

КАРЕЛЬСКИЙ ФИЛИАЛ АКАДЕМИИ НАУК СССР

В О П Р О С Ы
КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ДРЕВЕСИНЫ
В СУЛЬФАТНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ
ПРОИЗВОДСТВЕ

ПЕТРОЗАВОДСК

1963

В О П Р О С Ы
КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
Д Р Е В Е С И Н Ы
В СУЛЬФАТНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ
П Р О И З В О Д С Т В Е

ПЕТРОЗАВОДСК

1963

1973 г.

ПЕЧАТАЕТСЯ ПО ПОСТАНОВЛЕНИЮ РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКОГО
СОВЕТА КАРЕЛЬСКОГО ФИЛИАЛА АКАДЕМИИ НАУК СССР

Научный редактор
кандидат химических наук

Л. Р. Давиденков

БИБЛИОТЕКА
Петрозаводского
института ЯЛИ
АН СССР

РЕЗЕРВЫ ЛЕСОХИМИИ В СУЛЬФАТО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Н. Ф. КОМШИЛОВ

Институт леса Карельского филиала АН СССР

А. В. ПРОХОРОВ

Целлюлозный завод «Питкяранта»

Перед целлюлозно-бумажной промышленностью Советского Союза поставлена задача увеличить в текущем семилетии производство целлюлозы, бумаги и картона более чем в три раза.

«Исходя из перспектив развития целлюлозно-бумажной промышленности, первоочередной задачей является разработка принципиально новых эффективных способов извлечения волокнистого материала из древесины и однолетних растений с полным использованием всего органического комплекса»¹.

В силу этого сульфатно-целлюлозная промышленность может быть поставщиком наибольшего количества волокна и лесохимикатов. К сожалению, в целлюлозном производстве существовала, да и сейчас существует специализация только в направлении основного продукта, в данном случае — целлюлозы. Сбору же и переработке побочных продуктов не уделялось и теперь еще не уделяется должного внимания.

В настоящее время в нашей стране при производстве сульфатной целлюлозы в лучшем случае используется 55% перерабатываемой древесины. Значительная часть органического вещества древесины либо сжигается в регенерационных печах, либо сбрасывается в канализацию. Дурнопахнущие сернистые соединения, образующиеся в процессе сульфатной варки, отравляют атмосферу.

Увлечение узкой специализацией на сульфатно-целлюлозных предприятиях Союза привело к тому, что стране недоданы тысячи тонн ценного химического сырья. Действительно, при содержании в древесине 4—6% смолистых веществ можно собрать на 1 т целлюлозы около 12 кг сульфатного скипидара и 100 кг сульфатного мыла, из которого в свою очередь можно получить 50 кг таллового масла. Однако, кроме Питкярантского завода, надлежащего количества таллового масла не дает ни одно сульфатно-целлюлозное предприятие страны. В 1958 г. сбор сульфатного мыла составил только 72% от возможного количества. Сульфатное мыло перерабатывается на талловое масло не полностью (88%), а последнее подвергается дистилляции лишь на 15%. Реактификация таллового масла еще не освоена. Не освоен и способ разделения смоляных и жирных кислот с помощью мочевины. Из семи

¹ «Бум. пром.», 1960, № 9, стр. 1.

сульфатно-целлюлозных предприятий Союза, перерабатывающих сосновую и сосново-еловую древесину, только три — Сегежский и Марийский целлюлозно-бумажные комбинаты и Питкарятский сульфатный завод — производят сбор и очистку сульфатного скипидара. По всем сульфатно-целлюлозным предприятиям было собрано скипидара только 50% от фактически возможного.

На предприятиях, перерабатывающих сосново-еловую древесину, выходы таллового масла и скипидара будут, безусловно, ниже, чем на предприятиях, перерабатывающих сосновую древесину; однако это не может служить оправданием для таких низких сборов, как 20—25 кг таллового масла и 4—5 кг сульфатного скипидара на 1 т целлюлозы.

Средний выход таллового масла по Советскому Союзу на 1958 г. составил 37,7 кг на 1 т целлюлозы. С учетом роста производства сульфатной целлюлозы выпуск таллового масла должен составить 40% всей потребности Союза ССР в канифольных продуктах. Выпуск живичной канифоли составит в будущем 32% всей потребности. Для преодоления затруднений со снабжением промышленности канифольными продуктами следует увеличить съём сульфатного мыла и выработку таллового масла на всех сульфатно-целлюлозных предприятиях Союза ССР.

Выход таллового масла и скипидара можно значительно повысить еще и за счет рационального подбора сырья. Использование для сульфатной варки свежих сосновых пней¹, осмолородосного баланса и сосновых откомлевок (не короче 0,7 м) могло бы дать большой экономический эффект. Применение свежих пней одновременно решило бы и другую важную народнохозяйственную задачу — задачу более полного использования лесосечных отходов [7, 11, 12, 17].

В литературе имеются указания, что откомлевки со смолистостью 9—13% представляют собой высококачественное сырье для сульфатно-целлюлозной промышленности, так как дают хорошую целлюлозу с нормальным выходом без изменения технологического режима и позволяют получить таллового масла и скипидара в два раза больше, чем из нормального баланса.

При обсуждении перспектив развития лесохимии на сульфатно-целлюлозных предприятиях не следует ограничиться только вопросами повышения выходов таллового масла и сульфатного скипидара. Не менее важна также переработка этих лесохимикатов на месте с целью получения более ценных продуктов.

Выше указывалось что на наших заводах еще не налажена ректификация таллового масла, с помощью которой можно получить чистую пальмитиновую кислоту, смесь олеиновой и линолевой кислот, талловую канифоль и клей-пасту (из пека таллового масла). Чистые жирные кислоты представляют собой дефицитный продукт и находят самое широкое применение в промышленности, например, в мыловарении, для целей флотации и для получения высококачественной олифы [9]. Научно-исследовательская группа Сегежского целлюлозно-бумажного комбината и лаборатория лесохимии Института леса Карельского филиала

¹ Сосновые пни составляют 10—15% всего запаса древесины на корню.

АН СССР [16] разработали способы использования пека после дистилляции таллового масла для проклейки бумаги и получения бетаситостерина, который, таким образом, оказывается доступным сырьем для синтеза ряда ценных гормональных препаратов, синтезируемых до последнего времени из дефицитного холестерина.

Талловое масло имеет по существу неограниченные возможности для сбыта, чего, к сожалению, нельзя сказать про сульфатный скипидар. Сульфатно-целлюлозные предприятия уже сейчас испытывают затруднения с его сбытом, а увеличение масштаба производства в будущем и вовсе может привести к затовариванию скипидара.

Скипидар-сырец из-за примеси сернистых соединений, образующихся в процессе сульфатной варки, имеет неприятный запах. На наших предприятиях освоены методы очистки скипидара от сернистых примесей путем ректификации или предварительного кипячения. Содержание серы в очищенном скипидаре не превышает 0,03%. Следует отметить, что дешевый и простой метод предварительного кипячения [8], к сожалению, не получил должного распространения и применяется только на Сегежском комбинате и Питкярантском заводе. При очистке скипидара можно собрать легколетучую смесь сернистых соединений, называемую одорант-сульфаном. Одорант-сульфан с успехом используется для придания запаха природному и искусственному газу [19]. Учитывая большие масштабы, в которых проводится газификация в нашей стране, одорант-сульфан может оказаться необходимым продуктом для газовой промышленности.

Очищенный от сернистых соединений сульфатный скипидар мало отличается от живичного и имеет следующий состав: α — пинена 69%, β — пинена 3, β — мирцена 1, Δ^3 — карена 18, моноциклических терпенов 3,5 и остатка 5% [1].

Сульфатно-целлюлозные предприятия могут давать не только самый дешевый очищенный скипидар, но и проводить ректификацию и перерабатывать отдельные компоненты его у себя в специальных цехах для получения ценных продуктов, пользующихся большим спросом в нашей промышленности. Укажем только на некоторые направления, в которых можно вести переработку. Во-первых, хлорирование пинена дает хлоркамфен — сильнодействующий инсектисид и фунгисид. Он дешевле ДДТ, но в то же время более эффективен [6]. Во-вторых, из сульфатного скипидара можно получить *n*-цимол с 60-процентным выходом [18], являющийся исходным веществом для синтеза многих органических веществ: тимола, ментола, карвекрола и т. д. Особенно возрастает значение *n*-цимола при организации на его основе производства терефталевой кислоты — исходного сырья для ценного искусственного волокна лавсана (терилена) [2]. В-третьих, можно наладить производство гидроперекисей терпенов-катализаторов для процессов полимеризации и, в частности, для получения каучука из смеси бутадиен-стирол. Далее можно получить твердые политерпеновые смолы, очень светлые, нейтральные, с высокой температурой размягчения, которые могли бы стать заменителями канифоли в лакокрасочной промышленности [6]. Такое направление особенно заманчиво для использования карена. Затем из пинена через пиновую кислоту можно получить диэфиры пиновой кислоты, которые могут быть использованы в качестве пластификаторов для синтетических волокон [6]. Наконец, имеется возможность перевести производство камфары и технического терпанола целиком на сульфатный скипидар, высвободив живичный скипидар для

пужд медицины и парфюмерии. Кубовый остаток от разгонки скипидара целесообразно использовать в качестве флотореагента [19].

Этим, однако, не ограничиваются возможности лесохимии в сульфатно-целлюлозном производстве. По нашим представлениям [10, 13, 14, 15], на долю жесткой целлюлозы, вырабатываемой сульфатно-целлюлозной промышленностью, приходится 48% от веса исходной древесины, на долю таллового масла — 2,6, скипидара 0,6%. Остальные 49,5% сжигаются в виде черного щелока в регенерационных печах для регенерации щелочи, восстановления сульфата в сульфид и получения технологического пара. Кроме того, 0,3% веса исходной древесины (метиловый спирт) теряется в канализации, 0,2% в виде сдувочных газов (одорант-сульфан) уходит в атмосферу. После подкисления черного щелока, образовавшегося при варке жесткой целлюлозы, можно получить (считая на исходную древесину) сульфатного лигнина 24,6 и других веществ 24,9%. Среди других веществ — полисахариды и сахара (1,5%), муравьиная кислота (1,7%), уксусная кислота (1,0%), остаток смолистых веществ (1,3%), вещества, извлекаемые диэтиловым эфиром, совместно со смолами (2,5%), прочие продукты разрушения гемицеллюлоз и лигнина (16,9%), в основном, оксикислоты: молочная, гликолевая, леволиновая и др.

