

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.16.023.143

ОТБЕЛКА РАФИНЕРНОЙ ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ  
ДЕАЭРИРОВАННЫМ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ  
ДИТИОНИТА НАТРИЯТ. А. ТУМАНОВА, А. Р. ГАБРИЕЛЯН, Ю. И. ДЬЯЧЕНКО,  
В. А. ЧАСОВЕННАЯ

Ленинградская лесотехническая академия

При систематическом исследовании сложного комплекса — водного раствора дитионита натрия (ДН) — необходимо выявить участие кислорода в реакциях диспропорционирования и окисления ДН, а также отбельном процессе. Ранее нами [1] были изучены реакции в водных растворах ДН при отбелке рафинерной древесной массы (РДМ) в присутствии кислорода воздуха, распределенного между жидкой и газовой фазами системы. Другие исследователи [5, 7, 9] для снижения потерь ДН на саморазложение и увеличение эффективности отбелки древесной массы рекомендуют создавать «подушку» из инертного газа (азот, гелий) в отбельных башнях над волокнистой суспензией [3, 5, 7].

Цель данной работы — исследовать состав деаэрированного водного раствора ДН при отбелке, а также влияние условий отбелки на белизну и реверсию белизны РДМ.

В качестве полуфабриката использовали РДМ Сыктывкарского ЛПК из древесины ели при степени помола 65 °ШР, белизне 48,9 %, массовой доле лигнина, смол и жиров, зольных веществ соответственно 30,0; 4,2; 0,8 %. Навески небеленой РДМ предварительно, в течение 30 мин обрабатывали раствором ЭДТА при заданной температуре и рН, затем всю систему продували гелием 15 мин, вносили сухую навеску препарата ДН, перемешивали потоком гелия и создавали подушку инертного газа над раствором. В этих условиях систему выдерживали в течение 15...120 мин. Спыты проводили при температуре 20, 35 и 70 °С. Необходимое значение рН отбельного раствора (5, 6 или 7) поддерживали с помощью буферного раствора. Во всех опытах после внесения сухого препарата ДН в суспензию РДМ использовали отбельный раствор следующего состава: дитионит 15,6; сульфит и гидросульфит 6,9; тиосульфат 1,1; сульфат 5,3 ммоль/л. Массовые доли РДМ и ЭДТА в расчете на массу абс. сухого волокна составляют 3,00 и 0,25 % соответственно.

По истечении заданного времени массу извлекали из сосуда и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. В отработанном отбельном растворе определяли содержание остаточного дитионита, гидросульфита, тиосульфата, сульфата. Образование коллоидной серы фиксировали турбидиметрическим методом [3]. Приготовленные отливки из РДМ использовали для определения белизны на лейкометре фирмы «Carl Zeiss Jena». Для изучения зависимости реверсии белизны РДМ от условий отбелки воздействовали УФ-излучением (осветитель КФ-4 со светофильтром УФС-6, диапазон длин волн 340...390 нм, продолжительность освещения 15 ч).

Экспериментальные данные (рис. 1) аппроксимировали уравнениями кубической параболы. Полученные уравнения регрессии харак-

