ИЗВЕСТИЯ КАРЕЛЬСКОГО И КОЛЬСКОГО ФИЛИАЛОВ АН СССР

№ 2 1958

М. Н. ЛЕТОНМЯКИ, Н. Ф. КОМШИЛОВ

СОСТАВ ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКОВ И ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ ЛИГНИНА

Первое исследование черных щелоков сульфат-целлюлозного производства было предпринято Классоном в 1893 г. (Непенин, 1940). Он сравнил состав черных щелоков, получающихся при чисто натронной и сульфатной варках, и нашел, что они ничем существенно не отличаются друг от друга. В том и другом щелоке были найдены лигнин, жирные и смоляные кислоты, муравьиная и уксусная кислоты, а также различные окси-кислоты невыясненного строения. Позднее производились анализы как натронного (Непенин, 1940), так и сульфатного (Павлинова, 1952) щелоков, но существенного прогресса в расшифровке состава органической части этих растворов не произошло.

Нами был произведен детальный анализ черных щелоков Сегежского комбината (Комшилов, Летонмяки, 1955). Целью исследования было выяснение причин выпадения осадка в выпарных аппаратах. Этот осадок, забивая аппараты, выводил из строя цех регенерации. Было выяснено, что выпадение осадка возникало в результате разрушения коллоидной системы раствора черного щелока при недостатке активной щелочи в щелоке.

В настоящей работе сравнивается состав двух образцов черных щелоков, полученных из Сегежского комбината, где производится варка сосновой древесины на крафт-целлюлозу, и двух образцов черных щелоков, полученных из Питкярантского завода Карельской АССР, выпускающего белимую целлюлозу.

Табл. 1 показывает, что черные щелока того и другого предприятий по составу отличаются друг от друга. Можно отметить, что черный щелок Питкярантского завода содержит больше свободного едкого натра и сернистого натрия, а также содержит больше натрия, связанного органикой. Это вполне понятно, так как для варки белимой сульфатной целлюлозы употребляется варочный щелок с большим содержанием активной щелочи, чем для варки на крафт-целлюлозу.

Как и в предыдущем сообщении (Комшилов, Летонмяки, 1955), мы поставили перед собой задачу разобраться в коллоидно-химических явлениях, связанных с образованием черного щелока. Изучение этих явлений мы начали с выяснения того, как распределяется натрий, связанный органическими кислотами и лигнином.

Таблица 1

Состав черных щелоков

Наименование соединения в анализируемом материале	% от абсолютно сухого вещества			
	Сегежского комбината		Питкярантского завода	
	1955 Уд. веса 1,270	1955 Уд. веса 1,285	1956 Уд. веса 1,086 № 6369	1956 Уд. веса 1,096 № 6365
Сульфат	3,66	3,70	3,90	4,41
Сода	19,91	17,94	17,46	15,85
Свободный едкий натр	0,39	0,43	1,23	2,02
Сернистый натрий	0,52	0,44	2,94	2,08
Натрий хлористый	0,89	0,62	—	—
Натрий, связанный с органикой	7,58	8,53	9,38	9,34
Лигнин, растворимый в метаноле	25,66	24,76	19,65	26,03
Лигнин, не растворимый в метаноле	6,93	9,47	14,18	10,75
Целлюлоза	0,36	0,02	1,25	1,41
Полисахариды	0,94	0,83	0,30	0,28
Сахара	0,78	0,96	0,91	0,85
Смолы нейтральные	0,84	0,61	0,71	0,79
Жирные кислоты	1,68	1,52	0,90	1,16
Смоляные кислоты	1,59	1,98	1,71	1,10
Окисленные смоляные кислоты	0,46	1,22	1,16	1,35
Муравьиная кислота	2,13	2,57	3,90	4,84
Уксусная кислота	2,07	0,54	0,71	—
Другие продукты разрушения лигнина и гемицеллюлозы	23,68	22,10	20,73	19,10
Неопределено и потери		2,47		
Избыток	0,06		1,11	1,36
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0

Данные табл. 2 показывают, что основное количество натрия 4,83—5,16% из 7,58—9,34% расходуется не на лигнин, а на органические кислоты черного щелока. При этом было подмечено, что при варке древесины на белимую целлюлозу, лигнином связано натрия значительно больше, а именно 4,24—4,41% против 2,42—3,02%, что соответственно отражают цифры, приведенные в табл. 3.