Для реакции восстановления сульфата в сульфид требуется значительно меньше углерода, чем его находится в черных щелоках. Учитывая это, а также и другие обстоятельства, можно без изменения технологического режима вывести из производственного цикла 10—15% черных щелоков, что даст по всем сульфатно-целлюлозным предприятиям Союза ССР десятки тысяч тонн ценных лесохимических продуктов, в том числе сульфатного лигнина, муравьиной, уксусной и молочной кислот и пр. На Соломбальском целлюлозно-бумажном комбинате уже смонтирована опытно-промышленная установка мощностью 1000 т сульфатного лигнина в год.

Проблема наиболее эффективного использования лигнина еще не решена, в самых различных направлениях ведутся интенсивные поиски. Разработана рецептура [5] приготовления фенол-лигнин-формальдегидных смол, позволяющих экономить 50% кристаллического фенола и 40% формальдегида. На основе этой смолы была получена пластмасса, изделия из которой по своему внешнему виду и механической прочности не уступали аналогичным изделиям из пластмасс на основе фенол-формальдегидных смол К-18-2, однако себестоимость их была в два раза ниже.

Исследования по применению фенол-лигнин-формальдегидных смол для оболочковых форм в литейном производстве показали, что эти смолы могут заменить дефицитный и дорогостоящий pulverбакелит. Более перспективными в экономическом и техническом отношении смолами на основе сульфатного лигнина представляются ксиленол-лигнин-формальдегидные. Они дешевле других смол этого типа, так как для их производства используется технический ксиленол. Эти смолы испытывались в качестве связующего для производства древесно-стружечных плит [20]. Сульфатный лигнин исследовался также в качестве активного наполнителя синтетических каучуков [3, 4].

Работы по использованию лигнина ведутся и за рубежом [21]. В США проводились испытания шин с покрышками, в состав которых лигнин входит в качестве усилителя. Испытания показали, что прочность покрышек на износ на 15% выше, чем стандартных с сажевыми

усилителями. Сульфатный лигнин нашел применение в сахарной промышленности для очистки сахарных сиропов. В соответствующих условиях им можно пользоваться для удаления ионов кальция и магния из водных растворов. Диспергирующие свойства лигнина используются в промышленных масштабах при крашении ацетатного шелка.

Перспективным может оказаться применение лигнина для производства диметилсульфида [21] и пластмасс. Диметилсульфид с выходом 3% от веса лигнина получается при нагревании концентрированного щелочного раствора сульфатного лигнина с сернистым натрием при температуре 300°. Диметилсульфид, и особенно его производное — диметилсульфоксид, является ценным растворителем.

Обработанный таким образом лигнин с уменьшенным содержанием метоксильных групп может составить основу для бесфенольной пластмассы, которая, возможно, будет более прочной, чем получаемая на основе сульфатного лигнина и описанная в настоящем сборнике.

Приведенные данные убедительно показывают большие возможности использования побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства в народном хозяйстве.

ВЫВОДЫ

1. Выработка таллового масла на сульфатно-целлюлозных предприятиях, перерабатывающих сосновую древесину, должна быть не ниже 45—50 кг, а сульфатного скипидара не ниже 10—12 кг на тонну целлюлозы.

2. На сульфатно-целлюлозных предприятиях необходимо организовать производство одоранта-сульфана, флотореагентов, фитостерина, сульфатного лигнина и разнообразных производных скипидара.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бардышев И. И., Пирятинский А. Л., Бардышева К. В., Черняева В. И. О составе отечественных скипидаров из обыкновенной сосны. «Журн. прикл. химии», 1950, т. 23, вып. 2, стр. 203.
2. Богомолов Б. Д., Горбунова С. Ф. Цимол — ценный продукт сульфатно-целлюлозного производства. «Бум. пром.», 1960, № 9, стр. 9.
3. Богомолов Б. Д., Лазарянц Э. Г., Щербакова Н. В., Румянцев З. М., Емельянов Д. П. Использование щелочного сульфатного лигнина в качестве усиливающего наполнителя для синтетических каучуков. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1959, № 5, стр. 150.
4. Богомолов Б. Д., Кирпичников П. А., Москва В. В., Чумаков Н. С. Щелочный сульфатный лигнин как усилитель искусственной кожи. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1960, № 1, стр. 141.
5. Богомолов Б. Д., Соколова А. А. Вопросы изучения щелочного лигнина и использование его как химического сырья. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1958, № 2, стр. 143.
6. Брюс Ж., Прат М., Блик Ж. Продукты французской канифольно-скипидарной промышленности. М., Изд-во центр. бюро техн. информации лесн. пром., 1958.
7. Васильев Е. А., Козубов Г. М. Валка и трелевка деревьев с корнями. «Лесн. пром.», 1960, № 5, стр. 8.
8. Ефишев П. И., Матюшкина А. П., Прохоров А. В. Новый способ очистки сульфатного скипидара. «Бум. пром.», 1956, № 6, стр. 22.
9. Катаев А. И. Олифа из таллового масла. «Тр. Зап.-Сиб. филиала АН СССР по лесн. хоз.», вып. 2, 1955, стр. 295.
10. Комшилов Н. Ф., Летонмяки М. Н. Причины выпадения осадка в выпарных аппаратах. «Бум. пром.», 1955, № 3, стр. 6.
11. Комшилов Н. Ф., Спиркова Л. И. Распределение смолистых веществ в сосновом пне. «Изв. Карело-Финск. филиала АН СССР», 1950, № 2, стр. 10.

12. Комшилов Н. Ф., Спиркова Л. И. К вопросу об использовании соснового сухостоя. «Изв. Карело-Финск. филиала АН СССР», 1955, № 3, стр. 64.
 13. Летонмяки М. Н. Использование побочных продуктов и отходов сульфат-целлюлозного производства. В кн.: «Сб. статей по результатам исследований в области лесн. хоз. и лесн. пром. в таежн. зоне СССР». М.-Л., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 289.
 14. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф. Состав черных шелоков и процесс растворения лигнина. «Изв. Карел. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 2, стр. 158.
 15. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф., Джурицкая Н. Г. Состав органической части черного шелока. «Изв. Карел. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 4, стр. 138.
 16. Матюшкина А. П., Петронио В. Н., Комшилов Н. Ф., Катаев А. И. Стерины из таллового пека. «Бум. пром.», 1958, № 11, стр. 19.
 17. Медников Ф. А. Применение свежих сосновых пней для получения канифольно-скипидарных продуктов. «Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР», т. 8, 1955, стр. 139.
 18. Плате А. Ф., Тарасова Г. А. Получение р-цимола из сульфатного скипидара. «Журн. прикл. химии», 1944, т. 17, вып. 11—12, стр. 576.
 19. Соколова А. А., Богомолов Б. Д. Эффективность использования древесины при производстве целлюлозы. В кн.: «Мат-лы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины». М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 123.
 20. Соколова А. А., Павлов В. П., Богомолов Б. Д., Меньшикова Л. В., Гусева К. В., Эданова Р. С., Калугина Э. С. Новые связующие для древесных плит. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1958, № 6, стр. 144.
 21. Чудаков М. И. Химическое использование лигнинов. «Гидролизн. и лесохим. пром.», 1959, № 4, стр. 29.
-

ПЛАСТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТНОГО
ЛИГНИНАН. Ф. КОМШИЛОВ, Н. И. МАРКУШКИН,
В. Р. СОТНИКОВА, Н. С. ПОЛЕЖАЕВА

Институт леса Карельского филиала АН СССР

Проблема наиболее эффективного использования сульфатного лигнина, который составляет около 25% от перерабатываемой древесины, весьма актуальна. Этот основной продукт древесины сжигают в регенерационных печах, что едва ли можно считать рациональным.

Имеется большое количество работ, посвященных использованию феноллигниновых смол как связующего в производстве пластмасс [1, 2, 3, 5] и древесно-стружечных плит [4].

В настоящей работе изучалась возможность получения бесфенольного пластика на основе сульфатного лигнина. Поскольку сульфатный лигнин более реакционноспособен, чем гидролизный лигнин, представлялось весьма вероятным, что он может быть заменителем фенола в производстве пластмасс.

Для выделения лигнина черный щелок подкислялся 30-процентной серной кислотой до сильноокислой реакции (рН-2—3) и в горячем состоянии фильтровался. Образовавшийся лигнин для освобождения от примесей промывался горячей водой до нейтральной реакции и после промывки высушивался при 105°.

В лаборатории лесохимии Института леса Карельского филиала АН СССР после изучения самых разнообразных композиций испытывались следующие бесфенольные пластические материалы:

Лигнолит-1

сульфатный лигнин	46%
древесные опилки 0,5 мм ²	49%
пек таллового масла	6%

Лигнолит-2

сульфатный лигнин	48%
древесная мука	38%
талькохлорит	10%
талловое масло	4%

Лигнолит-3

сульфатный лигнин	49%
древесная мука	24%
талькохлорит	24%
олеиновая кислота	3%

В этих композициях лигнин частично выполняет роль связующего вещества. В качестве пластификаторов и веществ, повышающих водостойкость, использовались олеиновая кислота, талловое масло и пек таллового масла, как наполнители — мелкие опилки, древесная мука и мука, полученная при размоле талькохлорита.

Смесь из лигнина, древесной муки и пластификатора тщательно

размешивалась и растиралась при комнатной температуре, затем помещалась в прессформу с фильерой диаметром 2,5 мм и шприцевалась при температуре 150—155° (для лигнолита-2). Шприцованный материал измельчался, перемешивался и просеивался.

Из полученного таким образом пресспорошка прессовались опытные образцы. Для лигнолита-2, например, была установлена температура прессования 160—175° и удельное давление 100—150 кг/см². Время выдержки под давлением составляло 1 мин на 1 мм толщины образца (ср. с табл. 1). Извлеченная из прессформы пластмасса имела черный цвет и глянцевитую поверхность.

Изучение условий прессования при разных температурах показало, что прессование при низких температурах, порядка 140°, нецелесообразно из-за увеличения продолжительности выдержки под давлением, вызванного слабым течением химических реакций. Влагоемкость сжатой смеси в таком случае составляет около 135%. При повышении температуры прессования водопоглощаемость резко падает. Так, например, при 160° водопоглощаемость лигнолита-1 равна 58%; при 170°—30,2; 180°—16,5; 190°—6,0 и при 200°—1,39%.

