

УДК 630*86

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ
ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ АЗОТНОКИСЛОТНЫХ ЩЕЛОКОВ***О. Ф. ГОРБУНОВА, В. П. ЧЕРТОВСКАЯ, В. А. ПИВОВАРОВА,
С. А. ВЕРБИЦКАЯ, Л. В. ГЕРАСИМОВА*

Архангельский лесотехнический институт

В процессе двухстадийной азотнокислотно-аммиачной делигнификации древесины образуются азотнокислотные и аммиачные экстракты [3] (по аналогии с существующими сульфатным и сульфитным процессами называем щелоками). В качестве основных компонентов азотнокислотные щелока содержат 23,0...25,0 % углеводных компонентов и 7,5...15,1 % лигнина. Выход древесноволокнистой массы на промежуточной стадии делигнификации составляет обычно от 60 до 80 % (например при обработке березовых опилок в течение 15...60 мин). Аммиачные щелока состоят в основном из лигнина (8...12 %) с примесью углеводов (1,5...5,0 %), содержание которых зависит от условий азотнокислотной обработки и вида исходного материала. Растворы, образующиеся в результате делигнификации, необходимо в дальнейшем перерабатывать для более полного использования составляющих древесины и регенерации реагентов.

Нами изучено изменение состава азотнокислотного щелока в процессе упаривания в целях установления возможности регенерации исходных реагентов и использования образующихся побочных продуктов.

Упаривание азотнокислотного щелока первой стадии делигнификации проведено с использованием небольшого вакуума (перистальтический насос 372.С., остаточное давление 360...400 мм рт. ст.) для испарения легколетучих продуктов при температуре не выше 95 °С. Неконденсируемые вещества поглощали 4 %-м гидроксидом натрия, окись азота — водной перекисью водорода.

В результате упаривания азотнокислотного щелока получены дистилляты, поглотительные растворы и концентраты нелетучих веществ. Образующиеся растворы были подвергнуты полярографическому исследованию, а в концентратах, кроме того, определено содержание лигнина и углеводов.

Азотнокислотные концентраты представляли собой водорастворимую смолу от темно-желтого до коричневого цвета, которая при длительном хранении в эксикаторе затвердевала. Выход концентратов и результаты определения в них лигнина и углеводов представлены в табл. 1. Из полученных данных видно, что выход для древесины березы на 7...10 % ниже, а для древесины ели близок к суммарному содержанию лигнина и углеводов в исходном щелоке. Как показали анализы, концентраты щелоков от варки древесины березы содержали 34,42...76,23 % лигнина и 34,74...62,35 % углеводов, ели — 39,85...69,41 % лигнина и 4,91...26,35 % углеводов в расчете на содержащиеся в исходном щелоке. Следовательно, в процессе концентрирования азотнокислотного щелока лигнинные и углеводные компоненты претерпевают изменения с образованием летучих и нелетучих соединений.

Для того чтобы проследить за изменением лигноуглеводных компонентов, проведено определение их содержания по мере концентриро-

Таблица 1

Индекс обработки	Выход концентрата	Массовая доля лигнина и углеводов в исходном щелоке	Массовая доля, %, в концентрате						В сумме от концентрата
			лигнина			углеводов			
	% от древесины	От концентрата	От лигнина в щелоке	От древесины	От концентрата	От углеводов щелока	От древесины		
111-I	22,1	29,10	16,23	38,50	3,58	31,18	34,74	6,88	47,41
114-I	21,0	32,50	14,07	34,42	2,96	45,17	39,66	9,48	59,24
115-I	21,4	27,60	30,29	76,23	6,48	55,67	62,35	11,91	85,96
116-I	22,9	34,70	27,17	68,65	6,22	63,00	56,20	14,41	90,17
124-I	17,1	18,39	21,70	69,41	3,70	4,83	6,28	0,86	26,53
125-I	19,8	20,31	14,43	44,05	2,85	3,42	4,91	0,68	17,85
126-I	19,5	16,50	10,92	39,85	2,10	2,10	26,35	2,96	13,02
127-I	16,6	15,19	19,30	67,87	3,19	3,19	19,06	2,00	22,49

Примечание. Варки березы — с 111 по 116, ели — с 124 по 127.