В настоящей статье, кроме того, приводятся данные по количеству метоксильных групп и серы во всех образцах лигнина. Как показывают цифры, приведенные в табл. 4 и 5, по количеству метоксильных групп и серы сегежские лигнины ничем существенно не отличаются от питкярантских. На основании приведенных цифр можно только подтвердить уже сделанный ранее другими авторами вывод о том, что в растворимом в метаноле лигнине серы содержится в 2 раза больше, чем в нерастворимом.

Таблица 2

Распределение натрия, связанного с органическими соединениями

Наименование продуктов	Эквивалент	В % от абсолютно сухого вещ-ва			
		Сегежского комбината		Питкярантского завода	
		1955 г.	1955 г.	1956 г.	1956 г.
		Уд. вес 1,270	Уд. вес 1,285	Уд. вес 1,086	Уд. вес 1,096
Муравьиная кислота	46,03	1,06	1,28	1,94	2,41
Уксусная кислота	60,05	0,79	0,21	0,27	0,00
Жирные кислоты (в пересчете на олеиновую кислоту)	282,45	0,12	0,12	0,08	0,09
Смоляные кислоты	302,24	0,12	0,15	0,13	0,08
Окисленные смоляные кислоты $C_{20}H_{30}O_5$	350,24	0,03	0,93	0,08	0,09
Продукты разрушения лигнина и гемицеллюлозы $C_6H_{12}O_6$	180,10[1]	3,02	2,82	2,64	2,26
Лигнин (по разности)		2,42	3,02	4,24	4,41
Итого: (по табл. 1)		7,58	8,53	9,38	9,34

[1] Эквивалент опытный для смеси продуктов разрушения лигнина и гемицеллюлоз: 177,89; 179,04.

Таблица 3

Содержание натрия в лигнине

Анализируемые образцы	% лигнина от абс. сух. в-ва (по табл. 1)	% натрия, реагирующего с лигнином от абс. сух. в-ва (по табл. 2)	% натрия в лигнине	% натрия в лигнине. Проверка титрованием	
				растворимом	нерастворимом
Сегежский щелок 1,270	32,59	2,42	6,93	8,67	8,33
» » 1,285	34,23	3,02	8,14	7,88	7,76
Питкярантский щелок 1,086	33,83	4,24	11,19	10,54	9,73
» » 1,096	36,78	4,41	10,76	9,31	10,11

Табл. 6 показывает, что среди органических веществ черного щелока лигнин несомненно способен связывать серу, все же остальные вещества с гидросульфидом вероятно не реагируют.

Далее, мы сочли возможным предпринять попытку разобраться в вопросе о том, по каким функциональным группам распределяется

Таблица 4

Содержание метоксильных групп в лигнине

Анализируемые образцы		% метоксильных групп на абс. сух. вещ. лигнина		
		в растворимом	в нерастворимом	общее содержание (расчет)
Сегежский	1,270	12,22	12,06	12,19
»	1,285	11,68	11,89	11,74
Питкярантский	1,086	10,98	10,38	10,73
»	1,095	11,57	12,46	11,83

Таблица 5

Содержание серы в лигнине

Анализируемые образцы		% серы на абс. сух. вещ. лигнина			% серы на абс. сух. вещ. черного щелока
		в растворимом	в нерастворимом	общее содержание	
Сегежский	1,270	1,33	0,71	1,21	0,37
»	1,285	0,80	0,57	0,74	0,22
Питкярантский	1,086	1,15	0,53	0,89	0,26
»	1,095	1,11	0,62	0,97	0,26

Таблица 6

Распределение серы в веществах черного щелока

Наименование продуктов	% от абс. сух. вещ. черного щелока			
	Сегежского комбината		Питкярантского завода	
	уд. вес 1,270	уд. вес 1,285	уд. вес 1,086	уд. вес 1,095
Сульфат	0,83	0,81	0,89	1,05
Сернистый натрий	0,21	0,18	1,20	0,85
Лигнин (по табл. 5)	0,37	0,22	0,26	0,26
В остальных органических веществах (по разности)	—	0,27	0,06	0,00
Избыток	—0,15	—	—	—
Итого	1,26	1,48	2,41	2,16

натрий в молекуле лигнина. Данные табл. 7 позволяют сделать вывод о том, что меньше всего натрия вступает в реакцию при расщеплении лигнина гидросульфидом натрия. Этим путем внедряется 5,72—12,55% всего прореагировавшего с лигнином натрия. Значительно больше, от 23,24 до 31,89% натрия внедряется в лигнин в результате отщепления метоксильных групп. Еще больше, от 55,56 до 70,26% натрия присоединяется в результате взаимодействия едкого натра со свободными фенольными, энольными и кислотными группами.