Показатели физико-механических свойств лигнолитов в сравнении со свойствами фенолформальдегидной К-18-2 и приготовленной нами феноллигниновой композиций [3] сведены в табл. 1. В этой же таблице приведены оптимальные условия прессования.

Особенностью прессования образцов всех трех композиций является необходимость поздних, высоких и продолжительных подпрессовок. Они вызваны большим количеством выделяющихся газов и медленной скоростью отверждения композиции.

Следует отметить, что лигнин нельзя отнести к термореактивным материалам, так как при сочетании повышенной температуры и давления он может переходить в вязкотекучее состояние большое число раз (пять и более). Снятие этих условий приводит к затвердеванию образца, которое, однако, происходит недостаточно быстро для образования прочной поверхности, способной противостоять внутреннему давлению газов при недостаточно полном их удалении из полости прессформы. В связи с этим при прессовании деталей из лигнолитов рекомендуется использовать прессформы открытого типа, с неплотной посадкой пуансона и увеличенными сечениями выпоров.

Для снижения температуры прессования и улучшения свойств получаемых образцов испытывался ряд окислов и хлоридов металлов (хлористый алюминий, окись алюминия, хлористый магний и пр.). Наиболее подходящей добавкой оказался минерал талькохлорит месторождения Турган-Койван-Аллушта Медвежьегорского района. Он снижает температуру прессования со 180—190° (для лигнолита-1, не содержащего в своем составе талькохлорита) до 150—160° (для лигнолита-3) и в отличие от прочих испытывавшихся добавок не понижает прочности и влагостойкости получаемых образцов.

Состав талькохлорита, по данным аналитической лаборатории Карельского филиала АН СССР, оказался следующим: окиси кремния 35,86%; окиси алюминия 10,05; закиси и окиси железа 10,59; окиси марганца 4,36; окиси кальция 23,20; окиси магния 0,16; окиси калия 0,30; окиси натрия 12,48; двуокиси титана 0,127; влаги 0,19%.

Наиболее удачной была композиция лигнолит-2, в связи с чем она испытывалась нами в производственных условиях на технологичность прессования. Опыты показали, что производительность труда при пресс-

Таблица 1

Технологические нормативы и физико-химические свойства отпрессованных образцов

Показатели	Вид композиции				
	К-18-2 по ТУ	Фенол-лигниновая	лигно-лит-1	лигно-лит-2	лигно-лит-3
Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²	500	480	325	198	122
Временное сопротивление сжатию, кг/см ²	1400	1330	781	933	777
Предел прочности на разрыв, кг/см ²	220	137	86	74	40
Твердость по Бринелю, кг/мм ²	34,4	29,8	34,2	30,1	25,3
Удельная ударная вязкость, кг · см/см ²	4	—	3,36	—	—
Водопоглощаемость, %	0,3	0,8	1,39	1,0	1,3
Плотность, г/см ³	1,4	1,38	1,32	1,37	1,46
Теплостойкость по Мартенсу, °С	110	—	—	112	—
Диэлектрическая проницаемость E при 10 ⁶ мг	—	—	—	6,9	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ мг	—	—	—	0,03	—
Удельное поверхностное сопротивление (P _s), ом	1 · 10 ⁹	—	—	1,1 · 10 ¹⁴	—
Удельное объемное сопротивление (P _v), ом · см	1,4 · 10 ⁹	—	—	4,8 · 10 ¹³	—
Температура прессования, °С	150—155	160	180—190	160—175	150—160
Удельное давление, кг/см ²	350	100—150	100—150	100—150	100—150
Время выдержки под давлением, сек/мм	50—60	60—80	60—80	60—80	60—80

совании деталей из нового материала несколько уменьшится, но учитывая его дешевизну, можно ожидать значительного уменьшения себестоимости изделий. Так, в условиях Петрозаводского электроремонтного завода можно получить экономию 2 руб. 50 коп. на 1000 деталей (например, при прессовании электроизоляционных роликов). Производственные испытания показали также, что прессование тонкостенных (около 1 мм) ответственных деталей нецелесообразно.

Все составные части лигнолита-2: сульфатный лигнин, древесная мука, талловое масло и талькохлорит — является местным доступным сырьем.

Таким образом, Карельская АССР располагает всем необходимым для организации производства из лигнолита-2 таких изделий, как корпуса приборов и некоторые электро- и бытовые изделия, которые вполне смогут конкурировать с пластмассами типа «карболит».

В заключение приводим расчет стоимости лигнолита-2 (табл. 2).

Если принять остальные расходы в количестве 117% от стоимости сырья по аналогии с производством пластмасс на Петрозаводском электроремонтном заводе, то себестоимость 1 т пластика будет составлять 123 руб. Цена 1 т пресскомпозиции К-18-2 составит 470 руб., а себестоимость 1 т готовой продукции — роликов 1020 руб. Следовательно, лигнолитовая композиция будет значительно дешевле пресскомпозиций, получаемых на основе фенолальдегидных смол.

Таблица 2

Расчет затрат на сырье для производства
1 т композиции лигнолит-2

Компоненты композиции	Состав, %	Стоимость 1 т компо- нента, руб.	Стоимость ком- понента в 1 т композиции, руб
Сульфатный лигнин	48,0	54,0	25,92
Древесная мука	38,0	60,0	22,80
Талькохлорит	10,0	8,0	0,80
Талловое масло	4,0	180,0	7,20
Итого стоимость 1 т композиции			56,72

ВЫВОДЫ

1. Испытывался ряд бесфенольных пластических материалов, содержащих в качестве связующего сульфатный лигнин. Наилучшие свойства показал лигнолит-2, в состав которого входят только продукты, являющиеся доступным местным сырьем: сульфатный лигнин (48%), древесная мука (38%), талькохлорит (10%) и талловое масло (4%).

2. Лигнолит-2 в несколько раз дешевле фенолальдегидных пластмасс типа «карболит», но уступает им по прочности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барг Э. И. Технология синтетических пластических масс. М., Госхимиздат, 1954, стр. 441.
2. Богомолов Б. Д., Соколова А. А. Вопросы изучения щелочного лигнина и использование его как химического сырья. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1958, № 2, стр. 143.
3. Михеев И. П. Производство феноло-альдегидных смол. М., Госхимиздат, 1946, стр. 94.
4. Соколова А. А., Павлова В. П., Богомолов Б. Д., Меньшикова Л. В., Гусева К. В., Жданова Р. С., Калугина З. С. Новые связующие для древесных плит. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1958, № 6, стр. 144.
5. Ушаков С. Н., Матвеев И. И., Ив О. Б. Феноллигниновые смолы. «Лесохим. пром.», 1939, № 1, стр. 23.

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕЙ ДРЕВЕСИНЫ ХВОЙНЫХ
И ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В КАРЕЛИИ****Р. К. ВИТОЛЬ, К. А. ИОЙЛЕВА, Г. А. СТЕПАНОВА**

Петрозаводский государственный университет

И. Л. ЛАПИДЕС

Институт леса Карельского филиала АН СССР

В леспромхозах и на деревообрабатывающих предприятиях Карелии накапливается большое количество коры, сучьев, опилок и других древесных отходов. Наряду с прочими видами использования этих отходов значительный интерес представляет получение из них древесного угля, который может служить адсорбентом [4].

Адсорбционные свойства древесных углей определяются, в основном, их пористой структурой. Для изучения структуры углей, полученных из древесины сосны, березы и ели, произрастающих в Карелии, исследовалась адсорбция паров воды на этих углях; при этом были выяснены некоторые возможности улучшения их адсорбционных свойств.

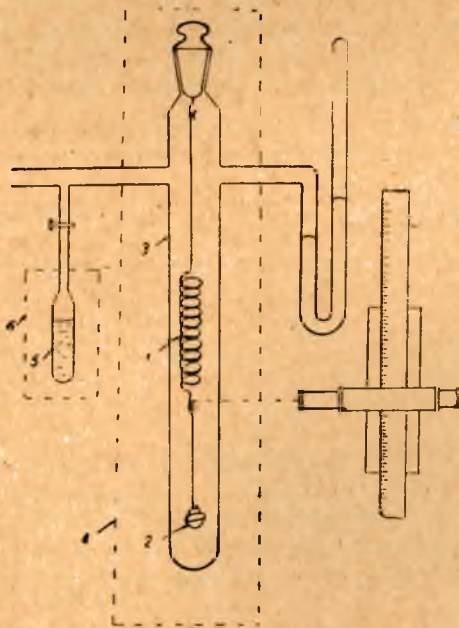


Рис. 1. Схема установки для измерения
адсорбции водяного пара на углях.

Для получения изотерм адсорбции применялся весовой метод измерения количества адсорбированного пара (рис. 1). Были использованы кварцевые пружинные весы 1 с чувствительностью 17 мг/мм в интервале нагрузок от 50 до 700 мг и катетометр для регистрации увеличения веса. Точность отсчета по катетометру $\pm 0,01$ мм. Исследуемый уголь 2 эвакуировался в вакуумной стеклянной гильзе 3, помещенной в термостат 4 с точностью термостатирования $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Для создания необходимого вакуума использовались насосы: ротационный масляный и двухступенчатый парортутный, позволяющие получать вакуум 10^{-4} мм ртутного столба. Давление водяных паров измерялось U — манометром, задавалось определенной температурой воды в ампулке 5, помещенной в термостат 6 с автоматической регулировкой температуры с точностью $\pm 0,1^\circ$, в интервале от $+3$ до $+30^\circ$. Низкие температуры от -21 до $+3^\circ$ получали смещением льда с солью в различных весовых соотношениях. Термостатирование в этом случае осуществлялось с помощью сосуда Дьюара с точностью $\pm 1^\circ$.

Адсорбенты получали сжиганием древесины соответствующей породы в печи под тягой. Образовавшиеся угли размельчали, просеивали и выбирали определенную, обычно самую мелкую, фракцию. Подсчет удельной поверхности впоследствии показал, что внешняя поверхность частиц составляет небольшую долю (1%) от внутренней поверхности пор. Выбранную для измерений порцию угля в стеклянной ампуле прокаливали при $T = 500^\circ$ в течение 6 ч при откачке ручным насосом.

Перед измерениями уголь тщательно откачивался до давления 10^{-4} мм ртутного столба и выдерживался под вакуумом в течение 6 ч до первого пуска пара. Было установлено, что адсорбционное равновесие наступает через 8—10 мин после впуска водяных паров к адсорбенту, поэтому очередной отсчет производился через 15—20 мин после впуска.

