

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.1.023.1

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОКСИКИСЛОТ,  
ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ОТРАБОТАННОГО ОТБЕЛЬНОГО РАСТВОРА

Т. А. ТУМАНОВА, В. А. ЧАСОВЕННАЯ

Ленинградская лесотехническая академия

В процессе отбелки технических целлюлоз отбелочными реагентами образуется сложная смесь органических веществ, относящихся к группам нейтральных веществ, кислот, фенолов, оксикислот, углеводов.

Для разделения органической части отбелочных растворов мы использовали методику, приведенную в работе [1]. Выделенные группы требуют идентификации. В данной статье приведена методика идентификации оксикислот с целью их количественного определения в растворах, которые содержат другие органические группы. Разделение таких сложных смесей возможно только методами хроматографии. Нами использован метод жидкостной, колоночной и тонкослойной хроматографии [2].

В качестве хроматографической колонки использовали стеклянную трубку диаметром 10...15 мм, высотой 300...500 см. Колонку заполняли силикагелем. Предварительно проводили подготовку силикагеля. Силикагель заливали 10 н. раствором соляной кислоты и периодически перемешивали. Через сутки кислоту сливали, силикагель промывали водой и сушили в тонком слое в течение 8...10 ч при 150 °С. В фарфоровую чашку помещали 10...12 г сухого силикагеля, добавляли 10...15 мл воды и перемешивали. Затем увлажненный силикагель заливали хлороформом и небольшими порциями переносили в колонку. Слой сорбента должен быть покрыт жидкостью.

Необходимые реактивы: силикагель марки 100/160, хлороформ, бутиловый спирт, этиловый спирт, аммиак 26 %-й, раствор едкого натра 0,02 м. Индикаторы: бромтимоловый пурпуровый, бромкрезоловый зеленый.

Методика анализа. Навеску анализируемой смеси оксикислот (0,1...0,2 г) растворяли в хлороформе и вносили в хроматографическую колонку. После впитывания раствора в силикагель стенки колонки промывали небольшим количеством хлороформа. Колонку промывали смесью растворителей. Скорость истечения жидкости из колонки — около 1 мл/мин. Жидкость отбирали в мерные пробирки по 5 мл, переносили в конические колбочки на 100 мл и титровали 0,02 м раствором NaOH с индикатором бромкрезоловым пурпуровым.

Порядок приливания растворителей приведен в табл. 1.

Результаты анализа представлены в табл. 2 и на рис. 1, 2.

Таблица 1

Таблица 2

Анализ модельной смеси оксикислот					
Растворитель X : Б (хлороформ : бутанол)	Вымываемая кислота	Кислоты в модельной смеси	Анализ		
			Растворитель X : Б	Внесено в колонку, г	Определено после разделения, г
90 : 10	Миндальная, молочная	Миндальная	90 : 10	0,0234	0,0210
		Молочная	90 : 10	0,0870	0,0808
80 : 20	Гликолевая	Гликолевая	80 : 20	0,0560	0,0571
		Глюконовая	70 : 30	—	0,0340
60 : 40	Яблочная	Яблочная	60 : 40	0,0331	0,0318
30 : 70	Винная	Винная	20 : 80	0,0701	0,0696
50 : 50	Лимонная	Лимонная	50 : 50	0,0672	0,0654

Количественно содержание фракции определяли по общему объему NaOH, пошедшего на титрование всей фракции той или иной кислоты. Идентификацию кислот осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol». Система растворителей — этиловый спирт (96 %-й): аммиак (25 %-й): вода в соотношении 100 : 16 : 12. Обнаружение осуществляли в парах йода и опрыскиванием 0,4 %-м раствором бромкрезолового зеленого в 95 %-м этиловом спирте [3].

Предварительно были установлены значения  $R_f \cdot 100^*$  для индивидуальных кислот: миндальная — 90, молочная — 75, гликолевая — 10, винная — 15, лимонная — 3—5.

Для проверки разработанной методики была приготовлена искусственная смесь из оксикислот и проведено разделение и идентификация этих кислот на хроматографической колонке.