Таблица 7

Распределение натрия в сульфатном лигнине

Направления, по которым внедряется натрий в сульфатный лигнин	Сегежский комбинат		Питкярантский завод	
	Уд. вес 1,270	Уд. вес 1,285	Уд. вес 1,086	Уд. вес 1,095
При расщеплении лигнина гидросульфидом натрия				
В % от натрия в лигнине	12,55	6,51	5,72	6,50
В % от абс. сух. лигнина[1]	0,87	0,53	0,64	0,70
При отщеплении части метоксильных групп от лигнина				
В % от натрия в лигнине	31,89	31,82	29,67	23,24
В % от абс. сух. лигнина[2]	2,21	2,59	3,32	2,50
В результате прочих реакций (по разности)				
В % от натрия в лигнине	55,56	61,67	64,61	70,26
В % от абс. сух. лигнина	3,85	5,02	7,23	7,56
Итого в % от натрия в лигнине	100,00	100,00	100,00	100,00
В % от абс. сух. лигнина (по табл. 3)	6,93	8,14	11,19	10,76

[1] % натрия, вступившего в реакцию при расщеплении лигнина гидросульфидом натрия, определялся по формуле:

$$\frac{\text{Атомный вес натрия}}{\text{Атомный вес серы}} \text{ \% серы в лигнине (по табл. 5)}$$

[2] Для производства расчетов нам пришлось определить количество метоксильных групп в сосновом природном лигнине, выделенном медноаммиачным способом. Содержание их по нашим данным составляет 14,41%.

По данным Е. Бекмана, О. Лайше и Ф. Лемана (Браунс, 1952) содержание метоксильных групп в лигнине, выделенном из сосновой древесины в мягких условиях щелочной обработки, составляет 15,86 и 15,26%. По данным Ф. Ф. Норда и В. Шуберта (Браунс, 1952) природный лигнин сосны содержит 15,3% метоксильных групп. По данным В. Д. Богомолова (1956), медноаммиачный лигнин, выделенный из сосновой древесины, содержит 15,32 и 15,39% или в среднем 15,35 % метоксильных групп. Последняя цифра нами была принята для расчета.

% натрия, присоединившегося в результате отщепления части метоксильных групп от лигнина, определялся по формуле:

$$\frac{\text{Атомный вес натрия}}{\text{Эквивалент метоксила}} \text{ \% отщепившихся метоксильных групп}$$

В свою очередь % отщепившихся метоксильных групп вычислялся по формуле:

$$\frac{15{,}35 \cdot 100}{100 + \text{\% серы в лигнине (по табл. 5)}} - \text{\% метоксильных групп, оставшихся в сульфатном лигнине (по табл. 4)}$$

При этом считаем необходимым отметить, что наблюдается различие в результатах взаимодействия едкого натра со свободными кислотными, фенольными и энольными группами для сегежского и питкярантского лигнинов. Для сегежского лигнина последним путем присоединилось 55,56—61,67% от всего прореагировавшего с лигнином натрия, а для питкярантского лигнина этих групп оказалось больше и в данном направлении прореагировало 64,61—70,26% от всего натрия в лигнине.

Б. Д. Богомолов (1956) на опытном материале доказал, что кислотные и энольные группы лигнина имеют вторичное происхождение. Он показал, что в лигнине, выделенном медноаммиачным методом, карбоксильные группы отсутствуют, а сумма фенольных и энольных гидроксильных групп очень мала и не превышает 2,18% от веса лигнина, в то время как содержание простых алифатических гидроксильных групп составляет значительно большую сумму, а именно около 8%. Совершенно иная картина получилась после анализа сульфатного лигнина. В последнем произошло уменьшение алифатических гидроксильных групп до 1,55%, возросла сумма фенольных и энольных гидроксильных групп до 6,93% и появилось 1,62% гидроксилов кислотных групп.

На основании приведенных цифр (наших и Богомолова Б. Д.) мы можем предполагать наличие окислительно восстановительных процессов и процессов дегидратации лигнина, проходящих в варочных котлах сульфат-целлюлозных заводов. Надо полагать, что конечные гидроксилированные группы лигнина теряют воду. Весьма вероятно, что происходит процесс подобный тому, какой возникает при дегидратации сахаров. Мы эти процессы показываем в следующем виде: $3R-CHOH-CHOH-CH_2OH \rightarrow 2R-CH_2-CO-CH_3 + R-CH_2-COOH + HCOOH + 3H_2O$. Причем муравьиная кислота может возникнуть при разрушении следующего соединения: $R-CH_2-CO-COOH + H_2O \rightarrow R-CH_2COOH + HCOOH$.

