48 постерах на пленарных заседаниях и секциях были освещены общие программные вопросы и отдельные проблемы по тематике фундаментального и прикладного древесиноведения: качество древесины, формирование древесины, естественная изменчивость качества древесины, биологическое улучшение свойств древесины, потребительские требова-

ния к свойствам древесины, конструкционные лесоматериалы, неразрушающая оценка свойств древесины и лесоматериалов, защита древесины, долговечность древесины, деревообработка, сушка древесины, клеи и склеивание древесины, лесопиление и оборудование, систематика продукции, обработка поверхности и отделка древесины, промышленная инженерия и операции, композитные древесные материалы и модифицированная древесина, лигноцеллюлозные композиты, вторичная переработка и ее продукты, комбинации древесины с другими материалами, свойства и использование древесины тропических пород, использование лесных продуктов с осушенных площадей, энергия и химические продукты из лесной биомассы, основы карбонизации древесины, использование бамбука и других видов растений, анализ годичных слоев дерева, маркетинг лесных продуктов, недревесные лесные продукты, медицинские и ароматические растения, устойчивое лесное хозяйство.

Автор этих строк сделал доклад на тему «Деформации и напряжения: ключевая проблема эффективной сушки», а Н. В. Скуратов выступил с докладом «Улучшенные режимы сушки древесины». Кроме того, от России было заявлено 9 докладов и постеров, тезисы которых опубликованы в сборнике материалов конференции.

На заключительном пленарном заседании была принята резолюция, в которой определена основная задача 5-го отделения ИЮФРО: «Помогать в обеспечении знаний природы ресурсов, осуществлении эффективных производственных процессов и лучшем использовании лесных продуктов населением планеты для того, чтобы поддержать и расширить леса мира».

С 10 по 12 сентября 1997 г. состоялась очередная сессия РКСД в С.-Петербургской лесотехнической академии. В заседаниях приняли участие 50 представителей учебных и исследовательских организаций, в том числе 21 член Совета (Россия – 17, Украина – 2, Латвия – 2). Письменные сообщения поступили от 7 членов Совета из России, Белоруссии и Украины. С докладами и сообщениями выступили 27 участников из Братска, Брянска, Воронежа, Екатеринбурга, Йошкар-Олы, Львова, Москвы, Новосибирска, Петрозаводска, С.-Петербурга.

Сделанные сообщения свидетельствуют, что ученые стран, представленных в РКСД, несмотря на финансовые затруднения, проводят исследования по актуальным направлениям древесиноведческой тематики, соответствующим программным декларациям крупнейших международных форумов.

По общему признанию участников сессии широкое представительство разных городов России и других стран явилось следствием успеха II Международного симпозиума РКСД в МГУЛ в 1996 г. Следующий III Международный симпозиум «Строение, свойства и качество древесины» намечено провести во Львове в октябре 1998 г. на базе Украинского государственного лесотехнического университета.

Б. Н. Уголев
Региональный координационный
совет по древесиноведению

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

УДК 631.4 (049.3)

В. И. КАШИН

Архангельский центр Русского географического общества

ПОЧВЫ СЕВЕРА КАК ОБЪЕКТ ИЗУЧЕНИЯ

В 1996 г. вышел в свет сборник статей, посвященных изучению почв на Европейском Севере России*. Он издан по инициативе архангельских организаций Общества почвоведов России, Русского географического общества и при поддержке Архангельского института леса и лесохимии, Института экологических проблем Севера УрО РАН, Внебюджетного экологического фонда Архангельской области.

Появление книги связано с юбилеями основоположников науки о почве: 150-летием со дня рождения В. В. Докучаева (1846–1903) и 135-летием со дня рождения Н. М. Сибирцева (1860–1900). Последний является уроженцем Архангельска, где периодически, один раз в пять лет, проводятся посвященные ему научные сессии, получившие общероссийское признание почвоведов и специалистов смежных наук. Тематика таких научных собраний является мемориальной и регионально-северной. Статьи участников Пятых Сибирцевских чтений, прошедших в марте 1995 г., составили основу книги.

