

УДК 676.1.022

**Г.Ф. Прокшин., В.П. Чертовская, С.Г. Цыбакова,
Н.М. Кокрятская, А.П. Вишнякова**

Прокшин Геннадий Федорович родился в 1931 г., окончил в 1955 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института экологических проблем Севера УрО РАН. Имеет более 180 научных трудов в области теоретических основ совершенствования производства целлюлозы с минимальной сорностью из щепы и опилок различного породного и фракционного состава.

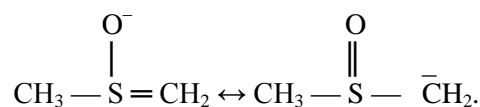


ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДМСО НА МЕХАНИЗМ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ МЕТИЛСЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НАТРОННОЙ И СУЛЬФАТНОЙ ВАРКАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Установлено, что в качестве добавки к варочному щелоку при натронной и сульфатной варках ДМСО интенсифицирует процесс делигнификации не как супернуклеофил димсил, а, в основном, как источник более мягкого нуклеофила S^{2-} , а также CH_3S^- , SO_3^{2-} и метилсернистых соединений CH_3SCH_3 и $CH_3S_2CH_3$, образующихся в щелочной среде при нагревании с древесной щепой в результате сложных гидролитических и окислительно-восстановительных реакций.

целлюлоза, варки, сульфатная и натронная, добавка ДМСО.

Диметилсульфоксид (ДМСО) как растворитель и реагент применяется для проведения многих реакций при пониженных температурах, в том числе и для реакции делигнификации в щелочной водной среде. Поскольку ДМСО в этих условиях вызывает ускорение делигнификации, авторы [2, 3] утверждают, что он выступает в роли сильного нуклеофильного реагента димсил-аниона:



Цель нашего исследования – проверить это утверждение при натронной и сульфатной варках еловой щепы толщиной 2 ... 3 мм с добавкой 20 % ДМСО по отношению к древесине.

Количество серы, введенной с ДМСО, было таким, какое поступает при обычной сульфатной варке с белым щелоком. В черном щелоке после варки содержание серы в виде сульфид-аниона определяли потенциометрическим титрованием с аммиаком азотнокислого серебра [4], метилмеркап-

тан (М), диметилсульфид (ДМС) и диметилдисульфид (ДДС) – газохроматографическим методом [1].

Варку проводили в стальных стаканах-автоклавах в электрообогреваемой глицериновой бане. В автоклав загружали щепу, содержащую 30 г абс. сухой древесины. Гидромодуль 6 : 1. Расход активной щелочи в единицах Na_2O составлял 22 % (6,6 г NaOH при натронной варке), сульфидность белого щелока при сульфатной варке – 25 %, продолжительность подогрева до температуры $t = 170^\circ\text{C}$ – 120 мин, продолжительность варки при $t = 170^\circ\text{C}$ – 120 мин.

Исходное количество серы, заданное с белым щелоком и добавкой ДМСО, а также результаты определения сульфидных, сульфитных анионов и метилсернистых соединений (М, ДМС, ДДС) в черных щелоках на заключительных стадиях натронной и сульфатной варок приведены в табл. 1. Общее количество серы, рассчитанное по содержанию ее в аналитически определяемых соединениях черного щелока, отнесено к заданному количеству серы в составе ДМСО и сульфида натрия (S^{2-}).

Переход сульфоксидной серы в сульфидную S^{2-} (~50 % от заданной) и соотношение метилсернистых соединений и оксидной серы (SO^{2-}_3) отражают сложный характер окислительно-восстановительных превращений ДМСО в процессе как натронной, так и сульфатной варки. Недостающие 28 ... 30 % серы существуют в других формах, которые по использованным методикам не определялись.