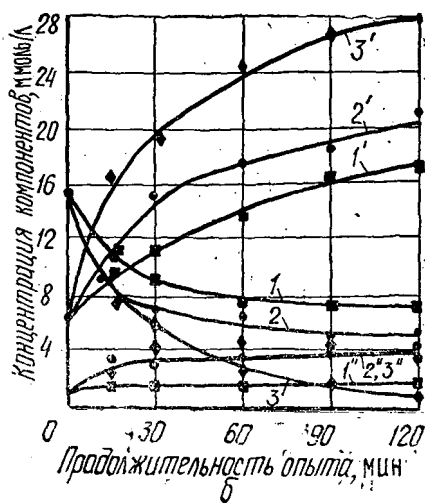
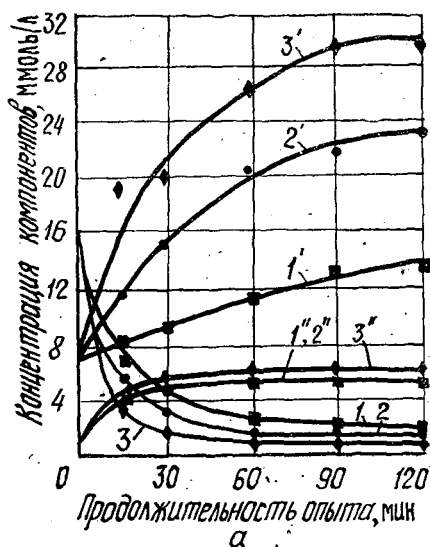
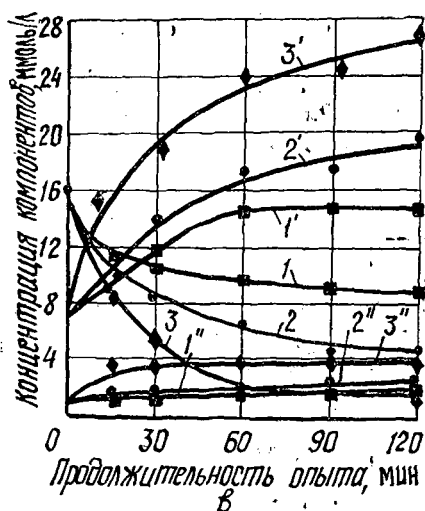


Рис. 1. Изменение состава раствора ДН при отбелке РДМ в деаэрированных растворах при рН 5 (а), рН 6 (б), рН 7 (в): кривые 1, 1', 1'' — 20 °С; кривые 2, 2', 2'' — 35 °С; кривые 3, 3', 3'' — 70 °С; кривые 1, 2, 3 — концентрация  $S_2O_4^{2-}$ ; кривые 1', 2', 3' —  $HSO_3^-$ ; кривые 1'', 2'', 3'' —  $S_2O_3^{2-}$



теризуются коэффициентами множественной детерминации (0,95... 0,99) и проверены на адекватность по критерию Фишера (табл. 1).

Сравнение результатов расчета показывает, что коэффициенты  $b_1$ , отвечающие начальной скорости разложения ДН, возрастают по модулю при снижении рН и в целом с увеличением температуры. При сопоставлении значений коэффициентов  $b_1$  для деаэрированных растворов и растворов, контактировавших с воздухом, следует, что в отсутствие кислорода процесс разложения ДН замедляется (коэффициенты уменьшаются по модулю примерно в 2 раза). Значения коэффициентов  $b_1$ , отвечающих начальной скорости образования  $HSO_3^-$ , растут с увеличением температуры, причем без кислорода они ниже.

При определении эффективного временного порядка процесса разложения ДН была вычислена скорость этого процесса для некоторых значений времени отбелки исходя из уравнений регрессии. Аналогичные расчеты [1] проведены для отбелки РДМ в условиях доступа воздуха. Оказалось, что временной порядок для растворов, находившихся в контакте с воздухом, близок к 0,8. При рН 7 и температурах отбелки

Таблица 1

рН отбелного раствора	Температура отбелки, °С	$S_2O_4^{2-}$				$HSO_3^-$			
		$b_0$	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^4$	$b_3 \cdot 10^5$	$b_0$	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^4$	$b_3 \cdot 10^5$
5	20	15,4	-75,9	172,3	-135	6,8	9,8	-5,2	1
	35	15,1	-92,6	229,6	-190	6,9	33,7	-24,6	6
	70	15,7	-143,0	450,9	-428	7,3	61,7	-63,0	22
6	20	15,2	-40,1	73,4	-42	6,9	16,6	-9,5	2
	35	15,4	-87,4	277,2	-263	6,7	36,2	-39,7	16
	70	15,1	-57,1	92,6	-50	8,1	60,4	-70,3	28
7	20	15,6	-44,4	125,6	-112	6,9	12,6	21,2	-36
	35	15,3	-41,1	69,7	-40	6,8	26,5	-20,0	5
	70	15,4	-64,1	124,1	-89	7,6	73,9	-130,4	83

20 и 35 °С, а также при рН 6 и 20 °С разложение ДН происходит в режиме самоторможения. Деаэрирование растворов усиливает тенденцию к самоторможению: при температурах 20 и 35 °С оно наблюдается для всех значений рН и лишь при 70 °С и рН 5, 6 и 7 уступает место временному порядку  $n \approx 1$ . Таким образом, снижение рН, повышение температуры и наличие кислорода способствуют устранению самоторможения, что можно объяснить облегчением образования интермедиатов; обладающих каталитическим действием.

