

Химические свойства



99% Органическая
часть

1%

Элементный химический состав древесины и коры

Органическая часть:

Углерод (С) – 49-50%

Кислород (О) – 43-44%

Водород (Н) – 6%

Азот (N) – 0,1-0,3%

Неорганическая часть:

Кальций (Ca), натрий (Na), калий (K), магний (Mg), фосфор (P), сера (S) и др.

Состав древесины



Химический состав древесины некоторых пород, %

Компоненты	Сосна	Ель	Пихта	Кедр	Лиственница	Осина	Береза	Дуб
Целлюлоза	40-49	42-51	41	39	34-36	42-52	35-45	37
Пентозаны	5,9-11	5,1-11	5,2	7,7	5,2-8,8	17-24	20-25	19
Гексозаны*	22,8-23	12-12,5	11,3	16	19,2-22,6	2,6-4,5	4,8-5,0	2-3,7
Уроновые кислоты	2,6-4,0	2,1-4,1	3,8	4,0	2,9-3,9	3,9-8,0	4,1-5,8	4,7-5,1
Лигнин**	25-29	26-29	30	24	25-27	17-22	19-22	22
Вещества, экстрагируемые диэтиловым эфиром горячей водой	1,8-4,6	0,9-2,5	0,7	3,4	1,1	0,9-1,8	1,0-2,5	3,0
Зола	0,2-0,4	0,2-0,4	0,5	0,18	0,1-0,3	0,3-0,4	0,2-0,5	0,4

* Ориентировочные данные

** Кислотонерастворимый (растворимый составляет у хвойных пород 0,5 – 1,0 %, а у лиственных – 2,5 – 7%)

Химический состав коры, %

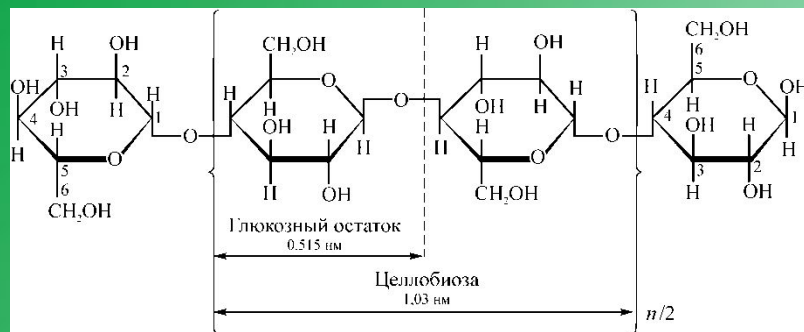
Компоненты	Сосна		Ель		Береза		Осина	
	корка	луб	корка	луб	корка	луб	корка	луб
Углерод	54,6	49,5	52,7	49,3	62-69	50-52	53,9	50,8
Водород	5,4	6,1	5,6	5,4	7,9-8,7	5,5-5,8	5,8	6,1
Вещества, экстрагируемые последовательно: эфиром	5,6	9,0	8,2	5,2	33,6	1,9	10,3	10,1
этанолом	8,8	19,5	17,4	17,5	4,0	10,1	16-24	19-30
горячей водой	4,8	9,1	6,0	7,9	1,7	2,3	4,8	5,6-6,6
горячим раствором КОН*	26	32	33	29	52	24	26	24
Целлюлоза	19,6	24,1	19,1	32,8	5,1	27,3	13-16	17-22
Лигнин	29,6	4,0	12,2	6,6	6,2	19,5	24-30	10-14
Зола	0,9-1,5	2,2-2,3	2,3-2,8	2,6-2,8	0,2-1,5	1,6-2,4	2,3-3,0	3,1-3,4

¹ Сумма веществ выделяемых водным и спиртовым раствором КОН; в водный раствор переходят, в основном, гемицеллюлозы и высокомолекулярные фенольные соединения (кроме лигнина), в спиртовой – продукты омыления суберина.