Таблица 2

Исследуемый образец	Объем, мл/степень концентрирования	Лигнин		Углеводы		Примечание
		г/л	% от древесины	г/л	% от древесины	
Щелок 117 — 118-I: исходный	2130	14,10	7,50	43,60	25,10	Древесина осины, 200 г
частично упаренный концентрат	67/30	57,00	1,40	85,00	1,30	»
Щелок 121-I: исходный	1360	10,50	7,30	27,85	19,27	Древесина березы 200 г
частично упаренный	156/9	23,00	1,80	173,72	13,72	»
» »	47/28	44,00	1,01	336,0	8,01	»
концентрат	...	13,84*	2,26	35,95	6,05	»
Щелок 122-I: исходный**	1355	15,68	7,55	34,36	23,30	»
частично упаренный*	495/2,9	38,00	7,57	74,70	18,55	»

* Лигнин и углеводы определены в процентах от концентрата.

** Исходный щелок перед упариванием нейтрализован аммиаком.

вания щелока (табл. 2). Из данных таблицы видно, что при снижении объема кислых растворов после обработки осинового щепы в 9 раз за счет отгонки воды содержание лигнина в более концентрированном растворе уменьшилось в 4 раза, при снижении объема в 28—30 раз — в 5—7 раз, соответственно снижение содержания углеводов для березы наблюдалось в 1,4—2,4 раза, для осины — в 19,2 раза. Следует отметить, что при упаривании (например в 3 раза) азотнокислотного щелока, нейтрализованного аммиаком, концентрация лигнина не изменялась, а углеводов снижалась в 1,25 раза.

На промежуточных стадиях концентрирования азотнокислотного щелока от варки древесины осины (снижение объема в 30 раз) получали светло-желтый сиропобразный раствор, при охлаждении которого выделена масса игольчатых кристаллов, по составу близкая к дигидрату щавелевой кислоты (C = 21,42 %, H = 5,95 %).

Наиболее вероятным источником образования щавелевой кислоты может быть как пропановая цепочка, так и ароматическое кольцо лигнина.

При этом могут образовываться и другие дикарбоновые кислоты. Образование щавелевой кислоты возможно и при глубокой деструкции полисахаридов [8].

Выход щавелевой кислоты при упаривании азотнокислотных щелоков от варки осины и непровара березы представлен в табл. 3. Максимальный выход составил 21,3...23,4 % от лигнина, содержащегося в щелоке. Снижение в некоторых случаях выхода до 4,4 % свидетельствовало о том, что одновременно с реакцией образования щавелевой кислоты в результате окисления лигниновых структур идут реакции декарбосилирования до двуокиси углерода и монокарбоновых кислот:

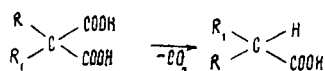
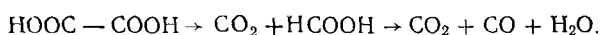


Таблица 3

Индекс обработки	Лигнин, % от древесины		Щавелевая кислота, %		Примечание
	в щелоке	в концентрации	от исходной древесины	от лигнина в щелоке	
117—118-I	7.50	2.10	1.75	23.4	Древесина осины
119-I	5.75	0.50	0.25	4.4	» »
120-I	7.43	1.60	1.60	21.4	» »
123-I	4.13	...	4.50	108.9	Непровар березы

При упаривании азотнокислотных щелоков от варки древесины березы кристаллы щавелевой кислоты не образовались, возможно, из-за процесса декарбосилирования:



Реакция декарбосилирования катализируется как кислотами, так и основаниями. В процессе доупаривания концентрированных азотнокислотных растворов в присутствии остаточной азотной кислоты происходит разложение образовавшейся щавелевой кислоты. Однако при осторожном концентрировании азотнокислотного щелока, полученного при варке березового непровара, количество кристаллического осадка щавелевой кислоты соответствовало лигнину, растворенному в щелоке.

