

3. Screening – a tool for stiekies removal / P. Schweiss, R. Rienecker, P. Ressondek, S. Schabel Dr. // Together, paper technology journal Voth Sulzer. – 1997. – № 4. – P. 22–29.

4. *Tichonov Yu. A., Terentiev O. A., Kurov V. S.* Rheologische und hydrodynamische Verhalthisse beim Dispergieren von Faserstoffsuspensionen // Zellstoff& Papier. – 1991. – № 2. – S. 67–71.

С.-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров
Центральный научно-исследовательский институт
бумагоделательного машиностроения
АОЗТ «Завод Картонтоль»
Поступила 23.03.2000 г.

*Y.A.Tikhonov, O.A.Terentiev, V.S.Kurov, A.N.Kirillov, A.A.Gause,
A.G.Andreev, Yu.G.Yukimov, S.A.Rybakov*

New Construction of Grading Rotor with Hydrodynamic Blades

The results of industrial trials are given for a new design of the sorting rotor with hydrodynamic blades allowing to use their advantages in the extended range of concentrations of mixed waste paper mass.

УДК 676.1.022.1

О.Ф. Горбунова, С.А. Вербицкая, 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, член-корреспондент РИА и РАИИ. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.



ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ НА ПОВЕДЕНИЕ ЛИГНИНА В УСЛОВИЯХ АЗОТНОКИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫХ ВАРОК ДРЕВЕСИНЫ В ЭТАНОЛЬНО-ВОДНОЙ СРЕДЕ

Показано, что использование HNO_3 с низкой концентрацией (0,4...1,2 моль/л) приводит к торможению процесса делигнификации и образованию нерастворимого лигнина. Необходимая степень делигнификации достигается в этанольно-водной среде при увеличении концентрации кислоты и продолжительности обработки.

Важную роль при получении целлюлозного материала играет процесс растворения лигнина, одного из важнейших компонентов древесины. Обработка древесины растворами азотной кислоты способствует не только образованию активных групп в молекулах лигнина, но и разрыву связей в его структурных единицах, давая растворимые модификации лигнина.

Ранее нами были проведены исследования делигнификации древесины в водной и этанольно-водной средах и установлено влияние вида гидроксида и концентрации этанола на выход целлюлозной массы [2], также было изучено изменение диоксанлигнина при азотнокислотно-щелочной ($\text{HNO}_3\text{--NaOH}$) обработке в этанольно-водной и водной средах [3].

В задачу данной работы входило установление влияния концентрации азотной кислоты в этанольно-водной среде и присутствия этанола на одной из стадий на растворение лигнина и изменение его свойств при двухстадийной $\text{HNO}_3\text{--NaOH}$ - делигнификации древесины.

Объект исследования – еловые и березовые опилки. Варки проведены по методике [2], исследования лигнинов – [1]. Концентрация азотной кислоты на I стадии обработки изменялась в пределах 29,0 ... 189,0 г/л (0,5 ... 3,0 моль/л), концентрация гидроксида натрия на II стадии составляла 5,0 %. Продолжительность обработки как на I, так и на II стадии при повышенной (90 ... 95 °С) температуре – 1,0 ч, при пропитке в течение 0,5 ч и комнатной температуре в некоторых случаях продолжительность обработки древесины ели на I стадии увеличивали до 2,0 ч.

В водной среде концентрация азотной кислоты 82,5 ... 106,9 г/л была достаточна для получения целлюлозной массы с выходом 52,8 ... 53,7 % и содержанием остаточного лигнина 1,12 ... 1,84 % (от древесины) после двухстадийной обработки еловой древесины (табл. 1). Для достижения такой же степени делигнификации в этанольно-водной среде необходимо увеличить или концентрацию HNO_3 на I стадии до 189 г/л (3 моль/л), или продолжительность обработки до 2,0 ч при той же концентрации. При исходной концентрации HNO_3 (77,8 ... 104,0 г/л) в этанольно-водной среде (1:1) остаточное содержание нерастворимого лигнина составляло 10,82 ... 11,20 % при выходе целлюлозной массы 72,7 ... 74,2 %. В случае делигнификации березовых опилок в этанольно-водной среде для получения целлюлозной массы с выходом 56,4 ... 52,5 % и содержанием остаточного лигнина 1,18 ... 2,33 % достаточно было использовать HNO_3 концентрацией 73,3 ... 92,6 г/л.