Целлюлоза

Это вещество представляет собой линейный, стереорегулярный полимер – полисахарид, который, как и крахмал, имеет формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n – степень полимеризации. Макромолекула целлюлозы имеет вид цепи, состоящей из множества элементарных звеньев – глюкозных остатков. Число этих звеньев, характеризующее степень полимеризации, у природной древесной целлюлозы находится в пределах **5000 – 10000**, а по некоторым данным может достигать и бóльших значений.

Каждая пара связанных между собой глюкозных остатков образует целлобиозу. Структурная формула целлюлозы имеет вид:



Целлюлоза – химически стойкое вещество; не растворяется ни в воде, ни в большинстве органических растворителей (спирт, ацетон). Наименее устойчива к действию кислот.

Целлюлоза – вещество белого цвета плотностью 1,54-1,58 г/см³.

Гемицеллюлозы

Этим термином объединяется группа полисахаридов, содержащихся в клеточных стенках древесины, но отличающихся от целлюлозы большей гидролизуемостью в кислотах и растворимостью в щелочах.

В указанную группу входят пентозаны и гексозаны, которые в свою очередь делятся на отдельные разновидности полисахаридов (маннаны, ксиланы, галактаны и др.).

Пентозаны содержат пять атомов углерода в составе элементарного



звена. **Гексозаны**, так же как и целлюлоза, имеют шесть атомов углерода в звене. Однако молекулярная масса всех гемицеллюлоз значительно меньше, чем у целлюлозы. Обычно степень полимеризации составляет **150 – 200**, но могут быть гемицеллюлозы с еще меньшей степенью полимеризации (до 30).

По последним данным гемицеллюлозы представляют собой не столько так называемые гомополимеры, состоящие из одинаковых элементарных звеньев, сколько сополимеры, включающие разные звенья.

Среди сополимеров известен, например, растворимый в воде арабиногалактан, содержание которого в древесине лиственницы доходит до 25 %.

В древесине могут содержаться также другие смешанные полисахариды, в том числе и продукты взаимодействия полисахаридов с уроновыми веществами. Весь углеводный комплекс древесины (без лигнина) носит название холоцеллюлоза.

Лигнин

Это высокомолекулярное соединение ароматической природы (полифенол) представляет собой полимер нерегулярного строения. Строение лигнина, находящегося в составе клеточных стенок древесины и коры, до сих пор окончательно не установлено. Дело в том, что в процессе выделения из древесины природный лигнин претерпевает необратимые превращения. Лигнин, выделенный разными способами отличается по строению и свойствам. Об этом можно судить хотя бы по цвету выделенного лигнина, который может быть от светло-желтого до темно-коричневого, в то время как природный лигнин, очевидно, соответствует цвету древесины. Наиболее близок к природному так называемый лигнин Бьеркмана. Плотность отдельных видов выделенного лигнина колеблется в пределах 1,25–1,45 г/см³.

Лигнин химически менее стоек, чем целлюлоза. Это используется для выделения целлюлозы из древесины. Природный лигнин легко окисляется, взаимодействует с хлором, растворяется при нагревании в щелочах, водных растворах сернистой кислоты и ее кислых солей.

По поводу характера связей между лигнином и углеводами нет единого мнения. Большинство исследователей считает, что существуют химические лигноуглеводные связи. Однако окончательно этот вопрос не решен, поскольку, очевидно, имеются различия в характере связи лигнина в срединной пластинке и вторичной оболочке клеточной стенки. Не ясен так же вопрос о том, весь ли лигнин связан с углеводами и все ли углеводы связаны с лигнином.

Суберин

Это смесь веществ – сложных эфиров алифатических длинноцепочных гидрооксикислот. Суберин находится только в коре и вызывает опробковение клеточных стенок корки.

Экстрактивные вещества

В эту группу входят вещества, которые могут быть извлечены из древесины и коры путем экстракции **водой** или **органическими растворителями**.