Сборник открывается статьей «От геологии к почвоведению и экологическому миропониманию» (авторы: Л. А. Варфоломеев, Общество почвоведов РАН и Ф. Н. Юдахин, Институт экологических проблем Севера УрО РАН). Историческая канва науки о почве такова, что, зародившись из геологии (В. В. Докучаев и Н. М. Сибирцев были геологами), она превратилась в самостоятельную отрасль естествознания и логикой исследований внесла в него идею единства между косной и живой природой, стала одной из основ современного понимания взаимосвязи между человеком, обществом и окружающей природной средой, а докучаевская методология была плодотворно использована в новых направлениях естествознания и природопользования. Особенно наглядно и полно идеи экологизации естествознания получили развитие в деятельности В. И. Вернадского, создателя учения о биосфере и ноосфере.

Последующие статьи сборника раскрывают теоретическое и прикладное значение наследия В. В. Докучаева и Н. М. Сибирцева. Таковы статьи Ю. Н. Зборищука (МГУ им. М. В. Ломоносова) «Идеи Н. М. Сибирцева и

* Почвенные исследования на Европейском Севере России: Сб. статей и библиографический указатель литературы (Архангельск, 1996. - 217с.; ил.).

современное почвоведение», акад. РАСХН Б. С. Маслова «Н. М. Сибирцев и агромелиорация». В статье И. И. Лебедевой, В. Д. Тонконогова и Л. Л. Шишова (Почвенный институт им. В. В. Докучаева) «Развитие идей Н. М. Сибирцева в области классификации почв» изложены принципы разрабатываемой «субстантивно-генетической» классификации, которая, в отличие от предшествующих классификаций, объединяет все естественные и измененные деятельностью человека почвы в единую систему. Статья П. А. Суханова и А. Ю. Перцовича (СевзапНИИгипрозем, С.-Петербург) «Антропогенное преобразование земель и его отражение в классификации почв» раскрывает многовариантные и последовательные превращения почв лесных земель при земледелии. Обе статьи по классификации почв кажутся незавершенными, дискуссионными, но ощущается и несомненный рационализм, ожидаемое признание и внедрение в практику диагностики почв при крупномасштабном картировании.

Ряд статей посвящен генезису почв на Севере. Так, в статье Ф. Р. Зайдельмана (МГУ им. М. В. Ломоносова) «Роль глееобразования в формировании почв гумидных ландшафтов» изложена концепция глеевого процесса, распространенного повсюду, где есть органическое вещество и в условиях переувлажнения развивается анаэробная микрофлора. Подзолистые почвы автор рассматривает как частное проявление этого процесса в проточно-влажных условиях, характерных для повышенных элементов рельефа на Севере. В статье «Теоретические и практические аспекты оценки миграции веществ в таежных ландшафтах» И. М. Яшин (ГХСА) по результатам исследований в Архангельской области акцентирует роль водорастворимых органических веществ в образовании лесных почв, влиянии их на гидрологию экосистемы и в целом на геохимический ландшафт лесной зоны. Миграции веществ в подзолистых почвах по данным исследований на Кольском полуострове посвящена статья В. П. Горяиновой и В. В. Никонова (Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НИЦ РАН). Адресную привязку к Онего-Северодвинскому междуречью имеют два сообщения В. Д. Васильевской, Е. В. Сидоровой и В. В. Иванова (МГУ им. М. В. Ломоносова) о морфологии, химизме и минералогическом составе остаточно-карбонатных почв. О динамике разложения растительных остатков в тундровых почвах на островах Шпицбергена сообщает польская исследовательница Г. Дзядовец (Университет Н. Коперника в Торунь).