Ранее проведенные нами опыты по нитрованию сульфатного и гидролизного лигнинов [2] показали, что водорастворимая их часть при упаривании также давала щавелевую кислоту с выходом для сульфатного и гидролизного соответственно 22,0...28,0 и 12,6 % (в расчете на исходный лигнин). Выход нитролигнина из сульфатного и гидролизного составил соответственно 37,4...38,8 и 78,3 %.

При упаривании азотнокислотных растворов от обработки ели (на промежуточных стадиях) также отмечено образование игольчатых кристаллов щавелевой кислоты, однако последние не были отделены от раствора и исчезали при дальнейшем его концентрировании до смолообразного продукта.

Результаты, полученные при упаривании азотнокислотных растворов индивидуальных веществ (табл. 4), показали также значительные изменения как лигнина, так и углеводов. В зависимости от условий обработки терялось в виде летучих продуктов 5...25 % от загруженных

Таблица 4

Исследуемый образец	Выход после обработки, % от исходного	Массовая концентрация после обработки, мг/л	Оптическая плотность		Лигнин		Углеводы	
			при $\lambda = 315$ мн	при $\lambda = 590$ нм	мг/л	% от исходного	мг/л	% от исходного
Ксилоза*	96,0	432	0,129	0,004	38,0	8,02	Следы	
Ксилоза**	88,5	462	0,170	0,080	44,0	8,42	71,0	13,6
Глюкоза***	75,2	285	0,244	0,006	4,5	11,85	Следы	
Нитролигнин****	91,7	102	0,274	—	82,0	65,96

* Условия обработки: образец массой $m = 63,6$ мг растворен в 10 мл 10 %-й HNO_3 и упарен досуха при температуре $t = 95^\circ\text{C}$.

** Образец с $m = 127,0$ мг растворен в 5 мл 30 %-й HNO_3 и упарен досуха при 95°C .

*** Образец с $m = 61,8$ мг растворен в 10 мл 30 %-й HNO_3 , упарен досуха. Снова добавлено 5 мл 30 %-й HNO_3 , раствор упарен при 95°C .

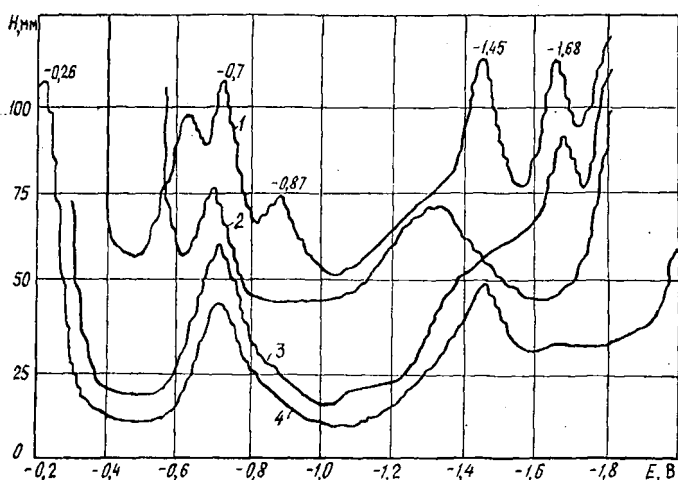
**** Образец с $m = 121,4$ мг из сульфатного лигнина осины растворен в 5 мл 30 %-й HNO_3 и упарен досуха при 95°C .

веществ. При этом ксилоза и глюкоза почти полностью превращались в вещества неуглеводного характера, часть их (8,0...11,8 %) определялась как лигнин. При обработке нитролигнина в виде летучих продуктов терялось 18 %, и остаточный продукт содержал только 66 % лигнина. Установлено, что чем быстрее проводили упаривание, тем меньшим изменениям подвергались исходные лигноуглеводные вещества.