Водой экстрагируются дубильные и красящие вещества, камеди.

Дубильные вещества, танины (танниды) – соединения (смесь) представляющие собой многоатомные фенолы. Они используются для выделки кож (дубления) из сырых шкур животных; обладают вяжущим вкусом, осаждают белки и алкалоиды из разбавленных растворов. Разделяются на гидролизуемые и конденсированные. Первые – представляют собой сложные эфиры сахаридов и фенолкарбоновых кислот. Вторые – относятся к флавоноидам; при действии минеральных кислот образуют красно–коричневые продукты конденсации. Дубление придает коже эластичность, мягкость, ненабухаемость в воде, стойкость против гниения.

Камеди представляют собой водорастворимые смолообразные вещества, состоящие в основном из полисахаридов (арабиногалактана и др.).

Красящие вещества желтого, коричневого, красного и синего цвета содержатся в полостях клеток древесины (особенно в ядре) и коры.

Органическими растворителями (эфиром, спиртом, ацетоном, бензолом и др.) из древесины могут быть выделены разнообразные по химическому составу вещества: смоляные и жирные кислоты, жиры, воски, стерины и др. Количество экстрагируемых продуктов зависит от породы, вида растворителя и условий экстракции.

Смолы, находящиеся в древесине и коре хвойных пород, содержат в природном состоянии около 40 % терпенов и смоляных кислот. Выделяющаяся при ранении ствола *живица* по своему составу отличается от смолы, находящейся в смоломестилищах дерева. Терпены (монотерпены), общая формула которых $C_{10}H_{16}$, являются жидкими веществами. Они составляют основу технического продукта – *скипидара*. Живица кроме жидкой, легко подвижной и летучей (с водяным паром), части содержит смоляную часть, представляющую собой трудно разделяемую смесь смоляных кислот с общей формулой $C_{20}H_{30}O_2$. При уваривании живицы образуется другой технический продукт – *канифоль*.

Кроме того в древесине хвойных и лиственных пород содержится небольшое количество жирных кислот: олеиновой, линолевой и др.

В нейтральной части экстракта содержатся в основном жиры, а также стерины, представляющие собой биологически активные ненасыщенные спирты. Они выделяются в виде фитостерина – кристаллического продукта, используемого в медицине.

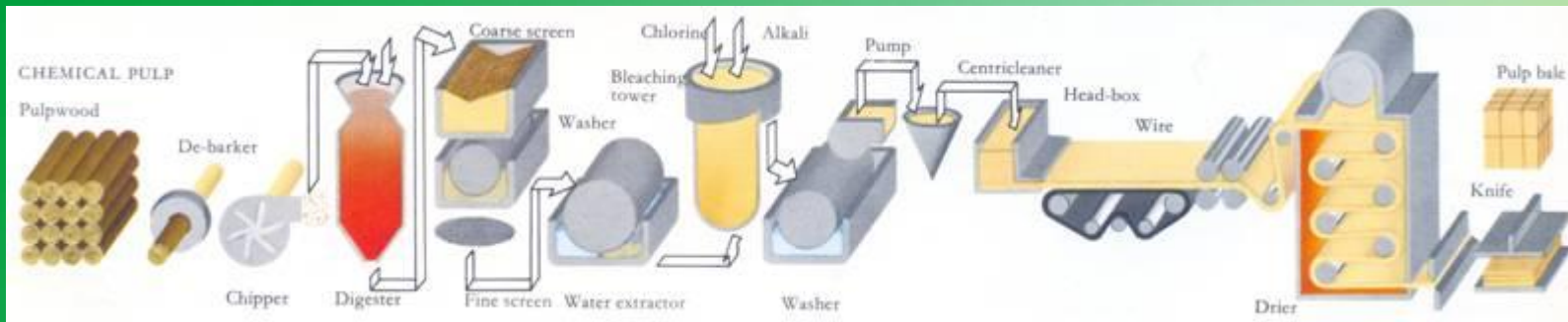
В состав коры ряда пород кроме упомянутых экстрактивных веществ входят алкалоиды (хинин, стрихнин и др.) и *витамины* (С, В₁, В₂ и др.). Бетулин, содержащийся в бересте березы, используют в медицине и парфюмерной промышленности.