С. В. Горячкин (Институт географии РАН) обращается к проблеме зональности почв на Севере, предлагая при решении ее исходить из морфологических характеристик верхних почвенных горизонтов, наиболее полно отражающих связь почв с растениями и животными. Этот же автор совместно со своими коллегами по институту В. Г. Бостромом, С. Н. Жариковым и почвоведом Архангельского института леса и лесохимии А. Л. Паршевниковым в другой статье знакомят с принципами и методами составления почвенной карты Архангельской области (масштаб 1 : 500 000). Карта является ценным обещающим документом для решения экономических задач региона, так как будет отражать потенциальную продуктивность конкретных почв при альтернативном их землепользовании в лесном (лесопотенциал) или сельском хозяйстве (агротенциал почвы).

В ряде статей рассмотрено состояние почвенного покрова в связи с воздействием техногенного воздействия. Л. А. Попова с соавторами (Архангельский НИИ сельского хозяйства) сообщает о тревожных симптомах загрязнения почв и выращиваемой продукции тяжелыми металлами и другими токсикантами на полях в пригородной зоне Архангельска. Среди мер по вы-

здоровлению почв на открытых пространствах рекомендуется в частности создание лесных полос вдоль оживленных автомагистралей. Сведения о загрязнении и подкислении подзолистых почв аэрогенными выбросами комбината «Североникель» на Кольском полуострове приводятся в статье Н. В. Лукиной (Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН). Впечатление тревожности остается от сообщений трех статей сотрудников Института экологических проблем Севера УрО РАН: А. Ф. Троянской с соавторами о загрязнении почв южных районов Архангельской области органическими токсикантами, Д. П. Мосеевой с соавторами о загрязнении их нефтепродуктами и тяжелыми металлами, Г. П. Киселева с соавторами о распределении радионуклидов в почве. Тема мониторинга земель отражена в статье Б. С. Чуракова (Архангельский НИИ сельского хозяйства), предложившего ландшафтно-экологическое районирование Архангельской области.

Поднимаются также вопросы сохранности лесных земель. Так, разнообразные нарушения естественного покрова – рытвины, уплотнение почвы при лесозаготовках на многочисленных магистральных и пасечных волоках, захламление порубочными остатками вблизи погрузочных и разделочных площадок – совокупно наблюдаются на 20...70 % площади лесосек. В статье А. С. Козобродова и Р. Н. Климова (АГТУ) «Влияние современных технологий разработки лесосек на водно-физические свойства почв и лесовозобновление» даются основания для серьезных размышлений. Еще более определенно с эколого-оценочных позиций подходят к деформациям почвы Д. П. Засухин с соавторами (Архангельский институт леса и лесохимии) в статье «К экспертно-лесоводственной оценке механических нарушений почв при лесозаготовках». К лесозаготовителям должен предъявляться обоснованный иск, и поэтому нужна разработка оценочных критериев в стоимостном выражении нанесенного лесу ущерба.

Окультуриванию почв в лесных питомниках Севера посвящена статья Г. А. Мочаловой и Б. А. Мочалова (Архангельский институт леса и лесохимии). Авторы делятся результатами своих исследований, как агротехническими мероприятиями можно повысить плодородие осваиваемых из-под леса почв и получать на них наибольший выход стандартного посадочного материала.

В двух статьях – Л. А. Варфоломеева с соавторами (Архангельский институт леса и лесохимии) и Л. А. Андроновой с соавторами (МГУ им. М. В. Ломоносова) – сообщается о возможностях производства местных органических удобрений для сельского и лесного хозяйства из отходов лесного комплекса – древесной коры, гидролизного лигнина, активного ила ЦБП. При надлежащих технологиях компосты из таких отходов положительно влияют на гумусное и агроэкологическое состояние почвы. Ряд статей сборника посвящен влиянию на почвы приемов сельскохозяйственной мелиорации и агротехники. Это статьи Ф. Р. Зайделямана и Ю. И. Рыдкина (МГУ им. М. В. Ломоносова) о песковании торфяных почв, О. Д. Кононова, В. П. Кошева; С. А. Уварова (Архангельская опытно-мелиоративная станция) об осушении заболоченных почв дренажом из пластмассовых и местных материалов, В. А. Безносикова, Г. Я. Елькиной; Т. Е. Спицыной (Институт биологии Коми НЦ РАН) об оптимизации плодородия осушаемых почв и влиянии удобрений на биологическую активность почв.