Примененная методика позволяла производить измерения с различной степенью точности для разных участков изотерм: меньшей для начальных участков и большей для конечных. Максимальная ошибка не превышала 10%.

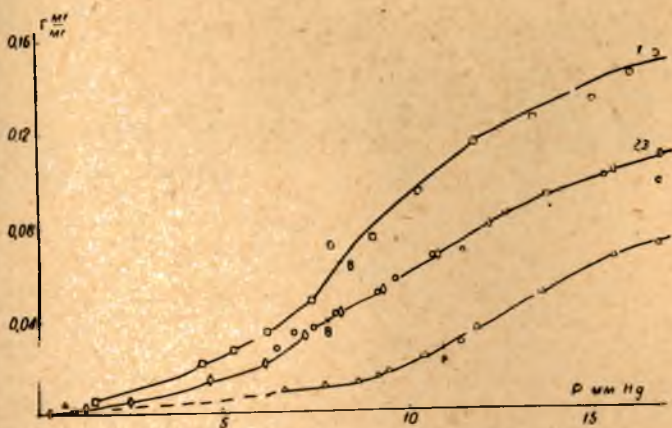


Рис. 2. Изотермы адсорбции водяного пара при $T = 19,5^\circ$ на углях из березы (1), сосны (2), сосновой коры (3) и ели (4).

Γ — удельная адсорбция; P — давление водяного пара над поверхностью адсорбента.

Были сняты изотермы на углях из березы, сосны, ели и сосновой коры при различных температурах (7,5°; 19,5°; 32°). На рис. 2 приведены графики изотерм при $T=19,5^\circ$.

Из изотерм видно, что характер адсорбции паров воды на изученных углях одинаков. Все изотермы относятся к одному типу по классификации Брунауэра [1]. Исходя из теории полимолекулярной адсорбции [1], можно объяснить такой ход изотерм следующим образом: при очень малых давлениях условия адсорбции для первых небольших количеств пара одинаковы и изотерма имеет линейный участок. При увеличении давления изотерма становится вогнутой относительно оси P . Это объясняется малыми силами взаимодействия молекул воды с молекулами угля. С ростом давления проникновение молекул воды облегчается полярным притяжением уже адсорбированных молекул. Это меняет знак кривизны. Выпуклый участок соответствует капиллярной конденсации и заполнению все более крупных пор.

На каждой кривой можно наметить точку перегиба, где изотерма меняет знак кривизны (В на рис. 2). Эта точка соответствует заполнению поверхности адсорбента монослоем. По количеству пара (Γ_m), необходимого для заполнения поверхности угля слоем в одну молекулу, легко рассчитать поверхность адсорбента (S) по формуле:

$$\omega \frac{\Gamma_m}{\mu} N = S$$

где $\omega = 10,51 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ — «посадочная площадка» одной молекулы воды, определенная из ее линейных размеров [1],

$N = 6,02 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро,

$\mu = 18$ — молекулярный вес воды.

Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбционные характеристики углей

Адсорбент	$\Gamma_m \frac{\text{мг}}{\text{мг}}$	$S \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$	$V_s \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$
Березовый уголь	0,080	282	18,3
Еловый уголь	0,033	120	9
Сосновый уголь	0,050	176	13
Уголь сосновой коры	0,050	176	13

По изотермам можно определить величину адсорбции (Γ_s) при давлении насыщающих паров (P_s). Это позволит рассчитать полный объем пор адсорбента (V_s) при предположении, что плотность воды в адсорбционной фазе равна плотности воды в жидкой фазе (δ): при

$$T=19,5^\circ \text{ и } \delta = 0,9983 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

$$V_s = \frac{\Gamma_s}{\delta}$$

Значения V_s приведены в табл. 1. Предельный сорбционный объем дает только суммарный объем пор 1 г адсорбента, но никак не отражает его пористую структуру.

Структура пор — одна из важнейших характеристик адсорбента. Она определяет характер моно- и полимолекулярной адсорбции. Поры могут быть классифицированы как макро-переходные и микропоры. По Радушкевичу [5] микропоры имеют размеры порядка 10—20 Å, макропоры — 60 Å и более.

Адсорбционный потенциал (ϵ_i) в микропорах больше, чем в макропорах, поэтому микропоры заполняются в первую очередь.

Структурной характеристикой адсорбента может служить кривая распределения пор по объемам. Она же должна быть характеристической для данного вида адсорбента.

Различают угли двух структурных типов [2]. Первый характеризуется наличием однородных мелких пор с повышенным адсорбционным потенциалом ϵ_i . Уравнение характеристической кривой для I типа имеет следующий вид:

$$V = V_s e^{-\kappa \epsilon^2},$$

где κ — константа,

V — объем воды, адсорбированной при давлении P ,

V_s — предельный сорбционный объем.

Ко II структурному типу относятся угли с более широкими переходными порами. Уравнение характеристической кривой для II типа таково:

$$V = V_s e^{-m\epsilon},$$

где m — константа. Активирование углей, увеличение степени обгара переводит их из I структурного типа во II.

Уравнения характеристических кривых можно записать в другом виде, заменяя

$$V = \frac{\Gamma}{b}, \quad V_s = \frac{\Gamma_s}{b}, \quad \epsilon = RT \ln \frac{P_s}{P}$$

и логарифмируя, получим:

$$\lg \Gamma = C - D \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \quad \text{— для I типа,}$$

$$\lg \Gamma = M - N \lg \frac{P_s}{P} \quad \text{— для II типа,}$$

где C, D, M, N — константы. Значит уголь относится к I структурному типу, если график изотермы адсорбции в координатах

$$\lg \Gamma, \quad \left(\lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \quad \text{— прямая.}$$

Для II структурного типа прямолинейная зависимость должна получиться в координатах $\lg \Gamma, \lg \frac{P_s}{P}$. На рис. 3 показаны результаты применения теории Дубинина и Радушкевича к экспериментальным данным.

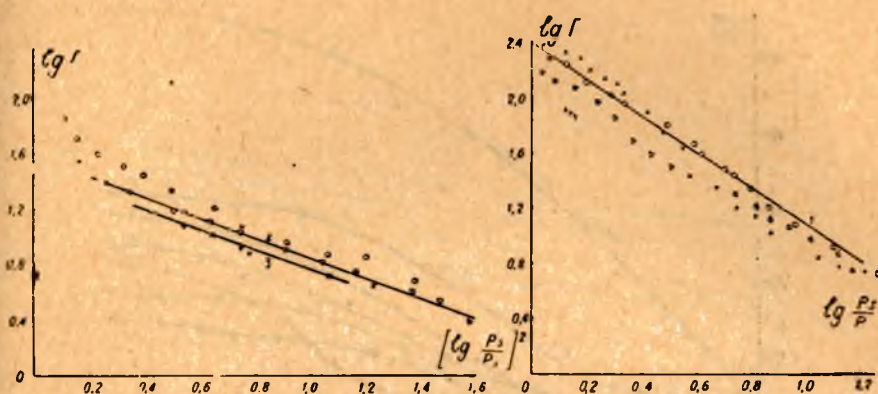


Рис. 3. Характеристические кривые для углей из сосны и сосновой коры (1), ели (2) и березы (3).

На рисунках видно, что угли из сосны и сосновой коры относятся ко II структурному типу, из березы и ели — к I. Следовательно, уголь сосны и сосновой коры широкопористый и активация, вероятно, не изменит существенно его адсорбционную способность, если он не имеет микропор, заполненных смолами.

Более перспективным в этом отношении представляется еловый уголь как адсорбент I структурного типа.

В обычном древесном угле капилляры и мелкие поры загрязнены смолистыми продуктами разложения древесины, углеводородами, золами. При удалении этих загрязнений адсорбционная способность углей повышается.

В большинстве случаев активирование производится обработкой первичного угля водяным паром или двуокисью углерода при высокой температуре. При этом происходит окисление не только смолистых веществ и углеводородов, но и самого угля, в результате чего стенки становятся тоньше, поры больше.

Для улучшения адсорбционной способности угля из ели мы активировали его водяным паром. Процесс активации угля заключался в прокаливании его при определенной температуре под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, в обработке перегретым водяным паром с последующим высушиванием.

Еловый уголь при прокаливании помещался в ампулу, которая соединялась с водоструйным насосом. При обработке водяным паром уголь заключали в стеклянную трубку, подсоединенную к сухопарнику.

Для выяснения влияния температуры прокаливания угля на его адсорбционную способность порции угля прокаливались при температурах 600, 500, 400, 300°. Затем каждый из полученных образцов в течение 2 ч обрабатывался парами воды при температуре 300° с последующей просушкой в течение часа при 500° под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом.

В одном из опытов через уголь, прокаленный при 300°, пары воды пропускались в течение 5 ч.

Шестой образец был проактивирован по методу Дубинина [3]. Порцию угля заливали азотной кислотой, через сутки смесь кипятили

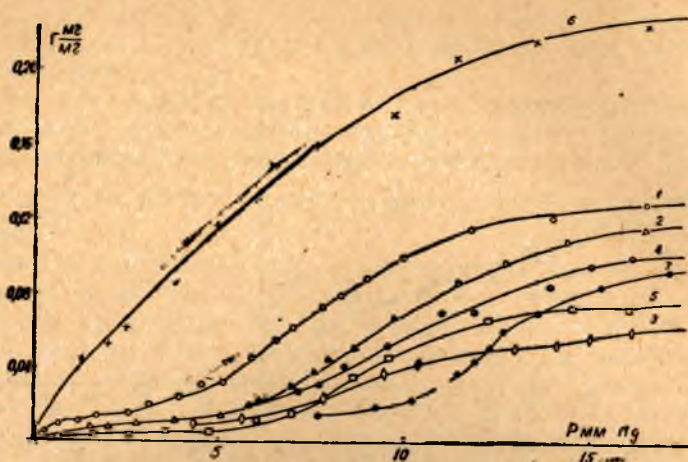


Рис. 4. Изотермы адсорбции водяного пара при $T=20^\circ$ на углях из ели, полученных различными способами активации

в течение часа. Затем уголь, промытый дистиллированной водой, сушился при температуре 200° . На полученных адсорбентах были сняты изотермы адсорбции паров воды при температуре 20° (рис. 4).