По результатам анализа рассчитан баланс соединений серы в ходе разложения ДН при продолжительности отбелки 60 мин, представленный в табл. 2.

Таблица 2

Температура отбелки, °С	рН отбелного раствора	Расход $S_2O_4^{2-}$ , %									
		общий		$HSO_3^-$		$S_2O_3^{2-}$		$SO_4^{2-}$		неидентифицированные и $S^0$	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
20	5	82,1	85,2	13,4	31,6	25,4	24,1	0,0	9,3	43,3	20,2
	6	47,4	85,2	22,7	27,8	4,5	27,6	1,3	11,8	18,9	18,0
	7	35,9	62,6	23,7	25,5	1,6	5,1	1,3	14,1	9,3	18,2
35	5	91,0	89,6	41,3	38,3	25,4	27,0	0,0	8,3	24,3	16,0
	6	61,5	89,6	33,6	33,3	16,6	23,5	1,6	7,8	9,7	25,0
	7	57,7	60,7	31,1	29,2	7,0	5,1	1,9	13,2	17,7	13,2
70	5	92,3	94,7	61,5	55,6	32,0	29,7	0,0	7,8	—	1,6
	6	80,1	93,5	56,1	46,3	17,9	24,1	1,9	12,0	4,2	10,9
	7	85,3	94,4	53,2	49,3	17,3	20,3	2,6	10,1	12,2	14,7

Примечание. Здесь и далее, в табл. 3—5: 1 — отбелка РДМ в деаэрированных растворах; 2 — в контрольных растворах.

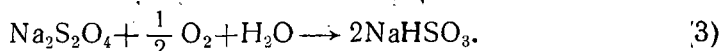
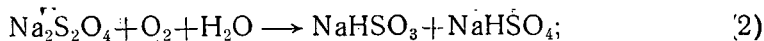
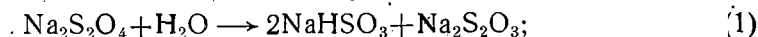
Установлено, что доля разложившегося ДН увеличивается с ростом температуры и уменьшается с ростом рН (особенно при температуре 20 и 35 °С). При повышенной температуре (70 °С) рН раствора слабо влияет на разложение ДН. В таблице для сравнения приведены данные об отбелке РДМ в тех же условиях, но при контакте с воздухом (контрольные растворы). В отсутствие кислорода, более всего, проявляется воздействие рН раствора на разложение ДН при рН, равном 6 и 7. В этом случае расход ДН на разложение уменьшается от 10 % (для рН 7 и температуры 70 °С) до 38 % (для рН 6 и 20 °С). Разница между расходами ДН в деаэрированных и контрольных рас-

ворах снижается с ростом температуры. Отсутствие кислорода практически не влияет на степень разложения ДН при рН 5.

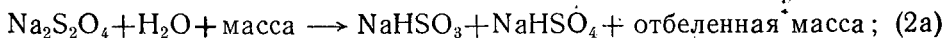
Основным продуктом разложения ДН являются гидросульфит-ионы. Доля расхода дитионита на их образование увеличивается с ростом температуры. Образование  $\text{HSO}_3^-$  слабо зависит от рН и наличия кислорода.

С увеличением температуры и снижением рН растет доля расхода ДН на образование тиосульфата. Проведение отбелки в отсутствие кислорода уменьшает долю разложения ДН с образованием  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (рН 6 и 7), особенно при 20 °С. В бескислородных условиях значительно снижается доля ДН на окисление до сульфата (1...2 %), причем в кислой среде реакция окисления практически не протекает.

Ранее было показано, что процессы разложения ДН сводятся в основном к трем брутто-реакциям:



В присутствии волокнистой массы возможны также реакции



Как видно из табл. 3, основной при отбелке является реакция (1). Ее доля увеличивается с ростом температуры и переходом в слабокислую среду до 50 %. Отсутствие кислорода практически не влияет на вклад этой реакции в общий отбельный процесс.