Если прийти к заключению, что образование муравьиной кислоты связано с окислительно-восстановительными процессами, то на основании данных табл. 1 можно также сделать вывод о том, что в питкярантских черных щелоках окислительно-восстановительные реакции и реакции дегидратации идут интенсивнее, так как муравьиной кислоты в них в среднем больше на 2,02%.

Количество натрия 6,93—8,14% (см. табл. 3), которое содержится в сегежском лигнине, оказывается вполне достаточным для того, чтобы в черном щелоке создался коллоидный раствор лигнина, вполне устойчивый при содержании активной щелочи в щелоке не менее 1,14% в пересчете на окись натрия от абсолютно сухого вещества. То, что питкярантский лигнин вступает в реакцию с большим количеством молекул едкого натра, чем сегежский, не может рассматриваться как положительное явление с точки зрения расхода белого щелока. Кроме того, более интенсивное воздействие едкого натра на лигнин вызывает разрушение молекулы лигнина (Никитин, Чочиева, 1954). На основании цифрового материала (табл. 8) мы делаем вывод о том, что непрерывное поглощение щелочи лигнином связано с непрерывным возрастанием количества низкомолекулярных фракций. Данные табл. 8 также показывают, что дважды высаженный лигнин может иметь одну и ту же способность

Таблица 8

Содержание натрия в различных образцах щелочного лигнина, полученных в лабораторных условиях

Анализируемые образцы	Лигнин, высаженный из черного щелока		Лигнин, вторично высаженный из щелочного раствора		
	% натрия в лигнине		% высаженного лигнина	% натрия в лигнине	
	Растворение и 30 мин. кипячение	Дополнительное 10 суточн. выстаивание[1] и 30 мин. кипяч.		Растворение и 30 мин. кипячение	Дополнительное 10 суточн. выстаивание[1] и 30 мин. кипяч.
Из сегежского щелока 1,270	7,54	12,12	80,96	9,77	16,17
Из сегежского щелока 1,285	7,75	12,04	76,08	8,41	15,04
Из питкярантского щелока 1,086 . .	9,55	14,11	68,67	8,01	13,10
Из питкярантского щелока 1,096 . .	8,88	15,36	79,45	9,45	13,01

Примечание. Весь цифровой материал, приведенный в таблицах, является средним двух определений.

связывать щелочь как для сегежских, так и для питкярантских образцов. Это, по нашему мнению, является указанием на то, что в процессе щелочной обработки состав и строение высокомолекулярных лигнинов сближается.

Выводы

1. Дан состав черных щелоков Сегежского комбината и Питкярантского завода.

2. Сделана попытка показать те изменения, которые происходят с лигнином при воздействии щелочи. Мы предполагаем, что в боковых гидратированных цепях происходят окислительно-восстановительные процессы и процессы дегидратирования, возникают энольные группы и кислоты по следующей схеме: $3R—CHOH—CHOH—CH_2OH \rightarrow 2R—CH_2CO—CH_3 + R—CH_2COOH + HCOOH + 3H_2O$. Причем муравьиная кислота возможно возникает при разрушении следующего соединения: $R—CH_2—CO—COOH + H_2O \rightarrow R—CH_2COOH + HCOOH$.

3. Лигнин под воздействием щелочи не только видоизменяется по выше приведенным реакциям, но и разрушается.

Лаборатория лесохимии
Карельского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
26/XII 1957

[1] 10 суточное выстаивание щелочного лигнина проводилось в колбах, закрытых плотной резиновой пробкой. Перед укупоркой раствор доводился до кипения.

ЛИТЕРАТУРА

Непенин Н. Н. Производство целлюлозы. Гослестехиздат, 1940, стр. 615.
Павлинова Р. М. Изв. Всес. науч.-иссл. ин-та озерного и речного рыбного хоз., т. 31, Пищепромиздат, 1952, стр. 82.
Комшилов Н. Ф., Летонмяки М. Н. Журн. „Бум. пром." № 3, 1955, стр. 5.
Богомолов Б. Д. Тр. Лесотехнич. Акад. № 75, 1956, стр. 173.
Никитин Н. И., Чочиева М. М. Журн. „Бум. пром." № 5, 1954, стр. 6.
Braung F. E. „The Chemistry of lignin" 1952, s. 54, 100.