По изотермам была определена удельная поверхность образцов — $S \frac{м^2}{г}$ (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость удельной поверхности елового угля от способа активации

Номер обр.	Способ активации	$S \left(\frac{м^2}{г} \right)$
1	прокалка при 300° и двухчасовая обработка паром	250
2	прокалка при 300° и пятичасовая обработка паром	190
3	прокалка при 400° и двухчасовая обработка паром	90
4	прокалка при 500° и двухчасовая обработка паром	180
5	прокалка при 600° и двухчасовая обработка паром	140
6	активация по методу Дубинина	400
7	без активации	120

Сравнение изотерм адсорбции на углях различной обработки показывает, что действие азотной кислоты значительно увеличивает адсорбционную способность угля. Из углей, подверженных термической обработке и действию паров воды, наилучшими адсорбционными свойствами обладает образец, прокаленный при температуре 300° . Увеличение продолжительности обработки такого образца парами воды до 5 ч понизило его адсорбционную способность. Остальные способы обработки почти не улучшили адсорбент (прокаливание при 500°) или даже отрицательно повлияли на его свойства (прокаливание при $400-600^\circ$).

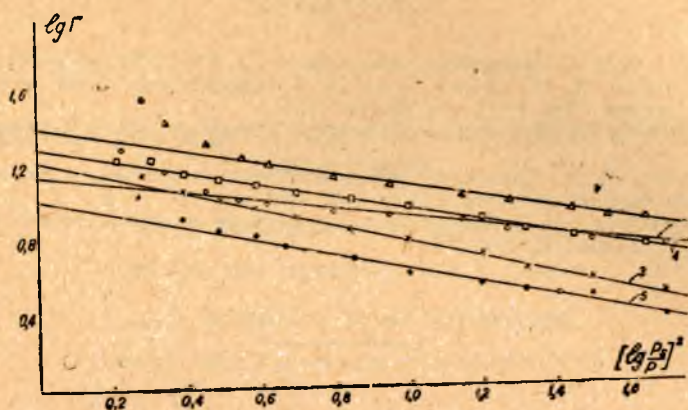


Рис. 5. Характеристические кривые для углей из ели, полученных различными способами активации (см. табл. 2).

На рис. 5 представлена зависимость $\lg \Gamma$ от $(\lg \frac{P_s}{P})^2$ для определения структурного типа углей.

Из графиков видно, что все проактивированные образцы углей, за исключением обработанного по методу Дубинина, относятся к I структурному типу, т. е. представляют собой монодисперсные узкопористые адсорбенты. Обработка азотной кислотой переводит еловый уголь во II структурный тип, т. е. превращает его в широкопористый.

Весьма вероятно, что повышение температуры прокаливания может повысить адсорбционные свойства углей только после длительной обработки паром при температуре более 300° .

Прокаливание елового угля $T=300^\circ$ с последующей обработкой парами воды той же температуры дает адсорбент, почти не уступающий по свойствам березовому углю.

ВЫВОДЫ

1. Изучена адсорбция паров воды на углях из древесины березы, ели и сосны, произрастающих в Карелии.

2. Березовый и еловый угли имеют однородную узкопористую структуру, а уголь из сосны и сосновой коры — неоднородную широкопористую структуру.

3. Низкотемпературное прокаливание елового угля с последующей обработкой водяным паром (300°) значительно увеличивает его удельную поверхность, не изменяя структуры пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров, т. I. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
 2. Дубинин М. М., Заверина Е. Д. Структурные типы активных углей. «Журн. физ. химии», 1949, т. 23, вып. 10, стр. 1129.
 3. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1947, стр. 521.
 4. Козлов В. Н. Древесный уголь, его свойства и области применения. «Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР», т. 16. 1958, стр. 7.
 5. Радушкевич Л. В. Сорбция и структура активных углей. «Журн. физ. химии», 1949, т. 23, вып. 12, стр. 1410.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ СОСНОВЫМ ЛИГНИНОМ

К. А. ИОЙЛЕВА, Н. И. КОСТЕНКО

Петрозаводский государственный университет

И. Л. ЛАПИДЕС, Н. Ф. КОМШИЛОВ

Институт леса Карельского филиала АН СССР

В последнее время были сделаны интересные попытки применить лигнин в качестве наполнителя для некоторых пластмасс и резин [1, 2, 5]. При таком направлении в использовании лигнина необходимы более полные знания о свойствах его поверхности. Между тем адсорбционные свойства лигнина изучены недостаточно. Немногочисленные работы в этой области относятся главным образом к лигнинам, близким к природному [3, 7].

Весьма интересным представлялось поэтому изучение адсорбции паров воды сульфатным и гидролизным лигнинами сосны. Лигнины подготавливались следующим образом: сульфатный лигнин выделялся из предварительно уплотненных черных щелоков Сегежского целлюлозно-бумажного комбината действием 30-процентной серной кислоты, промывался горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу и высушивался на воздухе. Гидролизный лигнин, полученный с Сегежского гидролизного завода, также промывался горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу и высушивался на воздухе. Воздушно-сухой продукт просеивался через сито 0,25.

Перед исследованием адсорбционных свойств лигнин высушивался до постоянного веса при температуре 105°C , а непосредственно перед измерениями откачивался до давления 10^{-4} мм ртутного столба в течение 8—10 ч при комнатной температуре. При этом использовалась установка и методика, описанные в нашей предыдущей работе [6]. Все изотермы снимались при температуре адсорбента 20° .

Изотерма I (рис. 1) получена при адсорбции паров воды на свежем образце сульфатного лигнина. После снятия изотермы вода десорбировалась, а затем образец откачивался в течение 8—10 ч до давления 10^{-4} мм ртутного столба при комнатной температуре.

При этом было замечено, что не вся адсорбированная вода удаляется с лигнина. Точное количество ее определить не удалось. Приблизительная оценка дает величину, меньшую $0,2$ мг на 1 г адсорбента.

Следующая изотерма (кривая 2) проходит выше первой. Далее вновь следовала десорбция и откачка при температуре 20° . Изотермы, полученные при адсорбции паров воды на том же образце лигнина после двукратной, трехкратной и т. д. десорбции и откачки, на графике идут выше второй изотермы и совпадают (кривая 3).

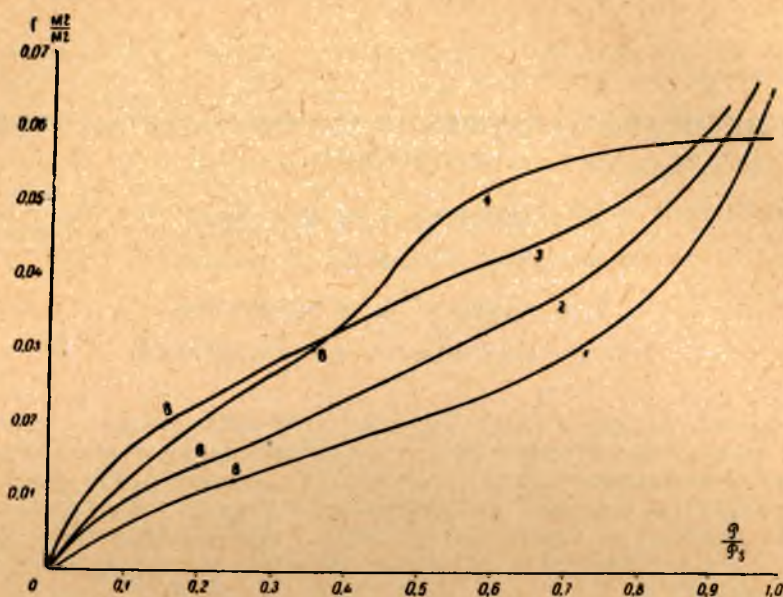


Рис. 1. Изотермы адсорбции водяного пара на сульфатном (1—3) и гидролизном (4) лигнинах сосны.

Γ — удельная адсорбция; $\frac{P}{P_s}$ — отношение равновесного давления водяного пара над адсорбентом к давлению насыщающих паров воды при температуре адсорбента.

Все три изотермы по классификации Брунауэра [4] относятся к одному типу — II или S-образному, что говорит о том, что обработка сульфатного лигнина парами воды при комнатной температуре не изменяет структуры его пор.

Однако пары воды несколько «активируют» лигнин, т. е. при заданных $\frac{P}{P_s}$ адсорбция больше для лигнина, предварительно промытого водяными парами.

По изотермам можно вычислить удельную поверхность лигнина по точке перегиба В [4]. Эти подсчеты дают $42 \frac{m^2}{g}$ по изотерме 1, $49 \frac{m^2}{g}$ по изотерме 2, $70 \frac{m^2}{g}$ по изотерме 3. «Посадочная площадка» для одной молекулы воды принималась равной $10,51 \cdot 10^{-20} m^2$ [4].

Лигнин является гидрофильным веществом, в связи с чем при малых относительных давлениях изотерма имеет выпуклую форму относительно оси $\frac{P}{P_s}$.

По мере «активации» заполнение поверхности монослоем сдвигается в область меньших относительных давлений от $\frac{P}{P_s} = 0,25$ до

$\frac{P}{P_s} = 0,16$. Это явление и увеличение удельной поверхности указывают на то, что в результате «активации» либо становятся доступными поры с высоким адсорбционным потенциалом, либо произошло увеличение адсорбционных центров.

При относительных давлениях $\frac{P}{P_s} = 0,60 - 0,65$ начинается резкий подъем изотермы за счет капиллярной конденсации.

В отличие от сульфатного лигнина гидролизный лигнин не дал эффекта «активации» в результате сорбции, десорбции и откачки паров воды при комнатной температуре. Изотерма адсорбции водяных паров на гидролизном лигнине (кривая 4) принадлежит к IV типу по Брунауэру. Вычисление удельной поверхности гидролизного лигнина дает величину $106 \frac{м^2}{г}$.

Гидролизный лигнин тоже является гидрофильным веществом, поэтому форма изотерм сульфатного и гидролизного лигнина до точки заполнения монослоя одинакова. Но в отличие от сульфатного лигнина на гидролизном лигнине вслед за заполнением монослоя начинает заполняться второй слой, причем резкого возрастания изотермы нет, и насыщение наступает при больших относительных давлениях (около 0,8). Все это указывает на то, что гидролизный лигнин не имеет крупных пор, в которых могла бы происходить капиллярная конденсация.