Таблица 3

рН отбельного раствора	Температура отбелки, °С	Доля расхода ДН на реакции							
		общего разложения		(1)		(2) + (2a)		(3) + (3a)	
		1	2	1	2	1	2	1	2
5	20	0,82	0,85	0,62	0,60	0,00	0,06	0,00	0,00
	35	0,91	0,90	0,55	0,60	0,00	0,06	0,17	0,03
	70	0,92	0,95	0,70	0,57	0,00	0,08	0,32	0,15
6	20	0,47	0,85	0,16	0,57	0,06	0,16	0,35	0,00
	35	0,62	0,90	0,54	0,55	0,05	0,08	0,25	0,00
	70	0,80	0,94	0,45	0,49	0,05	0,11	0,45	0,11
7	20	0,36	0,62	0,07	0,22	0,07	0,19	0,50	0,09
	35	0,58	0,61	0,24	0,20	0,06	0,21	0,38	0,10
	70	0,85	0,94	0,40	0,43	0,06	0,19	0,39	0,12

Реакция окисления дитионита (2) сильно подавлена в деаэрированном растворе; небольшое количество образовавшегося сульфата можно отнести за счет реакции (2a). Ее доля составляет в общем процессе 5...6 %.

Реакция (3) в условиях опыта при отсутствии кислорода не протекает, поэтому рассчитанную долю можно отнести к реакции (3a). Доля этой реакции в общем процессе составляет 20...45 %; скорость ее сильно зависит от рН при температуре 20 и 35°, но мало — при 70 °С. Отсутствие кислорода увеличивает долю реакции (3a) в общем процессе разложения ДН.

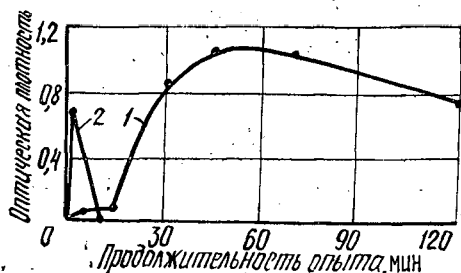
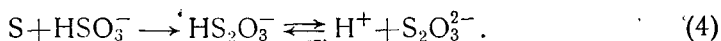


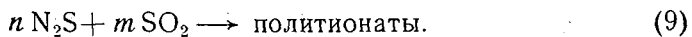
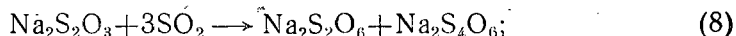
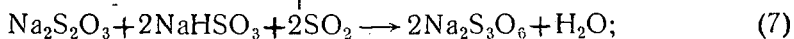
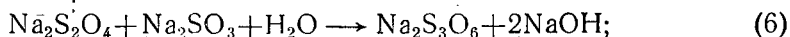
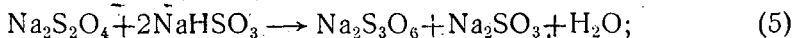
Рис. 2. Изменение оптической плотности ( $\lambda = 400$  нм) деаэрированных растворов ДН при отбелке РДМ и рН 5: 1 — 20; 2 — 70 °С.

Доля неидентифицированных соединений серы (см. табл. 2) доходит до 43 %; с повышением температуры и при переходе к нейтральной среде она уменьшается. Как показали турбидиметрические определения (рис. 2), коллоидная сера образуется в отбельных растворах ДН только при рН 5 и пониженных температурах. При 70 °С в первые 3 мин наблюдается появление серы, которая взаимодействует с гидросульфит-ионами, образуя тиосульфат:



Полиитионаты в отбельных растворах были определены методом тонкослойной хроматографии [6, 8, 9] на пластинках «Silufol UV 254». Использована элюентная система пропанол — 25 %-й раствор аммиака — вода в соотношении 88:5:7; обнаруживающий реагент — свежеприготовленный раствор нитрата диаминсеребра [9].