В этанольно-водной среде повышение концентрации HNO_3 от 29 до 143 г/л на I стадии привело к увеличению количества растворимого лигнина от 3,6 до 11,5 % при варке как еловой, так и березовой древесины, в то же время при использовании водной среды количество растворившегося на I стадии лигнина изменялось в пределах 4,6 ... 5,5 %. На II стадии количество растворимого лигнина в водной среде увеличилось от 16,3 % (концентрация $\text{HNO}_3\text{--}32,5$ г/л) до 21,6 ... 22,0 % (концентрация 82,5 ... 106,9 г/л), в этанольно-водной среде оно составляло 2,4 ... 8,5 % при концентрации HNO_3 от 29,0 до 77,8 г/л. Дальнейший рост количества растворимого

Таблица 1

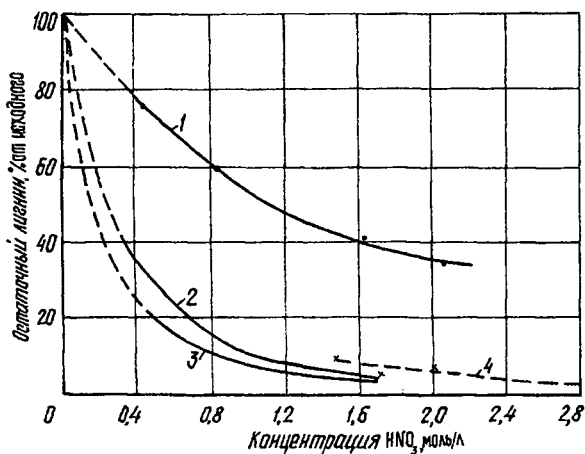
Влияние концентрации HNO_3 на растворение лигнина и выход целлюлозных масс при HNO_3 - NaOH -обработке древесины

Порода древесины, среда (соотношение спирт/вода), продолжительность I стадии	Концентрация HNO_3		Определено лигнина, % от древесины				Выход целлюлозной массы, %
	г/л (моль/л)	% от древесины	растворившегося			остаточного (по массе)	
			на I стадии	на II стадии	всего		
Ель; водная:							
1,0 ч	32,5(0,52)	16,2	4,67	16,35	21,22	6,78	59,33
«	52,0(0,83)	46,4	4,85	18,97	23,82	4,18	58,16
«	64,2(1,02)	57,3	5,52	19,92	25,44	2,56	54,93
«	82,5(1,31)	73,7	4,20	21,96	26,16	1,84	53,66
«	106,9(1,70)	95,4	5,21	21,61	26,88	1,12	52,78
2,0 ч	51,9(0,82)	46,4	5,09	19,27	24,36	3,64	54,64
Ель; этанольно-водная (1:1):							
1,0 ч	29,0(0,46)	25,9	3,62	2,38	6,00	22,00	83,57
«	53,8(0,85)	48,0	5,80	4,98	10,78	17,22	77,91
«	77,8(1,23)	69,5	8,30	8,50	16,80	11,20	74,20
«	104,0(1,65)	92,9	10,22	7,00	17,22	10,82	72,72
«	143,0(2,27)	127,7	11,50	7,90	19,40	8,63	68,62
1,7 ч	111,8(1,77)	99,8	-	11,02	23,48	3,52	60,50
Ель; этанольно-водная (2:3):							
1,0 ч	189,0(3,00)	168,8	8,25	17,20	26,53	1,47	54,64
2,0 ч	94,0(1,49)	83,9	8,94	16,41	25,35	2,65	56,10
«	110,0(1,75)	98,2	10,75	15,79	26,54	1,46	53,17
«	131,0(2,08)	117,0	9,07	16,50	25,57	2,49	57,40
«	180,0(2,86)	160,7	10,73	16,50	27,23	0,77	51,50
Береза; этанольно-водная (1:1):							
1,0 ч	29,3(0,46)	33,3	3,93	8,88	12,81	0,19	72,80
«	58,2(0,92)	66,1	7,82	10,59	18,41	3,59	59,53
«	73,3(1,16)	83,3	9,46	10,21	19,21	2,33	56,40
«	92,6(1,47)	105,3	9,98	10,84	20,82	1,18	52,49
«	109,5(1,74)	124,4	10,44	10,28	20,72	1,28	52,49

на II стадии лигнина наблюдалось только при увеличении продолжительности I стадии или концентрации HNO_3 до 189 г/л (табл. 1).