Древесина преимущественно тропических пород содержит *ядовитые вещества*. При шлифовании и других видах механической обработки такой древесины образующаяся пыль, мелкие опилки могут вызвать отравления, кожные заболевания.

Входящие в состав древесины танины, смолы и эфирные масла содержат легколетучие вещества, обуславливающие ее *запах*. Особенно сильным запахом обладают хвойные породы. У некоторых иноземных лиственных пород (сандаловое и камфарное дерево, австралийская акация, анисовое дерево) древесина имеет особо приятный запах. По мере высыхания свежесрубленной древесины запах ослабевает. Изменение запаха часто свидетельствует о начавшемся процессе загнивания древесины от воздействия грибов. Пораженная бактериями древесина также приобретает специфический запах. Так, пораженная анаэробными бактериями ядровая древесина дуба имеет сильный уксусный и прогорклый запах. Такая древесина при обычной камерной сушке растрескивается больше здоровой.

Получение и использование целлюлозных материалов

В промышленности используются кислотные, щелочные и нейтральные способы получения целлюлозы



Балансы



Установка рубительная передвижная УРП-600



Щепа для варки целлюлозы



ЦБК. Варочный цех



Способы получения целлюлозы

Кислотный способ.

а) Сульфитный – малосмолистые хвойные породы (ель, пихта) и ряд лиственных пород

БАЛАНСЫ → щепа + $(\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2)$ $\xrightarrow[t = 130 - 150^\circ\text{C}, P = 0,5 - 1\text{МПа}, \tau = 5 - 12\text{час}]{\text{варка}}$ →

целлюлозная масса + сульфитный щелок

Сульфитный щелок используют для получения белковых кормовых дрожжей, этанола и др. продуктов
Химической переработкой из щелока можно получить ванилин, фенолы, ароматические кислоты.

б) Бисульфитный – любая порода

Оборудование и технология похожи на сульфитный способ, но $t = 155 - 165^\circ\text{C}$

Недостатки кислотного способа – непригодность для варки древесины высокосмолистых пород (сульфитный), загрязнения водоемов, длительность процесса, необходимость кислотостойкого оборудования, ограниченная возможность биохимической переработки отработанного щелока из-за низкого содержания в них простейших сахаров (бисульфитный способ)

Способы получения целлюлозы

Щелочной способ.

а) сульфатный – любая порода (в том числе и высокосмолистая – сосна и др.)

БАЛАНСЫ → щепа + (NaOH + Na₂S) $\xrightarrow[\text{варка}]{t = 170 - 180^{\circ}\text{C}, P = 0,8 - 1\text{МПа}, \tau = 3 - 5\text{час}}$ →

целлюлоза + черный щелок.

Черный щелок упаривают смешивают с сульфатом натрия (Na₂SO₄) и прокаливают, органическая часть сгорает, а минеральная употребляется для приготовления свежего варочного раствора (белый щелок).

В качестве побочных продуктов улавливают **скипидар** и снимают с поверхности охлажденного щелока **сульфатное мыло**, разложение которого минеральной кислотой дает таловое масло из которого получают **канифоль** и другие продукты, используемые в **медицине, лакокрасочной, горнодобывающей** и др. отраслях промышленности.

Сульфатный способ позволяет получить более прочные волокна, процесс проходит по замкнутой схеме, уменьшая загрязнение окружающей среды.

б) натронный – лиственные породы

В качестве реагента применяют гидроксид натрия, потери щелочи возмещают добавкой соды.

Способы получения целлюлозы

Нейтральный (моносulfитный или нейтрально-сульфитный).