В целом в тридцати статьях сборника читатель найдет обширную научную информацию о почвах Севера. Сборник отличается тематической цельностью, через него проходит ряд актуальных сквозных идей, обсуждению которых уделено основное внимание. Впечатление цельности усиливается от прила-

гаемого «Библиографического указателя литературы о почвенных исследованиях в Архангельской области за 1989–1995 гг.». Это третий по счету библиографический свод источников о почвах Севера в пределах Архангельской области (предыдущие указатели были изданы в 1986 и 1990 гг. и охватывают выявленные публикации, начиная с середины XVIII в.).

Книга со вкусом, хорошо оформлена, соответствует издательским правилам и требованиям.

Можно надеяться, что приведенные и систематизированные в ней материалы и рекомендации вызовут интерес у специалистов и практиков.

УДК 630*232.32(049.3)

В. В. БЕЛЯЕВ

Поморский государственный университет

КНИГА О ЛЕСНЫХ ПИТОМНИКАХ

Выращивание качественного посадочного материала является основой успешного восстановления лесов. Даже в непростых экономических условиях сегодняшнего дня на половине площади сплошных рубок лесовосстановление осуществляется посевом и посадкой хвойных пород.

В книге Г. И. Редько, Н. А. Бабица и Н. Г. Редько «Лесные питомники России» (Вологда, 1996. - 416 с.), посвященной 200-летию Лесного департамента, подробно раскрыта история становления и развития питомнического дела в России. На основании материалов длительных исследований на кафедрах лесных культур С.-Петербургской лесотехнической академии и Архангельского технического университета, архивных документов и литературных источников в ней обобщены биологические особенности роста сеянцев основных лесообразующих пород в питомниках и условиях закрытого грунта.

Книга имеет характер монографии. В первом разделе показано развитие лесопитомнического дела за трехсотлетний период (1698 – 1990 гг.).

Исследованию биоэкологических основ интенсификации выращивания сеянцев главнейших лесообразующих пород посвящена вторая глава. В ней показан морфогенез, ритмы роста, накопление биомассы и элементов минерального питания.

Третий раздел содержит результаты новых исследований по влиянию физиологически активных веществ, таких как индолилуксусная и гибберелловая кислоты, кинетин и стимулятор «Т», на рост сеянцев ели обыкновенной.

Весь спектр изученных вопросов является фундаментом интенсификации выращивания посадочного материала на биоэкологической основе. Авторами предложена биологически обоснованная агротехника выращивания сеянцев.

Рассматриваемая книга содержит очень большой объем информации о научных опытах. Она написана лаконично, доступным языком и, несомненно, будет полезна всем, кого интересуют проблемы восстановления лесов России.



В *Архангельском* государственном

техническом университете приступил к работе диссертационный совет К 064.60.02, состав которого утвержден приказом Государственного высшего аттестационного комитета Российской Федерации № 334-в от 14 мая 1998 г. Совет принимает к защите диссертационные работы на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук по специальностям: 06.03.01 – Лесные культуры, селекция, семеноводство; 06.03.02 – Лесоустройство и лесная таксация; 06.03.03 – Лесоведение, лесоводство, лесные пожары и борьба с ними.

Председатель совета – доктор сельскохозяйственных наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, академик РАЕН Гусев Иван Иванович.



163007, г. Архангельск,
наб. Северной Двины, 17, АГТУ,
ученый секретарь совета К 064.60.02
Тутыгин Геннадий Семенович
Тел. (818-2) 44-91-56



Европейские семинары в Лоусхилл холл

**Английский язык для лиц,
занимающихся вопросами окружающей среды**

Навыки языкового общения

1 – 8 августа 1998 г.

29 августа – 5 сентября 1998 г.

**Европейский обучающий семинар
для работников заповедников**

Подробности можно узнать по адресу:

Peter Townsend, Director
Peak National Park Centre
Losehill Hall, Castleton,
Hope Valley, Derbyshire.
S33 8WB, UK.