Результаты исследования делигнификации показали (рис. 1), что лигнин березы растворялся на 90 % после HNO_3 - NaOH -обработок в этанольно-водной среде при концентрации азотной кислоты 1,16 моль/л (что составляет 83,3 % лигнина древесины); лигнин ели в тех же условиях растворялся только на 62 %; в водной среде при той же концентрации кислоты он растворялся на 90 ... 93 %.

Рис. 1. Влияние концентрации HNO_3 на содержание остаточного лигнина, полученного HNO_3 - NaOH -обработкой древесины ели (1, 3, 4) и березы (2) в водной (3) и этанольно-водной (1, 2, 4) средах в течение 1 (1–4) и 2 ч (4) при соотношении этанол–вода 1 : 1 (1, 2, 4) и 2 : 3 (4)



Ранее [1] было показано, что после обработки елового диоксанлигнина в этанольно-водной среде (1:1) при низкой концентрации азотной кислоты (0,45 ... 1,20 моль/л) доля нерастворимого лигнина увеличивается до 36,0 ... 42,5 %, после обработки березового — до 32,0 %. Этот процесс сопровождается увеличением молекулярной массы растворимого лигнина по сравнению с исходным, что указывает на протекание реакций конденсации. Увеличение концентрации до 2,0 моль/л приводит к снижению количества нерастворимого лигнина.

В случае варок древесины ели доля остаточного нерастворимого лигнина после обработки в этанольно-водной среде (1:1) при вышеуказанных низких концентрациях изменилась от 78,0 ... 61,0 до 40,0 % (от исходного), и только при концентрации кислоты 1,25 ... 2,30 моль/л она снизилась до 50,0 ... 31,0 %. При использовании березовой древесины соответствующие показатели были более низкими: от 42,0 ... 16,3 % для древесины и 32,5 ... 18,5 % для диоксанлигнина при концентрации кислоты 0,45 ... 1,00 моль/л и соответственно 10,0 ... 5,0 и 4,0 ... 1,0 % при увеличении концентрации кислоты до 1,40 ... 1,70 моль/л. Уменьшение растворимости лигнина в водно-этанольной среде можно объяснить реакциями конденсации [1] и снижением подвижности делигнифицирующих агентов, а также снижением реакционной активности центров макромолекул лигнина в результате специфической и неспецифической их сольватации.

Для установления влияния этанола на II стадии были проведены сравнительные варки, которые на I стадии включали обработку опилок азотной кислотой только в водной или этанольно-водной средах (продолжительность 0,5 ч при температуре 20 °С, 1,0 ч при 90 ... 95 °С), а на II стадии — 5 %-м NaOH как в водной, так и этанольно-водной средах. При этом древесная масса, обработанная азотной кислотой на I стадии, подвергалась промывке и сушке.

Полученные результаты показали (табл. 2), что лигнин древесины, в равной степени активированный на I стадии (водная среда), растворяется в щелочной этанольно-водной среде хуже, чем в водной. Однако выход

Таблица 2

Влияние изменения среды II стадии при HNO_3 - NaOH -обработке древесины на растворение лигнина, выход целлюлозной массы и характеристику выделенного лигнина

Порода древесины; стадия; концентрация кислоты на I стадии, г/л; концентрация этанола, %	Растворилось лигнина, % от древесины	Выход целлюлозной массы, %	Остаточный лигнин в массе, % (% от древесины)	Содержание функциональных групп, %						Молекулярная масса		
				OCH_3	NO_2	COOH (в ед. OH)	C-O	OH_b	C		H	
Ель, I:												
94,0; 0,0	6,84(...)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
110,0; 50,0	9,65	86,40	...(...)	8,2	2,0...2,7	6,80	6,73	1,67	58,50	4,2	18 070	
Ель, II:												
94,0; 0,0	21,14	47,43	0,65(0,31)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
94,0; 50,0	18,30	49,40	2,26(1,12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
110,0; 0,0	18,10	50,46	2,94(1,48)	7,8	0,18	6,40	4,68	2,14	56,30	4,61	4 770	
110,0; 50,0	16,86	53,50	6,02(3,22)	8,9	0,25	5,72	4,94	1,72	59,86	6,2	13 280	
Береза; I; 82,2; 50,0	8,88	74,47	...(...)	9,7	1,0...1,5	7,10	7,80	1,24	55,80	4,90	10 300	
Береза; II:												
82,2; 0,0	12,95	44,31	0,97(0,42)	9,5	0,12	5,48	3,65	0,88	61,08	5,52	2 340	
82,2; 50,0	12,05	46,15	1,98(0,89)	10,3	0,12	6,39	3,83	0,82	57,05	5,74	10 000	

целлюлозной массы при использовании этанольно-водной среды на 2,0 % выше (49,4 %), чем после щелочной водной обработки (47,4 %). Доля остаточного лигнина при использовании на II стадии этанольно-водной среды выше по сравнению с водной (1,12 и 0,31 % в перерасчете на древесину).