Только лиственные породы

БАЛАНСЫ → щепа + Na_2SO_4 (или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$)

$t = 160 - 180^\circ\text{C}$, $P = 0,65 - 1,25\text{МПа}$, $\tau = 0,2 - 6\text{час}$ → целлюлоза с большим содержанием
варка

сопутствующих веществ.

Продукция	Полезный выход, %
Целлюлоза	40 – 50
Целлюлоза высокого выхода	50 – 60
Полуцеллюлоза	60 – 80
Древесная масса химическая	85 – 92
Древесная масса белая	95 – 98
Древесная масса бурая	95 – 98

Продукция ЦБК.
Полуцеллюлоза



Древесная масса



Производные целлюлозы

$(C_6H_{10}O_5)_n + NaOH \Rightarrow$ щелочная целлюлоза + сероуглерод \Rightarrow

\Rightarrow ксантогенат целлюлозы + NaOH \Rightarrow вискоза + $H_2SO_4 \Rightarrow$ искусственный шелк

\Rightarrow штапельное волокно

$(C_6H_{10}O_5)_n + (HNO_3 + H_2SO_4) \Rightarrow$ нитроцеллюлоза

$(C_6H_{10}O_5)_n +$ уксусный ангидрид \Rightarrow ацетатцеллюлоза

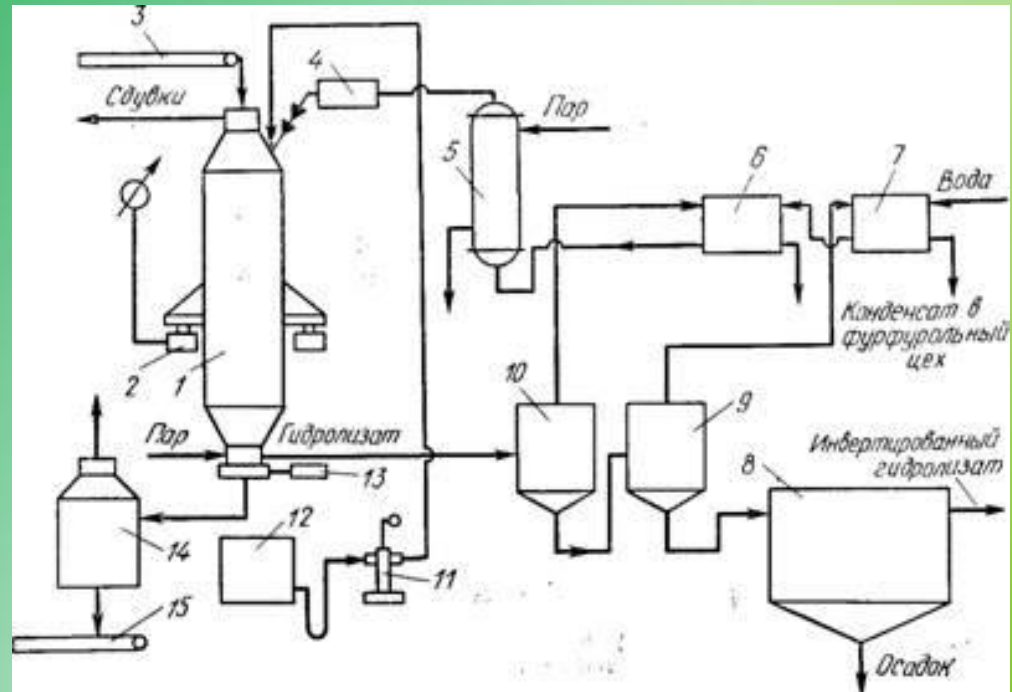
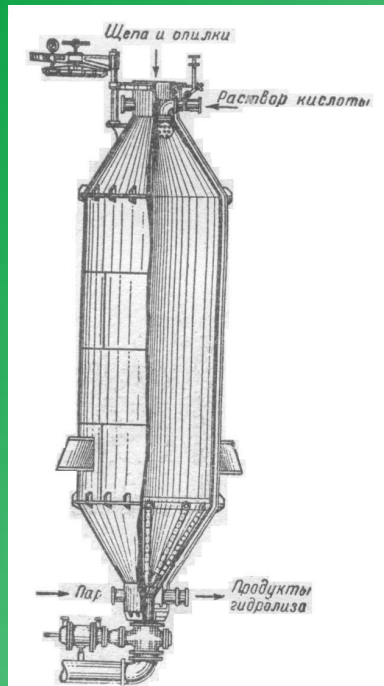
Гидролиз древесины

