

УДК 676.1.022: 674.032

*Р.Е. СМИРНОВ, Ю.Г. БУТКО, С.В. БУЛГАКОВ, И.Л. АШЕВА*С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

Смирнов Рудольф Евгеньевич родился в 1938 г., окончил в 1962 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 110 научных трудов в области производства волокнистых полуфабрикатов.



Бутко Юрий Григорьевич родился в 1920 г., окончил в 1947 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 300 научных трудов в области теории и технологии целлюлозы.



Булгаков Сергей Викторович родился в 1962 г., окончил в 1985 г. Хабаровский политехнический институт, кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет около 20 научных трудов в области производства сульфитной целлюлозы.





Ашева Ирина Леонидовна родилась в 1963 г., окончила в 1990 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, научный сотрудник кафедры технологии целлюлозы С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет около 10 научных трудов в области производства сульфитной целлюлозы.

ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕВОДОВ И ЛИГНИНА ПРИ СУЛЬФИТ-ФОСФОРНОКИСЛОЙ ВАРКЕ ЕЛОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Установлено, что ортофосфорная кислота оказывает менее разрушительное действие на углеводную часть целлюлозы, в частности на глюкоманнан, по сравнению с кислыми сульфитными растворами. Лигнин, растворенный с помощью ортофосфорной кислоты, оказался более деструктурирован, чем переведенный в раствор кислыми сульфитными растворами.

It has been stated that orthophosphoric acid has a less destroying effect on the carbohydrate part of cellulose, glucomannan in particular, compared with sulphite acid solutions. The lignin dissolved by means of orthophosphoric acid proved to be more destructed than that undergone into solution by sulphite acid solutions.

Эффективность варки целлюлозы в конечном счете обусловлена поведением отдельных компонентов древесины в определенных условиях, составляющих особенности процесса. Поэтому, изучая новый сульфит-фосфорнокислый способ варки [2, 3], уделяли внимание поведению углеводов и лигнина при переработке различных пород древесины. В данном сообщении приведены результаты, полученные при обработке еловой древесины.

Для сравнения исследовали также образцы целлюлозы и щелока от бисульфит-сульфитной и традиционной кислой сульфитной варок. Варки проводили в лабораторных автоклавах вместимостью 5 л. Раствор для первой ступени всех двухступенчатых варок готовили на натриевом основании (содержание SO_2 – 3 %, pH 6,0). Для второй ступени сульфит-фосфорнокислой варки использовали ортофосфорную кислоту с концентрацией 0,5 % и бисульфит-сульфитный водный раствор SO_2 с концентрацией 3,5 %. Температура первой ступени обеих варок 160 °С, второй – соответственно 150 и 140 °С. Традиционную варку проводили с кислотой, содержащей 6,0 % SO_2 и 0,8 % Na_2O . Конечная температура варки 140 °С. Продолжительность варок была различной и определя-

лась необходимостью получения образцов целлюлозы с одинаковым содержанием лигнина.

Для анализа углеводного состава исследуемых образцов древесины и твердых остатков после варки использовали метод газожидкостной хроматографии с превращением содержащихся в гидролизатах моносахаридов в летучие альдитолацетаты [4]. Анализ проводили на хроматографе «Сhrom-5» с пламенно-ионизационным детектором.

Для количественного расчета хроматограмм применяли метод внутреннего стандарта, в качестве которого использовали пентаэритрит.

Данные хроматографического анализа твердых остатков представлены в таблице. Здесь же приведен выход целлюлозы, полученной различными способами.

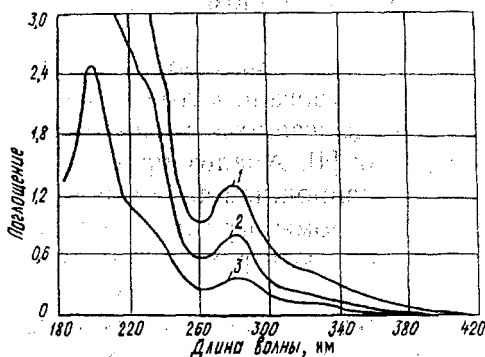
Представленные в таблице результаты позволяют сделать выводы о том, что более высокий выход целлюлозы при сульфит-фосфорнокислой варке обусловлен повышенной стабилизацией гликоманнана и что ортофосфорная кислота обладает наибольшей избирательностью делигнификации за счет специфичности ее воздействия на древесину.

Качественную оценку лигнина, растворенного на второй ступени в ортофосфорной кислоте, проводили с помощью двухлучевого электрофотометра «Specord M-400». Изучаемые растворы представляли собой образцы отработанных щелоков после сульфит-фосфорнокислой, бисульфит-сульфитной и сульфитной варок.

Как видно из рисунка, все три спектральные кривые имеют максимум поглощения в области 280 нм со смещением по направлению к более коротким волнам и более или менее выраженным плечом в области 230 и 310 нм.

Химический состав исходной древесины, твердых остатков и целлюлозы от различных способов варки

Образец	Массовая доля основных компонентов, %						Выход целлюлозы, %
	Лигнин	Арабиноза	Ксилоза	Манноза	Галактоза	Глюкоза	
Древесина ели	30,83	1,20	4,06	11,50	3,06	56,50	-
Древесные остатки после сульфирования (рН 6,0, $t = 160^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч)	21,05	1,06	4,59	12,46	-	63,28	-
Целлюлоза от варок: сульфит-фосфорнокислой	4,63	-	2,82	8,68	-	81,51	54,0
бисульфит-сульфитной	4,38	-	2,77	6,03	-	84,64	52,1
сульфитной	4,27	-	1,67	2,76	-	89,00	48,0



Электронные спектры поглощения отработанных варочных растворов от сульфитной (1), бисульфитно-сульфитной (2) и сульфитно-фосфорнокислой (3) варок

Сравнение максимумов поглощения полученных кривых в области 280 нм показывает, что в лигнине, переведенном в раствор различными способами, содержится неодинаковое количество свободных и этерифицированных гидроксильных групп [1]. Минимальное их содержание обнаружено в лигнине сульфитно-фосфорнокислой варки. Принимая во внимание возможность увеличения плеча спектра за счет кислотной конденсации лигнина, можно предположить, что лигнин, выделенный с помощью H_3PO_4 , наименее конденсирован [1]. Так как на поглощение при длине волны 280 нм значительно влияют примеси продуктов распада полисахаридов древесины (фурфурол, оксиметилфурфурол), щелок, отобранный со второй ступени сульфитно-фосфорнокислой варки, характеризуется наименьшим их содержанием. По максимуму поглощения в области 280 нм можно судить и о степени разрушения самого лигнина. По-видимому, лигнин, переведенный в раствор с помощью H_3PO_4 , больше подвергается деструктивному воздействию.

Выводы

1. Ортофосфорная кислота как делигнифицирующий агент при доварке сульфированных твердых остатков оказывает меньшее разрушающее действие на углеводную часть по сравнению с сернистой кислотой.
2. Повышение выхода целлюлозы при двухступенчатой сульфитно-фосфорнокислой варке происходит за счет лучшего сохранения глюкоманнана.
3. Лигнин, растворенный с помощью ортофосфорной кислоты, более деструктурирован, чем лигнин, перешедший в кислый сульфитный варочный раствор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины (структура, свойства и реакции). - М.: Лесн. пром-сть, 1988. - 512 с. [2]. Сульфитно-фосфорнокислая варка целлюлозы / Р.Е. Смирнов, Ю.Г. Бутко, С.А. Вакуленко и др. // Лесн.