На основании результатов делигнификации древесины ели и березы в этанольно-водной среде на I стадии и в водной и этанольно-водной средах на II стадии была получена целлюлозная масса с более высоким выходом (53,5 % для ели и 46,15 % для березы) и содержанием остаточного лигнина (3,22 % для ели и 0,89 % для березы), чем масса от варки в водной среде (выход 50,46 % для ели и 44,31 % для березы при содержании остаточного лигнина 2,48 и 0,42 %). Обработка древесины этанольно-водными растворами щелочи на II стадии после водной кислотной обработки на I стадии также дала увеличение выхода целлюлозы на 2 % (табл. 2).

Изменение функционального состава лигнина под действием HNO_3 , используемой на I стадии, представлено в табл. 3, из которой следует, что лигнин из щелоков после II стадии обработки березовой древесины характеризовался пониженным содержанием нитрогрупп (0,05 ... 0,62 %) по

Таблица 3

Влияние концентрации HNO_3 на содержание функциональных групп лигнина после HNO_3 -NaOH-обработки древесины

Порода древесины; концентрация этанола, %; концентрация кислоты, г/л (продолжительность I стадии)	Содержание функциональных групп, %				
	OCH_3	NO_2	COOH (в ед. OH)	C-O	OH_Φ
Береза; 50,0:					
29,0	15,58/-	Следы/1,5	2,46/-	2,45/-	-
58,0	10,27/-	0,05/1,0	3,86/-	3,99/-	-
73,0	8,54/8,4	0,34/1,1	3,91/5,6	3,44/6,3	-
92,6	8,21/-	0,62/1,2	4,76/-	4,30/-	-
110,0	7,22/-	1,34/1,5	4,67/-	...	-
Ель; 0,0:					
32,7	8,88/-	0,01/1,4	3,72/-	...	1,08/0,8
51,9	7,67/-	0,04/2,6	4,57/-	3,90/-	1,25/0,8
64,6	7,32/-	0,28/1,9	4,93/-	2,62/-	1,38/1,1
82,5	6,98/-	1,06/2,8	4,92/-	4,87/-	0,97/0,9
104,0	6,67/-	1,41/2,5	3,81/-	3,92/-	1,06/0,6
Ель; 37,0; 180,0(2,0 ч)	7,81/6,8	1,84/2,6	4,20/8,2	3,76/-	1,13/0,9
Ель; 50,0:					
29,0	7,61/-	0,57/1,9	...	2,36/-	1,64/1,3
53,8	8,86/-	1,49/2,8	3,83/-	...	1,89/1,2
77,8	8,30/8,2	1,62/2,3	3,93/5,6	4,86/7,2	1,91/2,0
104,0	8,74/-	0,90/2,0	3,89/-	5,94/-	1,09/1,0
111,7(1,7 ч)	8,62/9,2	1,70/2,0	4,29/6,1	3,89/7,1	1,01/0,6
131,4(2,0 ч)	8,75/-	1,59/2,5	3,07/-	4,28/-	0,90/1,0
189,4(1,0 ч)	6,95/6,8	1,93/3,1	4,00/8,2	4,25/6,7	1,03/1,1

Примечание. В числителе приведены данные для II стадии обработки, в знаменателе – для I.

сравнению с лигнином из еловой древесины (0,57... 1,62 %) для концентрации азотной кислоты 29,0 ... 92,6 г/л. Только значительное повышение концентрации HNO_3 (189 г/л для еловой древесины и 110 г/л для березовой) привело к увеличению содержания NO_2 -групп соответственно до 2,00 и 1,34 %. Лигнин из щелоков после I стадии содержал больше NO_2 -групп (до 3,0 % для еловой и до 1,5 % для березовой древесины) по сравнению со II стадией.