После проведения анализа колонку с силикагелем промывали растворителями (объем 5...10 мл) в порядке убывания растворителя по объему бутанола; последняя порция для промывания — хлороформ (25...30 мл). Промытая колонка с силикагелем готова для проведения следующего анализа.

В табл. 2 приведены результаты разделения модельной смеси оксикислот методом колоночной хроматографии, на рис. 1 — идентификация этих кислот тонкослойной хроматографией.

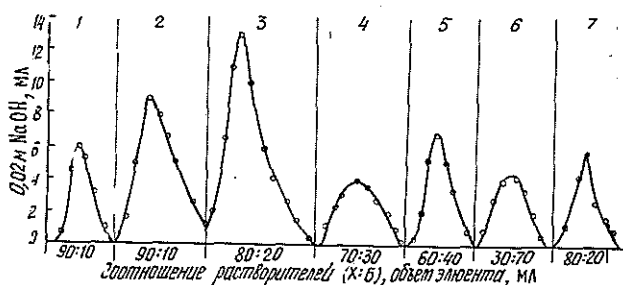


Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси оксикислот: 1 — миндальная; 2 — молочная; 3 — гликолевая; 4 — глюконовая; 5 — яблочная; 6 — винная; 7 — лимонная

По разработанной методике были определены оксикислоты в отработанных отбелных растворах. Предварительно органическая часть этих растворов выделена по методике [1].

Аналізу подвергали растворы небеленой сульфатной целлюлозы из древесины лиственных пород (образцы 2, 3), хвойных пород (образец 1) после обработки различными окислителями (табл. 3) и производственный отработанный отбелный раствор Архангельского ЦБК (степень отбелки (4) —  $\text{ClO}_2$ ).

Таблица 3

Режим обработки  
небеленой сульфатной целлюлозы

Но- мер об- раз- ца	Окси- тель	pH	Темпе- ратура, °C
1	$\text{NaClO}_2$	3,5	70
2	$\text{Cl}_2$	2—3	25
3	$\text{H}_2\text{O}_2$	11	70

Примечание. Продолжительность обработки во всех случаях — 60 мин, расход окислителя — 2 %.

\*  $R_f$  — отношение расстояния центра пятна от точки старта к расстоянию фронта растворителя от старта.

Таблица 4

Результаты разделения смеси оксикислот  
методом колоночной хроматографии

Но- мер об- раз- ца	Внесе- но в ко- лонку смеси окси- кислот, г	Определено кислот, г					Обна- ружено кислот, г
		Мин- даль- ная	Гли- коле- вая	Глюко- новая	Ли- мон- ная	Яб- лоч- ная	
1	0,0530	0,0146	Нет	0,0342	0,0134	Нет	0,0622
2	0,0286	Нет	0,0050	0,0085	0,0082	0,0070	0,0293
3	0,0255	»	0,0144	Нет	0,0098	Нет	0,0242
4	0,1530	»	0,0787	0,0418	0,0289	»	0,1494

Отбелку образцов 1—3 проводили в лабораторных условиях. Результаты анализа представлены в табл. 4 и на рис. 2, 3.

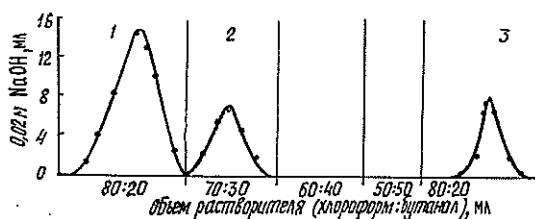


Рис. 2. Хроматограмма оксикислот, выделенных из отработанных отбелных растворов Архангельского ЦБК (степень  $\text{ClO}_2$ ): 1 — гликолевая; 2 — глюконовая; 3 — лимонная

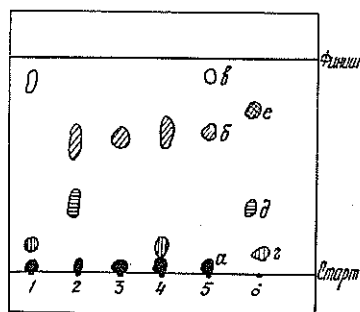


Рис. 3. Тонкослойная хроматограмма оксикислот отработанных отбелных растворов: хлорита (1), хлора (2), пероксида водорода (3), диоксида хлора (4), искусственной смеси (5, 6). Оксикислоты: а — лимонная; б — гликолевая; в — миндальная; г — глюконовая; д — яблочная; е — молочная

Во всех отработанных растворах небеленой сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины после обработки соединениями хлора обнаружены лимонная, гликолевая, глюконовая кислоты. После обработки пероксидом водорода этой же целлюлозы в растворах обнаружены гликолевая и лимонная кислоты. Миндальная кислота найдена только в отработанных растворах хлорида натрия.