Тел: 00 44 1433 620373. Факс: 00 44 1433 620346

Email: pt@losehill.u-net.com

Статьи, представляемые в журнал, следует оформлять в соответствии с ГОСТ 29 115-88 «Оригиналы авторские и текстовые издательские. Общие технические требования». Объем статьи должен составлять 6-7 страниц машинописного текста, статьи библиографического характера – 3 страницы. Над названием статьи проставляется индекс Универсальной десятичной классификации (УДК). В заглавии статьи указываются ее название, инициалы и фамилия автора (или авторов) на русском и английском языках и место работы. Рукописи направляются в редакцию в двух экземплярах, печатаются через два интервала на одной стороне листа. На листе должно быть не более 30 строк, а в строке не более 60 знаков. С левой стороны листа оставляется чистое поле шириной 30 мм. Все страницы рукописи нумеруются. На полях рукописи необходимо карандашом указать места рисунков и цифровых таблиц, если последние прилагаются к статье на отдельных листах.

Особое внимание должно быть обращено на аккуратное написание индексов и показателю степени. Следует делать ясное различие между заглавными и строчными буквами. Во избежание недоразумения заглавные буквы следует подчеркивать двумя черточками снизу, а строчные – двумя черточками сверху.

Для отличия от буквы О ноль (0) оставлять без подчеркивания. Греческие буквы обозначаются красным карандашом, латинские – синим.

Приглашенный в статью графический материал не должен дублировать цифровых таблиц. Никакие сокращения слов, имен, названий, как правило, не допускаются. Имена ученых и выводов и выводов не приводятся. Имена транскрипции работы приводятся в скобках. Имена транскрипции работы приводятся в скобках. Имена транскрипции работы приводятся в скобках.

название работы, номер тома, год издания, страницы).

Список литературы оформляется в соответствии с ГОСТ 7.1-84 «Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления» и должен содержать лишь цитируемые в тексте статьи работы, и, наоборот, все упоминаемые в тексте работы должны быть помещены в список литературы. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Иллюстрации представляются в двух экземплярах. Они должны быть пригодны для сканирования (фотографии должны быть четкими, чертёжи необходимо делать черной тушью на патмане, теги на рисунках – при помощи точек или штрихов). На обратной стороне рисунка указывается его порядковый номер и фамилия автора. Подписи к рисункам прилагаются на отдельном листе.

Рукопись должна быть подписана автором, должны быть написаны дата ее отправки, а также служебный и домашний почтовые адреса и номера телефонов.

Для ускорения публикации статей текст необходимо представить только на дискете 3.5 дюйма.

Для компьютерной верстки журнала используются IBM PC совместимые компьютеры и программы, работающие в среде Windows. Для компьютерного набора статей предпочтительно применение текстового процессора Word for Windows.

Для рисунков и фотографий представляются графические файлы в форматах BMP (Bitmap) и EPS (Encapsulated PostScript).

разрешены кратковременные фотографии (фамилия, имя, отчество, место работы, область

производства, составленная рукописью, как правило, не рассматривается. Журнал может быть заказан по адресу:

Юбилей «Лесного журнала»

4 февраля 1998 г. состоялось совместное заседание ученого совета Архангельского государственного технического университета, редакционной коллегии и редакции «Известий высших учебных заведений. Лесного журнала», посвященное 165-летию журнала и 40-летию издания в АЛТИ (АГТУ).

В торжестве приняли участие гости из областной администрации и областного собрания Архангельской области, мэрии Архангельска, Архангельского управления лесами, Соломбальского ЛДК, ИЭПС, СевНИИЛХ и других организаций, представители средств массовой информации.

С вступительным словом к присутствующим обратился ректор АГТУ, главный редактор «Лесного журнала» О. М. Соколов, отметивший достижения журнала и задачи, стоящие перед ним.

Собравшихся приветствовали заместитель главы администрации Архангельской области Т. Д. Румянцева, заместитель председателя областного собрания В. Е. Харитонов, помощник директора Департамента образования, культуры и спорта Е. Ю. Ветошкин, ученые Санкт-Петербурга, руководители промышленных предприятий.