Лигнин из древесины ели после обработки в водной среде содержал меньше NO_2 - и OCH_3 -групп, чем обработанный в этанольно-водной. При использовании водной среды лигнин из еловой древесины на II стадии характеризовался заметным снижением количества OCH_3 -групп (до 6,67 ... 7,30 % при концентрации кислоты 64,6 ... 107,0 г/л). В этанольно-водной среде, этот показатель колебался в пределах 8,30 ... 8,74 %, снижаясь до

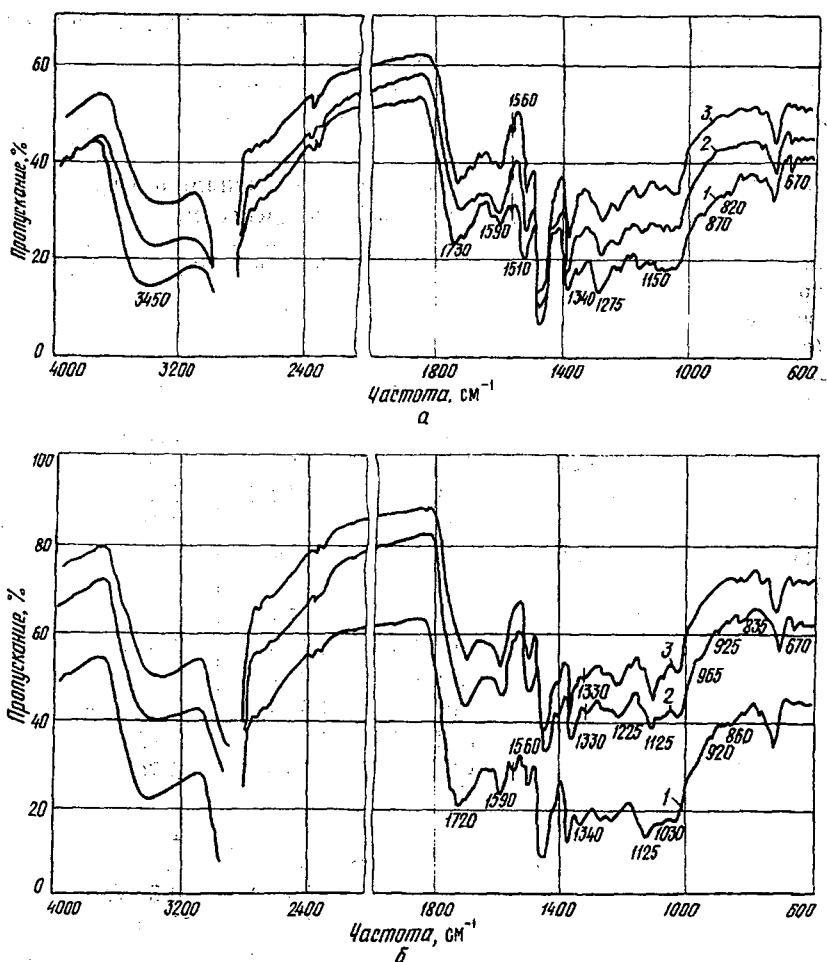


Рис. 2. ИК-спектры лигнинов, полученных HNO_3 - NaOH -обработкой древесины ели (а) и березы (б) после I (1) и II (2, 3) стадий в водной (3) и этанольно-водной (1:1) средах (1, 2) (шкала неравномерная)

6,95 % только при повышении концентрации кислоты до 189 г/л (3,0 моль/л). Увеличение продолжительности обработки кислотой до 2,0 ч в этанольно-водной среде не оказывало заметного влияния на характеристику образующихся лигнинов.

При сравнении состава лигнинов, полученных на I стадии в этанольно-водной среде и на II стадии в этанольно-водной и водной средах (см. табл. 2), отмечены большее количество нитро- и карбонильных групп и более высокие молекулярные массы для лигнинов, выделенных из азотно-кислотных растворов (после I стадии), по сравнению со щелочными (после II стадии). Обработка в водной среде на II стадии способствовала снижению молекулярных масс для лигнинов как из еловой, так и из березовой древесины (в 2,8–4,0 раза).