Во всех отработанных отбельных растворах ДН выявлены ионы  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$  (коэффициент  $R_f = 0,09$ ),  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  ( $R_f = 0,20$ ). При повышенной температуре и рН 6 и 7 в растворах установлено преобладание ионов  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , а при рН 5 и всех исследуемых значениях температуры —  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ . Появление полиитионатов можно показать на следующих реакциях [2, 4, 10]:



Образование ионов  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$  можно объяснить протеканием реакций (5), (8) и (9), а ионов  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  — (8) и (9).

Данные табл. 4 позволяют количественно оценить содержание сухого остатка в растворе ДН после отбелки РДМ в деаэрированных и контрольных растворах. Общее количество сухого остатка в присутст-

Таблица 4.

рН отбельного раствора	Сухой остаток, г/100 г РДМ					
	Всего		Минеральная часть		Органическая часть	
	1	2	1	2	1	2
5	11,4	52,1	5,0	27,1	6,4	25,0
6	18,7	36,6	1,4	15,0	17,3	21,6
7	17,8	39,0	2,4	15,7	15,4	23,3

вии кислорода в 2—4 раза больше, чем в деаэрированных растворах. Изменение механизма отбелки отражается и на соотношении органической и минеральной частей остатка. При pH 5 это соотношение близко к 1:1 в деаэрированных и контрольных растворах. При других значениях в контрольных растворах оно остается неизменным, а в деаэрированных смещается в сторону преобладания органической части.

Зависимость прироста белизны  $\Delta B$  от условий отбелки показана на рис. 3. Наибольший прирост белизны при отбелке РДМ как в деаэрированных, так и в контрольных растворах, приходится на первые 60 мин отбелки; в дальнейшем она может снижаться, особенно в растворах с pH 5. Проведение отбелки в деаэрированном растворе не влияет на прирост белизны при температуре 20 °С, но увеличивает его при 35 °С и уменьшает при 70 °С.

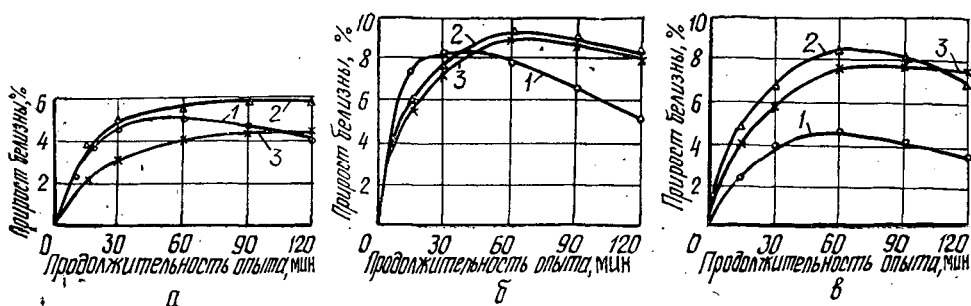


Рис. 3. Влияние продолжительности отбелки на прирост белизны РДМ при температуре отбелочного раствора 20 (а), 35 (б) и 70 °С (в) и pH 5 (кривая 1), pH 6 (кривая 2) и pH 7 (кривая 3)

В табл. 5 приведены данные о влиянии параметров процесса на прирост и реверсию белизны образцов РДМ при времени отбелки 60 мин. Образцы, отбеленные в деаэрированном растворе при pH 5 и 6, подвергаются большей реверсии, чем контрольные, тогда как при pH 7 влияние деаэрирования является противоположным. Максимальная белизна образцов наблюдается при всех значениях pH и температуре 35 °С. Повышение температуры отбелочных растворов способствует образованию хромофоров.

Таблица 5

pH отбелочного раствора	Прирост белизны (числитель) и реверсия белизны (знаменатель) при температуре отбелки, °С					
	20		35		70	
	1	2	1	2	1	2
5	4,9	2,8	8,0	5,2	6,9	8,7
	5,3	2,5	5,0	3,1	4,4	3,3
6	5,1	4,2	9,3	6,1	8,4	11,1
	5,7	1,7	6,8	2,1	6,1	3,8
7	4,7	5,6	9,0	7,3	7,7	12,4
	4,6	6,0	3,2	4,8	2,8	5,0

#### Выводы

1. Кислород участвует в отбелочном процессе, особенно при повышенных температурах, при этом скорость реакции разложения дитионита с образованием гидросульфита увеличивается.