Таким образом, при упаривании азотнокислотных щелоков, содержащих лигноуглеводные компоненты, получены концентраты, выход которых ниже, чем содержание лигнина и углеводов в исходных щелоках, за счет образования летучих веществ (синильная кислота [1]), газов (CO_2 , CO) и низкомолекулярных алифатических кислот (уксусная, муравьиная и др.).

Кроме того, при упаривании азотнокислотного щелока образовывались водные дистилляты, часть летучих соединений поглощалась водным раствором гидроксида натрия, в котором были определены цианид-ионы [1] и остаточная щелочность. Полученные растворы исследованы с использованием переменного-токовой полярографии. На рисунке представлены полярограммы исходного азотнокислотного щелока, дистиллята, поглотительного щелочного раствора и концентрата на фоне 0,05 М гидроксида лития. На полярограмме исходного азотнокислотного щелока имеются пики в области потенциалов (E) $-0,7...-0,8$ В, ответственные за нитрогруппы лигнина, и широкая полоса в области $-1,3...-1,8$ В (кривая 1), которая может принадлежать сопряженным с ароматическим кольцом структурам с карбонильными группами [2, 4, 8]. Полярограммы дистиллятов (кривая 3) содержат пики в области $-0,63...-0,87$ В, что указывает на образование в процессе упаривания летучих нитросоединений, например нитробензола ($-0,63$ В) и орто-нитрофенола ($-0,7; -0,8$ В). Пики при $-1,45$ и $-1,68$ В в дистилляте указывают на присутствие фурфурола и формальдегида. Суммарное количество нитросоединений, определенное полярографическим методом, не превышало 0,04 %, фурфурола и формальдегида 0,06 и 0,13 % в расчете на исходную древесину [6, с. 44]. На полярограмме концентрата имелись пики нитрогрупп ($-0,7...-0,8$ В) и сопряженных структур ($-1,45...-1,7$ В). Возможно, последние более характерны для продуктов, образующихся из углеводных компонентов щелока.

В результате упаривания отработанных азотнокислотных щелоков частично, примерно на 50...65 % от загруженной, регенерировалась



Полярограммы продуктов, содержащихся в упаренном азотнокислотном щелоке (фон 0,05 М гидроксид лития; объем 20 мл): 1 — дистиллят (5 мл); 2 — щелочной поглотительный раствор (5 мл); 3 — исходный маточный раствор — щелок (0,1 мл); 4 — азотнокислотный концентрат (6,0 мг)

азотная кислота. В дистилляте ее количество не превышало 26,3 %, в поглотителях — 34,6... 41,6 % от загруженной. Остаточное содержание кислоты в концентратах составляло 1,5... 4,0 % от концентрата (в расчете на NO_3^-). При упаривании терялось до 25 % от загруженной кислоты, которая разлагалась, реагируя с органическими компонентами щелока с образованием азота и его окислов. Последние дополнительно улавливали в поглотителе с пероксидом водорода.

Методика эксперимента

Азотнокислотные щелока были получены обработкой щепы березы, осины и ели стандартных размеров $2,5 \times 2,0$ см при толщине 3... 4 мм водной азотной кислотой концентрацией 75... 100 г/л (модуль 5... 6). Обработка производилась при температуре 92... 93 °С в течение 2,0... 2,5 ч с предварительной пропиткой при комнатной температуре в течение 2... 3 ч. Полученные азотнокислотные экстракты и промывные воды после отделения древесноволокнистой массы упаривали при небольшом вакууме на водяной бане [3, 6]. Установка для упаривания азотнокислотного щелока состояла из круглодонной колбы вместимостью 0,2... 2,0 л, холодильника Либиха, приемника дистиллята, поглотительной склянки Дрекселя с 4 %-м гидроксидом натрия, промежуточной склянки Вульфа и перистальтического насоса типа 372.С. При использовании 200 г щепы (осина, береза) с постепенным переходом от больших объемов к малым был выделен кристаллический продукт, проведено дальнейшее доупаривание щелока и его досушивание в фарфоровой чашке на водяной бане. Концентрация лигнина определена фотоколориметрическим методом при длине волны $\lambda = 315$ нм с использованием калибровочного графика; углеводов — после реакции с антроном при длине волны $\lambda = 530$ нм в сернокислой среде [7] на электрофотоколориметре КФК-2МП. Упаривание индивидуальных веществ (ксилоза, глюкоза, нитролигнин) проведено в фарфоровой чашке на водяной бане. Упаренный и доведенный до постоянного веса остаток растворен в опре-