На ИК-спектрах лигнинов после I стадии, особенно из древесины ели, отмечен пик при 1340 см^{-1} , характеризующий ароматические NO_2 -группы [4], который отсутствовал на спектре елового диоксанлигнина [1] (рис. 2, а). В то же время для лигнина из древесины березы (у которого до обработки HNO_3 имелся пик при 1330 см^{-1}) появление пика поглощения при 1340 см^{-1} проследить труднее. Однако для образца после I стадии обработки рядом с пиком при 1330 см^{-1} появляется пик при 1340 см^{-1} и хорошо заметный пик при 1560 см^{-1} , ответственный за NO_2 -группу (рис. 2, б), присутствие которой подтверждается данными полярографического анализа (рис. 3). Значительное увеличение интенсивности полос поглощения при $1705 \dots 1730$ и $1675 \dots 1680\text{ см}^{-1}$, отражающих наличие карбонильных и

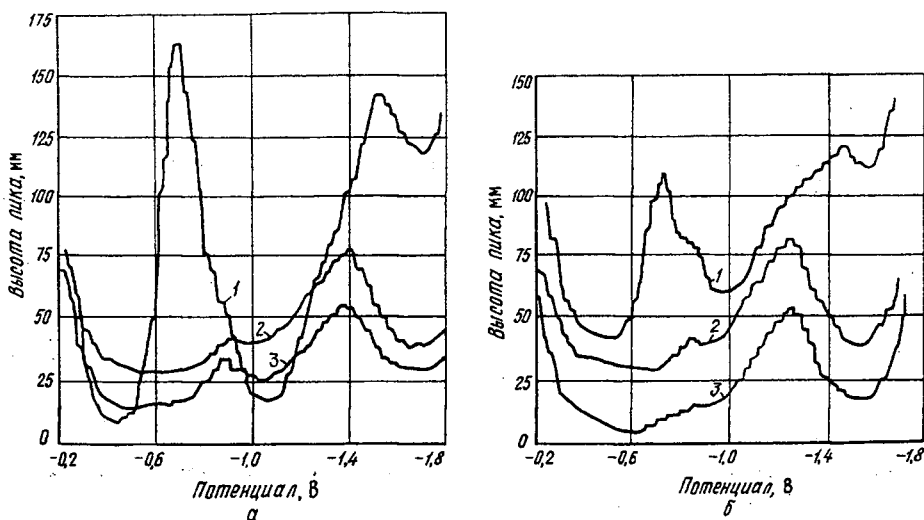


Рис. 3. Полярограммы лигнинов, полученных HNO_3 - NaOH -обработкой древесины ели (а) и березы (б) при концентрации лигнина 0,20...0,22 мг/л на фоне 0,05 М гидроксида лития в водной (2) и водно-этанольной (1:1) средах (1, 3)

карбокисльных групп, подтверждается данными химического анализа (см. табл. 2).

Таким образом, использование этанольно-водной среды при азотно-кислотно-щелочных обработках древесины приводит к торможению процесса делигнификации: несмотря на увеличение количества растворимого в этанольно-водной среде при азотнокислотной обработке лигнина на I стадии возникает необходимость увеличения концентрации кислоты и продолжительности I стадии для достижения необходимой степени делигнификации, особенно в случае еловой древесины. Процесс делигнификации, включающий HNO_3 -NaOH-обработку древесины сопровождается окислением (повышение содержания СО- и СООН-групп), нитрованием и деметилированием лигнина как в водной, так и в этанольно-водной средах. Использование водной щелочной среды на II стадии делигнификации древесины приводит к дополнительной деструкции лигнина, что сопровождается снижением его молекулярной массы. Это характерно и для еловой, и для березовой древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунова О.Ф., Вербицкая С.А., Боголицын К.Г. Влияние концентрации азотной кислоты на превращения диоксанлигнина // Лесн. журн. – 1998. – № 2–3. – С. 63–73. – (Изв. высш. учебн. заведений).
2. 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. учебн. заведений).
3. 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. учебн. заведений).
4. Исследования окисления фенолкарбоновых кислот и лигнина азотной кислотой / В.Н. Немировский, И.В. Соколова, А.Е. Егоров, М.И. Чудаков // Химия древесины. – 1971. – № 9. – С. 99–107.
5. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации: Учеб. пособие. – Л.: ЛТА, 1978. – 74 с.

Архангельский государственный технический университет
Поступила 28.01.99

O.F. Gorbunova, S.A. Verbitskaya, K.G. Bogolitsyn

Influence of Acid Strength on Lignin Behavior at Nitrate-Alkaline Cooking of Wood in Ethanol-aqueous Medium

The use of nitric acid with low strength is demonstrated to result in the inhibition of the delignification process and the formation of the insoluble lignin. The necessary delignification degree is achieved in the ethanol-aqueous medium when the acid strength and the treatment duration are increased.