Значения констант $\lg K_0$ и n изокINETических стадий (1 и 2) топокинетических уравнений Колмогорова–Ерофеева [5] для скоростей делигнификации L , расходов активной щелочи A и выходов непероара H при

Таблица 1

Варка	Задано с белым щелоком, г		Определено в черном щелоке, г					Рассчитано S, % от заданного
	S^{2-}	S (в ДМСО)	S^{2-}	М	ДМС	ДДС	SO^{2-}_3	
Натронная	0,000	2,710	1,470	0,062	2,480	1,240	1,240	72
Сульфатная	0,600	2,710	1,410	0,355	2,400	3,120	3,120	70

Таблица 2

Уравнение, стадия	Сульфатная варка		Натронная варка	
	$-\lg K_0$	n	$-\lg K_0$	n
$A, 1$	2,42	0,98	2,50	1,09
$A, 2$	1,38	0,48	1,96	0,81
$L, 1$	4,03	1,64	5,45	2,28
$L, 2$	6,18	2,87	8,13	3,73
$H, 1$	3,97	1,57	4,15	1,61
$H, 2$	14,10	7,04	12,4	5,68

натронной (с добавкой ДМСО) и сульфатной (без ДМСО) варках еловой щепы характеризуют одинаковый механизм делигнификации (табл. 2).

Значительное содержание в черном щелоке сульфидной (S^{2-}) и оксидной (SO^{2-}_3) серы, а также ДМС и ДДС указывает на интенсивный процесс превращения ДМСО в активные нуклеофильные реагенты, аналогичные тем, которые обуславливают активацию процессов делигнификации и образования метилсернистых соединений при сульфатной варке. Кроме того, добавка ДМСО при сульфатной варке увеличивает выход М, ДДС, SO^{2-}_3 , что является следствием существенного изменения окислительно-восстановительных процессов в системе в присутствии сульфид-анионов, заданных с исходным белым щелоком.

Таким образом, ДМСО как добавка к варочному щелоку является не супернуклеофилом, что утверждается в работах [2, 3], а лишь источником более мягкого нуклеофила сульфидной серы (S^{2-}), образующегося в щелочной среде при нагревании ДМСО с древесиной и превращающего натронный процесс в более активный сульфатный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние добавок элементарной серы на образование метилсернистых соединений при низкосульфидной сульфатной варке целлюлозы / Г.Ф. Прокшин, Ю.А. Мухин, А.Ф. Троянская, Н.Н. Кокрятская // Лесн. журн. – 1993. – № 2-3. – С. 74–77. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Беннасер Эль-Манаа, Кирюшина М.Ф., Зарубин М.Я. Влияние «жестких» и «мягких» оснований и систем органических растворителей на скорость расщепления фенил- β -D-глюкозидной связи // Химия древесины. – 1987. – № 2. – С. 59–70.
3. Делигнификация древесины водно-диметилсульфоксидными растворами гидроксида натрия / А.П. Карманов, Ю.А. Бобров, В.А. Демин, В.Н. Сюткин // Химическая переработка древесины и ее отходов: Межвуз. сб. науч. тр. ЛТА. – Л., 1988. – С. 76–79.
4. Привалова Т.А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы. – М.: Лесн. пром-сть, 1984. – С. 236.
5. Прокшин Г.Ф., Казаков Я.В. Оценка влияния топохимических процессов на кинетику щелочной варки целлюлозы // Лесн. журн. – 1992. – № 5. – С. 96–99. – (Изв. высш. учеб. заведений).

Архангельский государственный
технический университет

Институт экологических проблем
Севера УрО РАН

Поступила 22.05.2000 г.

*G.F. Prokshin, V.P. Chertovskaya, S.G. Tsybakova, N.M. Kokryatskaya,
A.P. Vishnyakova*

**Influence of Additives of Dimethylsulfoxide on Delignification
Mechanism and Methylsulfur Compounds Formation under Alkaline
and Kraft Pulping**

It is found that dimethylsulfoxide as additive to the cooking liquor under alkaline and kraft pulping intensifies the delignification process not as supernucleophile, but mainly as a source of softer nucleophile S^{2-} , as well as CH_3S^- , SO_3^{2-} and methylsulfur compounds CH_3SCH_3 and $CH_3S_2CH_3$, formed in the alkaline condition under heating with wood chip as a result of complex hydrolytic and oxidation-reduction reactions.