В производственных растворах основная часть оксикислот приходится на гликолевую (около 50 %). Общее содержание оксикислот в этих растворах составляет 0,1530 г/л, или 15,3 кг на 1 т целлюлозы.

Таким образом, нами разработана методика выделения и идентификации группы оксикислот отработанных отбелных растворов, основанная на применении жидкостной и тонкослойной хроматографии. Методика проверена на индивидуальных смесях и отработанных отбелных фильзатах. Количественные и качественные характеристики оксикислот зависят от химической природы отбелного реагента. Определено содержание оксикислот в отработанных производственных растворах Архангельского ЦБК. Получены значения  $R_f$  для индивидуальных оксикислот. Эти данные могут быть использованы при анализе оксикислот.

## ЛИТЕРАТУРА

[1]. Васильева А. В., Горохова В. Г., Асеева Н. И. Групповой химический состав черных щелоков химических стоков Байкальского ЦБЗ // *Химия древесины*.— 1976.— № 6.— С. 81—85. [2]. Реакции и методы исследования органических соединений: Сборник.— М.: Госхимиздат, 1951.— 310 с. [3]. Шталь Э. Хроматография в тонких слоях.— М.: Мир, 1965.— 508 с.

Поступила 24 августа 1987 г.

УДК 674.817-41

## ПРИМЕНЕНИЕ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Т. В. СУХАЯ

Белорусский технологический институт

В работе [8] приведены данные о положительном влиянии на качество древесноволокнистых плит (ДВП) мокрого способа производства обработки древесноволокнистой массы слабым раствором серной кислоты. При этом происходят легкий гидролиз гемицеллюлоз, расщепление лигноуглеводных связей и частичная деструкция лигнина с образованием активных функциональных групп, способных участвовать в реакциях поликонденсации.

О повышении активности лигнина древесины под действием серной кислоты говорилось и ранее [4, 5] применительно к процессу варки целлюлозы. Отмечено, что эффективность кислотной обработки древесины может быть усилена дополнительным воздействием окислителя, например, перекиси водорода.

Наши попытки реализовать активацию древесины смесью серной кислоты и перекиси водорода путем введения реагентов как в древесноволокнистую массу, так и в пропарочную камеру дефибратора не привели к успеху: дополнительного положительного эффекта не было получено, что объясняется, вероятно, известной высокой скоростью разложения перекиси водорода в кислой среде.

В Норвежском институте целлюлозы и бумаги [9] и Стокгольмском технологическом институте [11] были проведены исследования по изучению влияния различных окислительных реагентов на процессы получения и качество волокнистых полуфабрикатов. Отмечено повышение прочности и снижение расхода энергии на размол для термомеханической, дефибрерной и рафинерной массы при использовании надуксусной кислоты (НУК), двуокиси хлора и озона. Во всех случаях наилучшие результаты были получены с НУК. Известно [7], что НУК — специфический реагент на лигнин растительных тканей, вызывающий его размягчение, деструкцию и растворение даже в мягких условиях. НУК была использована [10] для выделения из древесины близкого природному лигнина. В настоящее время НУК широко применяют в исследовательской практике для препаративного выделения из древесины холоцеллюлозы [6]. Известен ряд работ [1, 3, 12] по получению технической целлюлозы при варке древесины, в особенности лиственных пород, с надкислотами.

В литературе мы не обнаружили данных о применении НУК при получении ДВП. В работе [3] показано, что НУК способна вызывать изменения в древесинном веществе, повышающие его реакционную способность. Это: расщепление арил-алкильных эфирных связей, окисление спиртовых гидроксильных групп с образованием альдегидов и кислот, реакции альдегидных и кетонных групп с образованием сложных эфиров,