Дав высокую оценку современному уровню журнала, они выразили глубокую заинтересованность в его деятельности и пожелали дальнейшего процветания.

Поздравления прислали председатель учебно-методического объединения Минобразования РФ, ректор Московского государственного университета леса, акад. А. Н. Обливин, ректоры университетов

России, Белоруссии и Украины, мэры Архангельска П. Н. Балакшин и др. В них отмечено большое значение «Лесного журнала» для науки и практики лесной и лесоперерабатывающих отраслей, мировая известность издания.

С основательным докладом об истории издания журнала выступил член редколлегии О. А. Неволин, с сегодняшним состоянием дел ознакомил присутствующих заместитель главного редактора С. И. Морозов. Ученые отметили весомый вклад старейшего журнала в развитие лесного дела в России и за рубежом, воспитание научных кадров.

За активную и плодотворную творческую работу по пропаганде научных достижений высшей школы в области лесного дела и в связи с 40-летием издания «Известий высших учебных заведений. Лесного журнала» награждены Почетными грамотами областной администрации Архангельской области главный редактор О. М. Соколов, зам. главного редактора Е. С. Романов, зам. главного редактора С. И. Морозов, ответственный секретарь Р. В. Белякова.

Награждены Почетными грамотами мэрии Архангельска члены редколлегии Э. Н. Сабуров, Е. Д. Гельфанд, О. А. Неволин.

Объявлены благодарности и награждены Почетными грамотами Министерства общего и профессионального образования РФ сотрудники редакции: ведущий редактор Н. П. Бойкова, редактор Л. С. Окулова, корректор Е. Б. Краснова.

За большой вклад в подготовку и издание журнала были объявлены благодарности членам редколлегии, программисту А. В. Крыжановскому.

Не были забыты и ветераны. С цветами, теплыми словами благодарности к ним обратился зам. главного редактора Е. С. Романов, один из старейших членов редколлегии. С чувством глубокой признательности он вспомнил и тех, кого уже нет с нами, но кто стоял у истоков создания журнала.

Высокая заинтересованность Министерства общего и профессионального образования РФ, Министерства науки и технологий РФ, Архангельского государственного технического университета, руководителей областных и городских органов власти, промышленных предприятий в издании печатного органа мирового уровня позволяет «Лесному журналу» с уверенностью смотреть в будущее, продолжая и развивая сложившиеся славные традиции.

В. И. Комаров,
член редколлегии

Дистанционный захват

(авторы изобретения

В. Я. Харитонов и Г. Я. Суров)



АГТУ предлагает рабочие чертежи дистанционного захвата на нагрузку 20 (ДЗ-20) кН.

Область использования — в качестве полуавтоматического дистанционного захватного устройства, в том числе в труднодоступных местах, при лесосплавных работах, для захвата и подъема (опускания) грузов в шахтах, чанах и других емкостях.



Оплата

по договоренности



Запросы направлять по адресу:

163007, г. Архангельск,
наб. Северной Двины, 17, АГТУ,
кафедра водного транспорта леса
и гидравлики

Тел. 44-91-50, факс (818-2) 44-11-46

Такелажные замки

автор изобретения В. Я. Харитонов



АГТУ предлагает рабочие чертежи на такелажные замки под нагрузку 10 (ТЗ-10), 20 (ТЗ-20) и 50 (ТЗ-50) кН.

Область использования - в качестве полуавтоматического захватного или соединительного устройства с возможностью дистанционного открытия, в том числе в узкостях, при погрузочно-разгрузочных работах, в робототехнике.



Плата по договоренности

Запросы направлять по адресу:

**163007, г. Архангельск,
наб. Северной Двины, 17, АГТУ,
кафедра водного транспорта леса
и гидравлики
Тел. 44-91-50, факс (818-2) 44-11-46**

05
У-332

ISSN 0536 - 1036

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Лесной журнал 2-3'98