деленном объеме воды или слабой (0,05 М) щелочи, и в нем определено содержание лигнина и углеводов, как в случае азотнокислотных концентратов. Полярографические исследования осуществлены на полярографе ПУ-1 в переменном-токовом режиме ТАСТ с предварительной продувкой гелием. В качестве фона использован 0,05 М водный гидроксид натрия. Индикаторным электродом служила ртутная капля (время жизни 7 с, время задержки 1,1 с), электродом сравнения — хлорсеребряный электрод. Для количественных определений использован метод калибровочных линий или метод добавок [1, 5].

Выводы

1. При упаривании азотнокислотных растворов, образующихся на первой стадии делигнификации древесины, получены кислые концентраты, содержащие измененные лигнины и углеводы, а также остаточную азотную кислоту.

2. В процессе концентрирования до 25 % азотной кислоты расходуется на вторичные реакции с лигнинными и углеводными компонентами.

3. На промежуточных стадиях концентрирования азотнокислотного щелока выделено от 4,4 до 23,4 % щавелевой кислоты в расчете на растворенный лигнин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горбунова О. Ф., Асютченко Л. В., Богомолов Б. Д. Полярографическое определение цианид-ионов // Лесн. журн.—1992.— № 6.— С. 118—122.— (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Горбунова О. Ф., Боголицина Г. М., Коробова Е. Н. Исследование нитролигнинов // Лесн. журн.—1990.— № 6.— С. 99—103.— (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Горбунова О. Ф., Боголицина Г. М., Кочергина Г. Г. О делигнификации с азотной кислотой // Лесн. журн.—1991.— № 3.— С. 89—95.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Горбунова О. Ф., Богомолов Б. Д. О полярографических волнах лигнина на фоне гидроксида лития // Лесн. журн.—1973.— № 3.— С. 114—118.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Горбунова О. Ф., Крылова И. И. Определение фурфурола в сточных водах целлюлозных и гидролизных заводов // Безотходные технологические процессы химической переработки древесины и охрана окружающей среды: Тез. докл.—Рига, 1981.— С. 163—166. [6]. Изучение изменений химических и физико-химических свойств лигнинных и нелигнинных компонентов при делигнификации лиственной и хвойной древесины с использованием кислых и основных реагентов в процессе разработок экологически безопасного способа получения целлюлозы: Отчет НИР АЛТИ; Руководитель Б. Д. Богомолов.— № ГР 01.9.2.0001819.— Архангельск, 1991.— 72 с. [7]. Пивоварова В. А., Богомолов Б. Д. Количественное определение углеводов в лигноуглеводных комплексах антроновым методом // Химия древесины.—1977.— № 2.— С. 45—47. [8]. Химия углеводов / И. Н. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев и др.— М.: Химия, 1967.— 671 с.

Поступила 7 апреля 1993 г.

УДК 543.422.5 : 547.922.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ДИОКСАНЛИГНИНА ЕЛИ ПРИ ДЕЙСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И БОРГИДРИДА НАТРИЯ

Л. В. КАНИЦКАЯ, А. Н. ЗАКАЗОВ, О. А. РОССИНСКИЙ,
А. В. РОХИН, В. А. БАБКИН

Иркутский институт органической химии СО РАН
Иркутский государственный университет

Важнейшей тенденцией развития целлюлозно-бумажной промышленности в последние годы является рост производства полуфабрикатов высокого выхода. Одна из основных проблем на пути использования