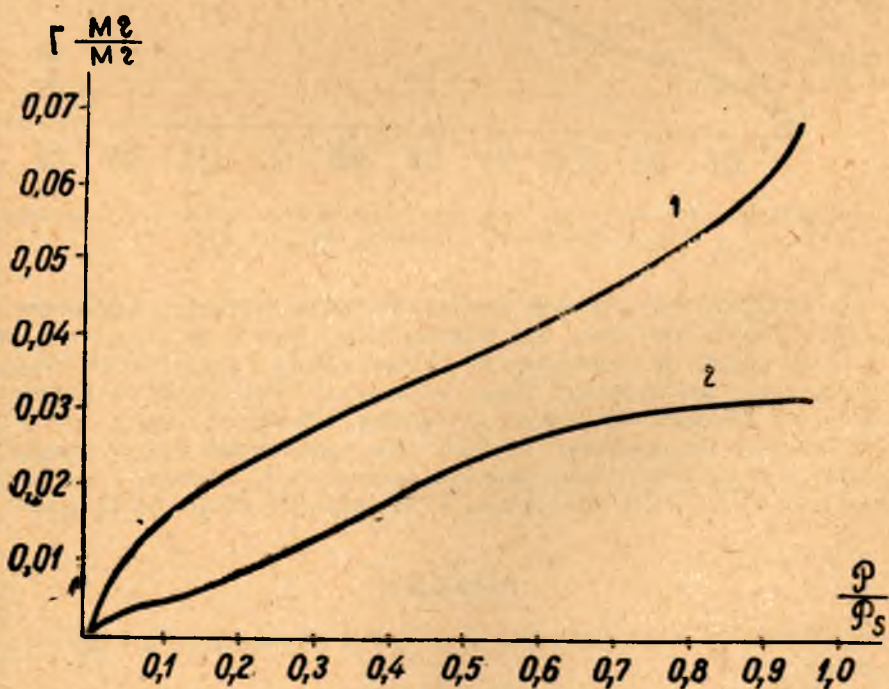


Рис. 2. Адсорбция водяного пара на чистом сульфатном лигнине (1) и на лигнине, предварительно сорбиравшем сафранин (2).

Некоторые дополнительные сведения можно получить, анализируя изотермы адсорбции водяных паров на лигнинах, предварительно сорбиовавших краситель сафранин.

На сульфатном лигнине краситель блокировал поры, в которых происходит капиллярная конденсация, поэтому изменился тип изотермы (рис. 2), перейдя из II в IV (по Брунауэру).

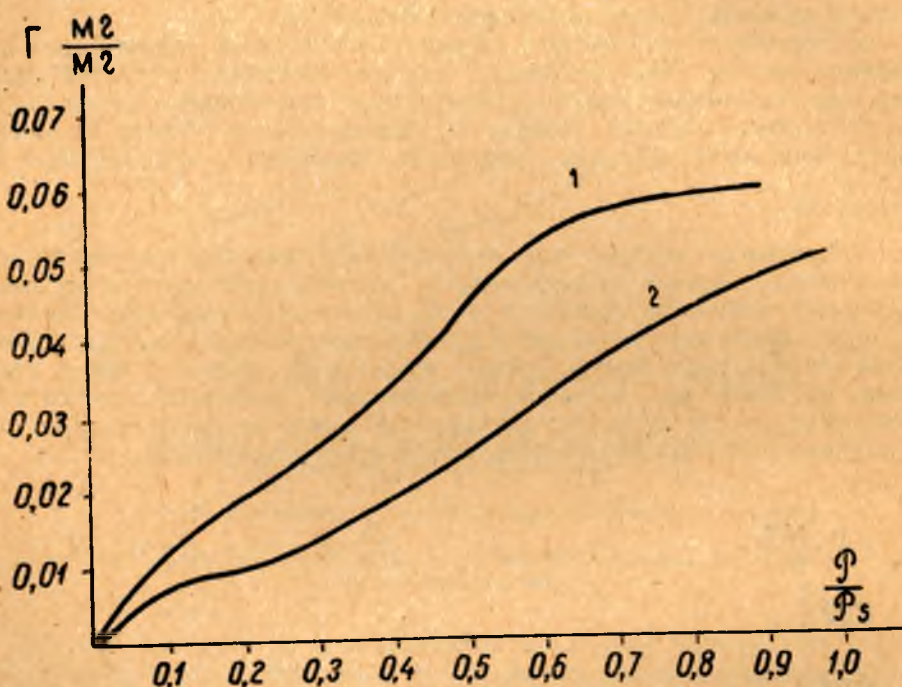


Рис. 3. Адсорбция водяного пара на чистом гидролизном лигнине (1) и на лигнине предварительно сорбиовавшем сафранин (2).

На гидролизном лигнине предварительная сорбция сафранина не изменила формы изотермы, что подтверждает вывод об отсутствии пор, в которых могла бы происходить капиллярная конденсация. Можно предположить, что сафранин лишь «сгладил» поверхность гидролизного лигнина, не изменив механизма адсорбции. Возможно также, что улучшение свойств гидролизного лигнина как наполнителя после предварительной сорбции некоторых основных красителей [5] связано с высказанным предположением о механизме «сглаживания» поверхности (рис. 3).

ВЫВОДЫ

1. Изучалась адсорбция паров воды на сульфатном и гидролизном лигнинах сосны.

2. Подсчитано, что удельная поверхность сульфатного лигнина $70 \frac{M^2}{г}$, гидролизного $106 \frac{M^2}{г}$.

3. Показано, что сульфатный и гидролизный лигнины сосны имеют неодинаковую структуру пор.

4. Краситель сафранин, предварительно сорбированный на сульфатном лигнине, блокирует поры, препятствуя капиллярной конденсации. Тот же краситель на гидролизном лигнине «сглаживает» поверхность, не меняя механизма адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богомолов Б. Д., Лазарянц Э. Г., Щербакова Н. В., Румянцева З. М., Емельянова Д. П. Использование щелочного сульфатного лигнина в качестве усиливающего наполнителя для синтетических каучуков. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1959, № 5, стр. 150.
2. Богомолов Б. Д., Кирпичников П. А., Москва В. В., Чумаков Н. С. Щелочной сульфатный лигнин как усилитель искусственной кожи. «Изв. высш. учебн. заведений. Лесн. журн.», 1960, № 1, стр. 143.
3. Браунс Ф. Э. Химия лигнина. В сб.: «Химия древесины», т. I. М.-Л., Гослесбумиздат, 1959, стр. 347.
4. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров, т. I. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
5. Ванина В. И., Гутман А. М., Закошиков А. П., Закошиков С. А., Ротлейдер В. М. Гидролизный лигнин как активный наполнитель поливинилхлоридной смолы и микропористых резин. «Гидролизн. и лесохим. пром.», 1959, № 5, стр. 8.
6. Витоль Р. К., Иойлева К. А., Степанова Г. А., Лapidес И. Л. Адсорбционные свойства углей хвойных и лиственных пород, произрастающих в Карелии. В данном сборнике.
7. Одинцов П. Н. Набухание и поликапиллярная система клеточных стенок древесины ели. «Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР», т. 8, 1955, стр. 9.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ СОСНОВЫМ
ЛИГНИНОМ

Н. А. ПОНЬКИНА, К. А. ИОЙЛЕВА, Ю. Е. ГАРДИН,

Петрозаводский государственный университет

И. Л. ЛАПИДЕС, Н. Ф. КОМШИЛОВ

Институт леса Карельского филиала АН СССР

Изучение физических свойств лигнина, в частности, его адсорбционного взаимодействия с различными веществами, является, как нам кажется, не менее важной задачей, чем исследование его химических свойств.

В настоящей работе изучалась колориметрическим методом адсорбция различных органических красителей сосновым лигнином из водных растворов. Использовался фотоэлектрический колориметр ФЭК-М. При помощи стандартных растворов строился градуировочный график в координатах: концентрация растворов — оптическая плотность, по которому определялась концентрация раствора после наступления равновесия.

В колбы вносились навески адсорбента по 700 мг и заливались 50 мл раствора известной концентрации. Затем колбы слегка взбалтывались и, плотно закрытые, стояли до установления равновесия. Время установления адсорбционного равновесия определялось по кривой кинетики адсорбции (рис. 1); кинетика изучалась для одной концентрации.

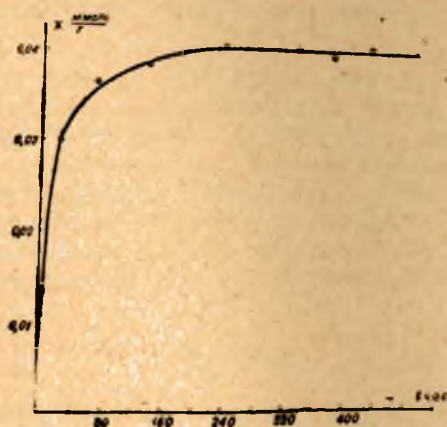


Рис. 1. Кинетика адсорбции метиленового голубого на сульфатном лигнине. X — адсорбция; t — время.

В качестве адсорбентов исследовались сульфатный и гидролизный лигнины сосны, получение и очистка которых описаны в нашей предыдущей работе [3]. Адсорбатами были красители: метиленовый голубой, сафранин, основной ярко-зеленый (бриллиантовый зеленый), родамин С, кислотный хром синий и трипановый голубой (трипан синий) [4]. Количество адсорбируемого красителя определялось по формуле:

$$X = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m}$$

где X — количество красителя, адсорбированного 1 г лигнина, C_n — начальная концентрация раствора, C_p — концентрация раствора после установления адсорбционного равновесия, m — количество лигнина, V — объем раствора, которым заливается лигнин. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2.

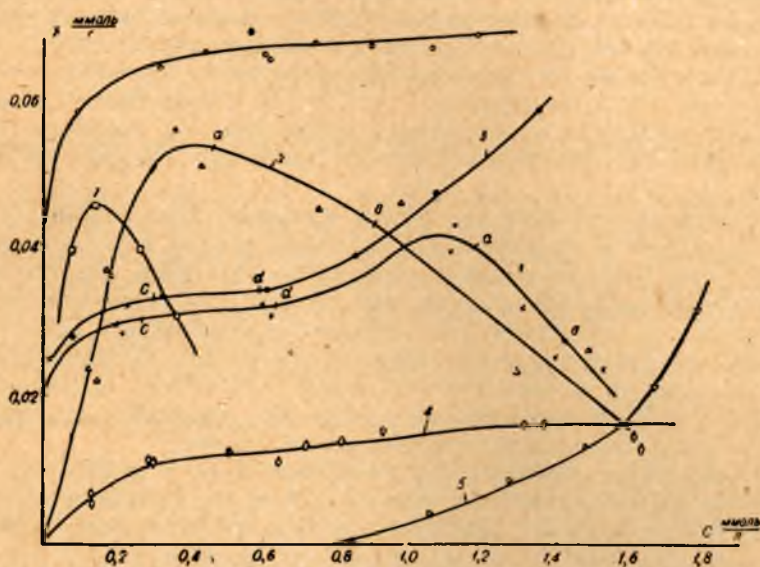


Рис. 2. Зависимость адсорбции красителей (X) от равновесной концентрации (C). Изотермы адсорбции на сульфатном лигнине: 1 — метиленового голубого; 2 — основного ярко-зеленого; 3 — сафранина; 4 — родамина С; 5 — кислотного хрома синего; 6 — изотерма адсорбции метиленового голубого на гидролизном лигнине; 7 — изотерма адсорбции метиленового голубого на еловом угле.