Древесина + разб. $\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow$ моносахара (глюкоза, ксилоза) \Rightarrow

фурфурол

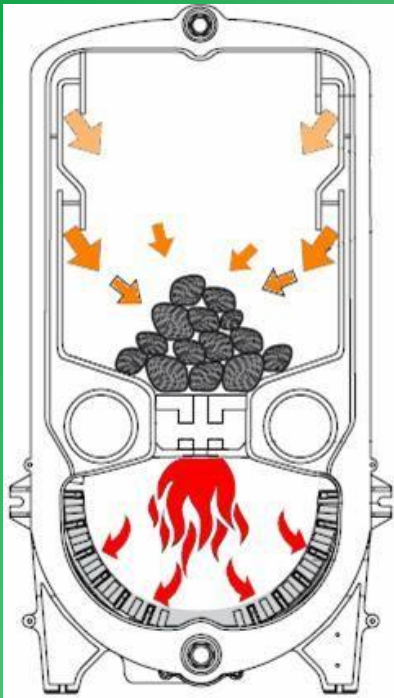
$\Rightarrow \square \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2 \Rightarrow$ кормовые дрожжи

ЛИГНИН



Термическое разложение древесины и коры

- **А) ПИРОЛИЗ (СУХАЯ ПЕРЕГОНКА)** – разложение древесины под действием высокой температуры без доступа воздуха.
- Древесина загружается в *реторты* и нагревается.
- Стадии пиролиза:
 - при температуре 120-150 °С – потеря воды,
 - при температуре 150-275 °С – частичное разложение древесины,
 - при температуре 275-450 °С – главные реакции распада вещества древесины, бурное выделение тепла,
 - при температуре 450-550 °С – прокаливание угля, происходит с дополнительным подводом тепла извне.



- Продукты пиролиза: твердые (древесный уголь), жидкие (жижка) и газообразные (газы).
- *Древесный уголь* – основной продукт пиролиза, обладает высокой сорбционной способностью и используется в металлургии при выплавке цветных металлов и ферросплавов, в производстве полупроводников (из кристаллического кремния) и сероуглерода, для изготовления электродов, в медицине, для очистки воды и растворов (активированный паром уголь), для цементации (придания твердости) стальным деталям. Теплота сгорания такого угля в 2 раза больше, чем теплота сгорания древесины.
- *Жижка* – раствор продуктов разложения древесины; при отслаивании образуются два слоя: верхний – водный и нижний – смоляной.
- Из водного слоя жижки выделяют уксусную кислоту, метиловый спирт, ацетон и другие растворители.
- Из отстойной и растворенной в сырой жижке смолы получают антиокислитель бензина, антисептики (креозот) и другие продукты. В последние годы жидкие продукты пиролиза используются главным образом в качестве топлива.
- *Газы*, образующиеся при пиролизе, используются для обогрева реторт.
- Кора при сухой перегонке по сравнению с древесиной дает больше смолы, угля и газов, но меньше уксусной кислоты и метилового спирта.

- **Б) ГАЗИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ** – превращение твердого топлива в горючий газ, происходит при высокой температуре и ограниченном доступе воздуха или его смеси с паром. Температура в зоне газификации выше 800°C.
- Основная цель – получение горючих газов; перспективно использование компонентов газовой смеси для получения метана, метанола, бензина и других продуктов.