2. Ведение отбелки в деаэрированном растворе изменяет соотношение основных реакций, протекающих при отбелке РДМ дитионитом натрия. При 20 °С основной реакцией следует считать реакцию гидролиза дитионита с образованием гидросульфита и тиосульфата. При повышенной температуре ДН расходуется на отбелку с образованием тиосульфата.

3. Температура отбелки 35 °С, дающая наибольший прирост белизны при одновременном снижении реверсии, является оптимальной.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Влияние хелатного соединения на процесс отбелки древесной массы растворами дитионита натрия / Т. А. Туманова, А. Р. Габриелян, В. А. Часовенная и др. // Лесн. журн.—1991.— № 3.— С. 81—86.— (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Зильберман Я. И., Фридман В. М. О взаимодействии сероводорода с солями сернистой кислоты. III. Влияние концентрации водородных ионов на направление процесса // Журн. общей химии.—1941.— Т. II, вып. 5, 6.— С. 363—370. [3]. Běl Z. Stabilizacja roztworu dwutlenitru sodowego stosowanego do bielenia Sieru // Prz. Pap.—1983.— Т. 39, N 5.— С. 163—167. [4]. Cermák V., Smutek M. Mechanism of decomposition of dithionite in aqueous solutions // Coll. Czech. Chem. Commun.—1975.— Vol 40, N 11.— P. 3241—3264. [5]. Fliet A. Formation de thiosulfate dans les systems de blanchiment des pates mecaniques // Conf. technol. estivale Pointe-an-Pic, 28—29 Mai, 1987.— S. 1, s.a.— P. 43—52. [6]. Kelly D. P. Thin-layer chromatography of inorganic sulfur compounds // T. Chromatog.—1970.— Vol. 51, N 3.— P. 343—345. [7]. Medium consistency hydrosulphite brightening of mechanical pulp / D. M. Mc. Arthur, A. E. Willoeghby, S. H. Baldwin, P. Whiting // Paperi ja Puu.—1988.— Vol. 70, N 6.— P. 528—533. [8]. Naito K., Takei S., Okabe T. The chemical behaviour of low valence sulfur compounds. II. Thin-layer chromatographic separation and photometric determination of low valence sulfur compounds // Bull. Chem. Soc. Tap.—1970.— Vol. 43, N 5.— P. 1360—1364. [9]. Seiler H., Erlenmeyer H. Dünnschichtchromatographische Trennung von Sulfaten und Polythionaten // Helv. Chim. Acta.—1964. Vol. 47, Fasc. 1.— P. 264—266. [10]. Spencer M. S. Chemistry of sodium dithionite. Part I. Kinetics of decomposition in aqueous bisulphite solutions // Trans. Faraday Soc.—1967.— Vol. 63, N 538, pt. 10.— P. 2510—2515.

Поступила 22 апреля 1991 г.

УДК 547.916

### ХВОЙНЫЙ ВОСК КЕДРА

Г. В. ТИХОМИРОВА, О. И. ЛЕБЕДЕВА, Л. П. РУБЧЕВСКАЯ

Сибирский технологический институт

В данной работе представлены результаты исследований воскообразных веществ, полученных экстракцией древесной зелени кедр.

Модельные деревья отбирали обычными методами [3, 4] в естественных древостоях III класса возраста, III класса бонитета, произрастающих на дерново-подзолистых почвах в южной подзоне тайги (Емельяновский лесхоз Красноярского края). Отбор древесной зелени производили во второй декаде декабря 1989 г. с каждой трети кроны дерева. Данные усредняли, а затем составляли общую пробу для 30 моделей. Полученная зелень соответствовала требованиям ГОСТ 21769—84 и по своим характеристикам относилась к первому сорту [1].

Измельченную древесную зелень кедр исчерпывающе экстрагировали бензином в аппарате Сокслета. Для выделения воскообразных веществ бензиновые экстракты выдерживали в течение 24 ч при температуре 10 °С, осадок отфильтровывали. Выход воскообразных веществ, определенный весовым методом, составил 5,5 % в пересчете на абс. сухую зелень. Для удаления примесей полученные воскообразные вещества пересаждали в бензине, в результате чего получали осадок