При адсорбции метиленового голубого и основного ярко-зеленого на сульфатном лигнине и метиленового голубого на угле изотермы проходят через максимум. Ход изотермы за максимумом следует приблизительно линейному закону (рис. 2).

Из определения адсорбции как избытка адсорбированного вещества в адсорбционном объеме по сравнению с его содержанием в равном объеме свободного равновесного раствора уравнение, связывающее адсорбцию X с полным содержанием адсорбированного вещества α в адсорбционном объеме V_α при концентрации C имеет вид:

$$X = a - Va C.$$

С ростом концентрации $C_{x_{\max}}$, величина a достигает предельного значения, а X начинает падать, причем из прямолинейного участка ав изотермы в координатах X, C можно определить адсорбционный объем Va как тангенс угла наклона:

$$Va = \frac{a - X}{C}.$$

Вычисление адсорбционного объема сульфатного лигнина по метиленовому голубому дает $48 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$, по основному ярко-зеленому $29 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$; адсорбционный объем угля по адсорбции метиленового голубого составляет $77 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$.

Изотерма адсорбции метиленового голубого на сульфатном лигнине в начальной области имеет ступеньку (cd на кривой 1, рис. 2), что можно объяснить переориентацией молекул в адсорбционном слое.

В максимуме на изотерме полное содержание адсорбата в адсорбционном слое достигает предела, при этом поверхность адсорбента практически насыщена растворенным веществом. В области больших концентраций (за максимумом) преимущественно адсорбируется растворитель.

Максимум на изотерме адсорбции основного ярко-зеленого (кривая 2, рис. 2) смещен в сторону меньших концентраций и расположен значительно выше. Смещение максимума можно объяснить тем, что молекулы этого красителя более крупные, чем молекулы метиленового голубого, и заполнение пор происходит при меньших концентрациях. Более крутой начальный ход изотермы может говорить о сильном по сравнению с метиленовым голубым взаимодействии молекул красителя основного ярко-зеленого с поверхностью лигнина. Этим же объясняется отсутствие ступеньки, характеризующей переориентацию молекул.

Для сравнения структуры пор древесного угля и лигнина была снята изотерма адсорбции метиленового голубого на еловом угле (кривая 7, рис. 2). Исследованию подвергался еловый уголь, проактивированный парами воды при 300°C с последующей просушкой при 300° . Этот уголь относится к 1 структурному типу и имеет удельную поверхность

$S = 250 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ [2]. При этом была получена изотерма, проходящая через

максимум. Более крутой начальный ход изотермы адсорбции красителя на угле по сравнению с изотермой этого же красителя на лигнине указывает на то, что адсорбционный потенциал в порах угля выше. Следовательно, сульфатный лигнин более широкопористый (диаметр пор более 20 А). На это же указывает смещение максимума в сторону меньших концентраций на изотерме адсорбции красителя на угле по сравнению с той же изотермой на лигнине.

Изотермы адсорбции сафранина, родамина С, кислотного хрома синего на сульфатном лигнине и изотерма адсорбции метиленового голубого на гидролизном лигнине не проходят через максимум.

Изотерма адсорбции сафранина на сульфатном лигнине (кривая 3, рис. 2) в начальной области почти совпадает с изотермой метиленового,

т. е. происходит переориентация молекул красителя в адсорбционном слое (участок cd на кривой). Можно предполагать, что в этой области произошло полное заполнение монослоя, причем переориентация молекул в монослой привела к возникновению новых адсорбционных центров, чем и объясняется резкое увеличение адсорбции с ростом концентрации.

Адсорбция родамина С на сульфатном лигнине (кривая 4, рис. 2) с ростом концентрации увеличивается, достигая предела при равновесной концентрации $1,1 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$. Максимальная величина адсорбции составляет $0,016 \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$.

Удельная поверхность сульфатного лигнина по адсорбции паров воды — порядка $70 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ [3]. Значит, $0,016 \text{ ммоль}$ родамина при плотной упаковке в мономолекулярном слое должны занимать поверхность 70 м^2 , или «посадочная площадь» одной молекулы равна:

$$\frac{70 \cdot 10^{20}}{0,016 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \approx 700 \text{ А}^2.$$

Однако при любой ориентации молекула родамина никак не может занимать площадь более 300 А^2 . Это позволяет сделать вывод, что адсорбированный краситель лишь частично занимает адсорбционный объем или, иными словами, в данном случае не достигается плотная упаковка в мономолекулярном слое. Возможно, что это явление вызвано какими-то стерическими препятствиями, связанными с наличием карбоксильной группы в молекуле родамина С.

Краситель кислотный хром синий не адсорбируется сульфатным лигнином вплоть до равновесной концентрации $0,85 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$. При повышении концентрации адсорбция возрастает (кривая 5, рис. 2). Такой ход изотермы указывает на то, что при взаимодействии между молекулами красителя и поверхностью лигнина преобладают силы отталкивания. При больших концентрациях (начиная с $C_p = 0,85 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$) возможна адсорбция в порах с наибольшим потенциалом; адсорбированные молекулы красителя образуют адсорбционные центры, число и размеры которых увеличиваются.

Кислотный краситель трипановый голубой не адсорбируется при малых концентрациях.

Метиленовый голубой хорошо адсорбируется гидролизным лигнином (кривая 6, рис. 2). Адсорбция достигает предела $0,068 \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$ при равновесной концентрации $0,74 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$. Адсорбционное взаимодействие метиленового голубого с гидролизным лигнином более сильно, чем с сульфатным. Удельная поверхность гидролизного лигнина порядка 100 м^2 [3]; следовательно, «посадочная площадка» для метиленового голубого $200\text{—}250 \text{ А}^2$. Такой размер «посадочной площадки» позволяет предполо-

жить, что молекулы метиленового голубого лежат плоско и заполняют поверхность гидролизного лигнина сплошным мономолекулярным слоем.

В заключение следует отметить, что основные красители адсорбируются лигнином лучше и удерживаются прочнее, чем кислотные, что уже отмечалось Браунсом [1].

ВЫВОДЫ

1. Изучалась адсорбция органических красителей из водных растворов на сульфатном и гидролизном лигнинах сосны.

2. Объем пор сульфатного лигнина, вычисленный по адсорбции метиленового голубого, равен $48 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$ по адсорбции основного ярко-зеленого $29 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$.

3. Высказано предположение о возможности увеличения адсорбционной способности после заполнения мономолекулярного слоя, за счет переориентации молекул красителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Браунс Ф. Э. Химия лигнина. В сб.; «Химия древесины», т. 1. М.-Л., Гослесбумиздат, 1959, стр. 371.
2. Витоль Р. К., Иойлева К. А., Степанова Г. А., Лapidес И. Л. Адсорбционные свойства углей хвойных и лиственных пород, произрастающих в Карелии. В данном сборнике.
3. Иойлева К. А., Костенко Н. И., Лapidес И. Л., Комшилов Н. Ф. Исследование адсорбции паров воды сосновым лигнином. В данном сборнике.
4. Справочник химика, т. 3. М.-Л., Госхимиздат, 1952, стр. 1129.

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ СОСНОВОГО
ЛИГНИНА

Н. Ф. КОМШИЛОВ, Н. Г. ДЖУРИНСКАЯ, М. Н. ЛЕТОНМЯКИ

Институт леса Карельского филиала АН СССР

Строение боковых цепей елового лигнина изучалось рядом исследователей. К. Фрейденберг с сотрудниками [13, 17, 21], применив мягкий метод окисления елового лигнина нитробензолом в щелочной среде, нашел, что еловые опилки дают 32—35% продуктов окисления в пересчете на вес лигнина. Главным продуктом оказался ванилин 3,4 $(\text{CH}_3\text{O}) - (\text{HO}) - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CHO}$, составляющий 20,8—24,3% веса лигнина. Кроме ванилина, были найдены гваякол 3,4 $(\text{CH}_3\text{O}) - (\text{HO}) - \text{C}_6\text{H}_4$ (около 1%) и группа кислот, таких как ванилиновая 3,4 $(\text{CH}_3\text{O}) - (\text{HO}) - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{COOH}$, уксусная, щавелевая и другие. Выход кислот составил около 10%.

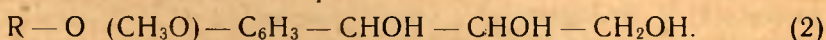
Наличие ванилина в продуктах окисления природного лигнина указывало на присутствие в боковой цепи лигнина гваяциловой группы. Длина этой боковой цепи доказана, главным образом, исследованиями продуктов, получаемых в результате этанолиза древесины. Г. Гибберт с сотрудниками [7, 13, 19] получил из еловой древесной муки 14,2% продуктов этанолиза к весу лигнина. Большую часть этих продуктов (8,5%) составляли фенолы. Из водорастворимых фенолов (их было 5%) выделен этиловый эфир α -оксипропиованилона 3,4 $(\text{CH}_3\text{O}) - (\text{HO}) - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CO} - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) - \text{CH}_3$. Гибберт и его сотрудники [13, 15] осуществили синтез этого вещества, а затем доказали, что этокси-группа возникает в условиях этанолиза [7, 14]. Этим самым было доказано наличие гваяцил-пропановой группы в лигнине, выделенном из еловой древесины.