- **В) СЖИГАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И КОРЫ** – окисление в процессе горения.
- Качество древесины как топлива оценивается **теплотой сгорания**.
- Этот показатель представляет собой количество тепла, выделяющееся при полном сгорании 1 кг древесины.
- Низшую (без учета тепла, образующегося при конденсации водяных паров) теплоту сгорания, $Q_{\text{н}}$ кДж/кг можно определить по формуле Д.И. Менделеева:
- $Q_{\text{н}} = 339 C + 1031 H - 109 O - 25 W_{\text{отн}}$,
- где C, H и O – содержание углерода, водорода и кислорода, %.
- $W_{\text{отн}}$ – относительная влажность древесины, %.
- Низшая (массовая) теплота сгорания почти не зависит от породы, т.к. элементный химический состав древесины различных пород примерно одинаков. У сухой древесины теплота сгорания составляет в среднем **19 МДж/кг** (у торфа 16, антрацита 25, мазута 40 МДж/кг).
- С повышением влажности топлива теплота сгорания снижается, и у свежесрубленной древесины она в 2 раза меньше, чем у абсолютно сухой.
- Теплота сгорания коры несколько выше, чем у древесины соответствующей породы (18 – 23 МДж/кг), у бересты – 35 МДж/кг.
- Теплота сгорания единицы объема Q_v МДж/м³ может быть получена умножением $Q_{\text{н}}$ на плотность древесины. Поскольку плотность древесины у разных пород различна, Q_v существенно зависит от породы.
- **Пеллеты** – древесное топливо с улучшенными потребительскими свойствами.
- Это измельченная древесина, спрессованная в цилиндрики диаметром 6 – 8 мм, высотой до 20 мм. Теплота сгорания пеллет при $W_{\text{отн}} \sim 10\%$ составляет 17 МДж/кг.

Получение и использование экстрактивных веществ

Прижизненное извлечение *смолы (живицы)* из древесины хвойных пород достигается путем *подсочки*.

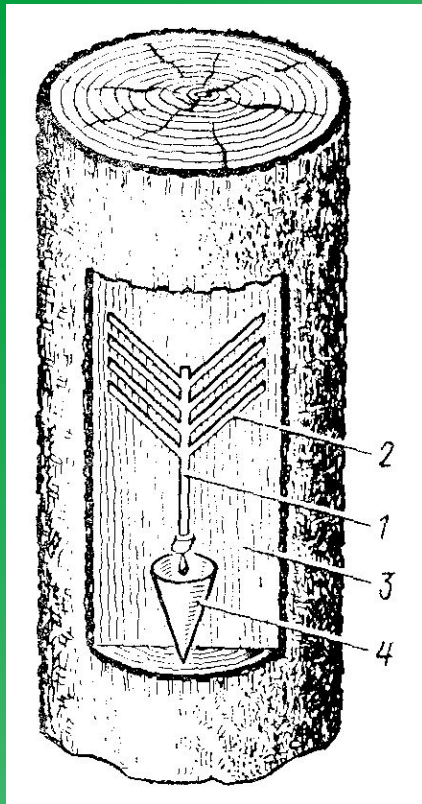


Схема подсочки
сосны:

1 – желобок;

2 – подновки;

3 – карра;

4 – приемник

Дубильные вещества можно получать из коры ивы (8–12 % таннинов), ели (7–12 %), лиственницы (10–15 %), пихты (7–15 %) и некоторых других пород, а также из древесины дуба и каштана, которые соответственно содержат около 5 и 7 % таннинов. Промышленность для производства дубителей использует лиственничное, еловое и ивовое корье, заготавливаемое согласно ГОСТ 6663–74, а также древесное сырье из дуба и каштана (ГОСТ 4106–74). Дубильные вещества экстрагируют горячей водой. Товарными продуктами являются жидкие, тестовидные или твердые порошкообразные дубильные экстракты.

Использование древесной зелени