В то же время В. Лауч [13, 20] высказал гипотезу, что часть лигнина, которая при окислении дает ванилин, должна сначала образовать радикал, подобный *изо*-эвгенолу 3,4 $(\text{CH}_3\text{O}) - (\text{HO}) - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$, а затем ванилин, щавелевую кислоту и остаток ядра лигнина. Гипотеза Лауча нашла подтверждение в работах А. Вачека и К. Кратцля [13, 22]. Изучая окисление модельных веществ (около 30) нитробензолом в щелочной среде, они нашли, что *изо*-эвгенол при окислении дает 89-процентный выход ванилина, феруловая кислота 3,4 $(\text{CH}_3\text{O}) - (\text{HO}) - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ 60-процентный выход плюс 10% органических кислот (в том числе 2% щавелевой кислоты). Гваяцил-этил-кетон (пропиогваякон) 3,4 $(\text{CH}_3\text{O}) - (\text{HO}) - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ дает 11% альдегидов плюс 1% органических кислот, а фенилацетон $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ в этих же условиях реакции альдегидов не образует и т. д. Таким образом, любое отклонение строения модельного вещества от *изо*-эвгенола приводит к пониженному выходу

альдегидов. Несмотря на это, представляется крайне маловероятным, что боковые цепи природного лигнина имеют строение, отвечающее схеме: $R-O-(CH_3O)-C_6H_3-CH=CH-CH_3$. (1)

Доказано, что природный лигнин имеет большое количество алифатических гидроксильных групп. Б. Д. Богомолов [2, 3] показал, что медноаммиачный лигнин, наиболее близкий к природному, содержал 9,28—10,30% гидроксильных групп (по Верлею), из которых сумма фенольных и энольных групп не превышала 2,06—2,18%, а кислотные группы отсутствовали.

Сопоставляя результаты окисления модельных веществ нитробензолом в щелочной среде [13, 22], окисления природного лигнина в этих же условиях [13, 17, 21] и принимая во внимание данные по содержанию алифатических гидроксильных групп в медноаммиачном лигнине [2, 3], можно с большой степенью вероятности предположить, что в природном лигнине часть боковых цепей построена по схеме:

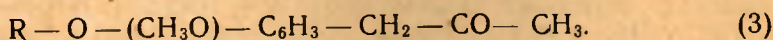


Соединения, построенные по схеме (1), могут возникать как продукты вторичного происхождения.

З. И. Крейцберг [5], Б. Д. Богомолов [2, 3] и другие нашли, что при окислении лигнина нитробензолом ванилин не всегда был главным продуктом окисления. Выход его зависел от метода выделения лигнина. Чем жестче были условия выделения, тем меньше получалось ванилина. Например, сульфатный лигнин давал выход ванилина 2,7% [2, 3], а серноокислотный лигнин Классона — только 1,5% [5].

Определение функциональных групп сульфатного лигнина показало, что в процессе сульфатной варки древесины количество их меняется таким образом, что первоначальное содержание алифатических гидроксильных групп уменьшается, а взамен возникают фенольные и энольные группы. Богомолов [2, 3] нашел, что к концу варки в сульфатном лигнине оказалось 9,47—10,61% гидроксильных групп, из которых сумма фенольных и энольных возросла до 6,54—7,46%. Кроме того, вновь образовалось некоторое количество (1,34—1,89%) кислотных гидроксидов, не учитываемых по Верлею.

В одном из наших предыдущих сообщений [6] была высказана гипотеза о существовании окислительно-восстановительных процессов, идущих в условиях сульфатной варки сосновой древесины. При этом мы предполагали, что существуют условия, при которых молекулы лигнина с боковыми цепями, построенными по схеме (2), переходят в молекулы, боковые цепи которых построены по схеме:



Для доказательства наличия в сульфатном лигнине соединений, построенных по схеме (3), были привлечены методы окисления лигнина хромовой кислотой или марганцовокислым калием. Гибберт с сотрудниками [13, 18] окислили хромовой кислотой некоторое количество модельных веществ типа $R-CH_2-CO-CH_3$, $R-CH_2-CH(OH)-CH_3$, $R-O-CH_2-CH_3$ и $R-CH=CH-CH_3$ и нашли, что в этих условиях уксусная кислота образуется с 85-процентным выходом. Затем, окислив еловую и кленовую древесину, они получили такое количество уксусной кислоты, которое могло бы образоваться при омылении ацетильных групп, присутствующих в древесине. Если бы природный лигнин имел боковые цепи, соответствующие схеме (2), то окисление тако-

го лигнина не должно сопровождаться образованием уксусной кислоты. Если же лигнин, выделенный химическим путем, видоизменяется так, что образуются боковые цепи, соответствующие схеме (3), то при окислении должно образоваться некоторое количество уксусной кислоты. К. Фрейденберг и Ф. Сонс [13, 16] окислили хромовой кислотой лигнин, выделенный из еловой древесины, и получили в продуктах окисления уксусную кислоту с 6-процентным выходом.

Авторы этой статьи поставили перед собой задачу получить некоторые дополнительные доказательства, что в сосновом лигнине в процессе извлечения его из древесины также протекают окислительно-восстановительные реакции.

Для работы использовались следующие сосновые лигнины: сульфатный, гидролизный, очищенный путем обработки медноаммиачным раствором, и медноаммиачный, полученный из сосновых опилок (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика сосновых лигнинов

Лигнины	Элементарный анализ		Количество метоксильных групп	Общее количество гидроксильных групп без третичных спиртовых и кислотных [4]	Количество фенольных и энольных групп [12]	Количество кислотных гидроксильных групп [12]
	С	Н				
Медноаммиачный	63,63	6,72	14,53	11,12	1,57	0,48
— « —	63,93	6,83	14,28	10,16	1,07	нет
Сульфатный	63,22	6,44	12,79	8,96	8,53	1,31
— « —	63,79	6,79	12,50	9,44	9,18	2,31
Гидролизный	60,97	6,24	10,87	11,78	—	—
— « —	61,44	6,18	10,70	11,75	—	—

Анализ этой таблицы показывает, что медноаммиачный лигнин, как это отмечено в литературе [1, 10, 11], менее всего видоизменен. Он содержит максимальное количество исходных метоксильных и алифатических гидроксильных групп и почти не имеет кислотных. Сульфатный лигнин существенно отличается от медноаммиачного. В нем исчезли алифатические гидроксильные группы, появилось большое количество фенольных и энольных гидроксильных групп, а также некоторое количество кислотных.

Табл. 2 показывает, что в результате окисления нитробензолом в щелочной среде природный сосновый лигнин дает большое количество ванилина, а сосновый сульфатный в 5—6 раз меньше при довольно большом количестве других продуктов окисления. Цифровой материал, приведенный в табл. 2, находится в полном соответствии с данными Фрейденберга [13, 17, 21], Крейцберга [5], Богомолова [2, 3] и других

авторов, которые окисляли еловый лигнин в тех же условиях. Данные табл. 1 и 2 подтверждают мысль о глубоком изменении функциональных групп лигнина, происходящем при его выделении из древесины.

Таблица 2

Окисление сосновых лигнинов щелочным раствором нитробензола

Исходные продукты	Количество сухого остат- ка бензольного экстракта	Количество альдегидов в пересчете на ванилин	Количество продуктов разрушения за вычетом ванилина
	процент от веса лигнина		
Лигнин сульфатный	15,45	4,02	11,43
— « —	16,33	3,72	12,61
— « —	18,92	4,00	14,92
— « —	20,32	3,08	17,24
— « —	23,54	5,11	18,43
Сосновые опилки с содержанием лиг- нина 26,5%	—	25,33	—
— « —	28,52	19,04	8,48

Наконец, было проведено окисление лигнина перманганатом калия в щелочной среде до полного разрушения лигнина. Образующиеся при этом углекислота и уксусная кислота улавливались отдельно и количественно определялись (табл. 3).

Таблица 3

Окисление сосновых лигнинов марганцовокислым калием в щелочной среде, %

Лигнины	Углекислый газ	C ₁	Летучие кислоты в пересчете на уксус- ную	C ₂	C ₁ +C ₂
Медноаммиачный	219,15	59,81	2,06	0,82	60,63
— « —	200,15	54,71	2,19	0,88	55,59
Сульфатный	223,81	61,08	4,32	1,73	62,80
— « —	216,87	59,18	4,45	1,78	60,96
Гидролизный	217,91	59,46	5,55	2,22	61,68
— « —	219,21	59,82	3,88	1,55	61,37

При окислении растворимого в метаноле сульфатного соснового лигнина выход уксусной кислоты был равен 4,3—4,5%. Почти с таким же выходом уксусная кислота получалась при окислении очищенного соснового гидролизного лигнина. Значительно меньше ее было при окислении лигнина, выделенного из сосновой древесины медноаммиачным способом.

Таким образом, результаты проделанной нами работы дают основания предполагать, что боковые цепи в молекулах соснового лигнина, как природного, так и видоизмененного, при выделении из древесины имеют строение, аналогичное строению соответствующих еловых лигнинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика использованных в работе лигнинов дана в табл. 1.

Сульфатный лигнин, полученный с Сегежского комбината, растворялся в 10-процентном растворе щелочи, осаждался 12-процентной соляной кислотой и обрабатывался диэтиловым эфиром и метанолом. Растворимая в метаноле часть вновь обрабатывалась щелочью и осаждалась кислотой.

Окисление лигнина нитробензолом

Окислению нитробензолом в щелочной среде были подвергнуты сульфатный лигнин, растворимый в метаноле, и древесные опилки. Окисление проводилось по описанному в литературе способу [5, 17, 21].

После отгонки нитробензола с водяным паром реакционная смесь подкислялась разбавленной серной кислотой до pH-6 (по индикатору метиловому красному), чтобы при последующей экстракции бензолом кислоты типа уксусной не переходили в бензольный слой. Далее реакционная смесь экстрагировалась бензолом, бензол отгонялся сначала на водяной бане, а потом в вакууме. Образующийся при этом сухой остаток взвешивался.

Для определения количества альдегидов и кетонов (в пересчете на ванилин), полученных в результате окисления лигнина, использовался метод оксимирования, разработанный Л. Н. Петровой и Е. Н. Новиковой [8, 9]. К сухому остатку после отгонки бензола приливалось 10 мл 0,5 N раствора солянокислого гидроксилamina в 60-процентном этаноле, и соляная кислота, освобождающаяся в результате реакции, титровалась 0,5 N спиртовым раствором едкого кали по индикатору бромфенолу синему (pH 3,0—4,1).

Поскольку спиртовой раствор альдегидов и солянокислого гидроксилamina был окрашенным, производить прямое титрование оказалось невозможным; пришлось прибегнуть к титрованию по индикаторной бумаге с каплей на вынос. На полоску фильтровальной бумаги, смоченную 0,025 N серной кислотой, из пипетки наносилось несколько капель раствора индикатора бромфенола синего, после чего полоска слегка подсушивалась. Конец титрования определялся по образованию отчетливого ободка голубого цвета от капли титруемого раствора. Специально проведенное титрование чистого ванилина показало, что метод титрования с каплей на вынос дает вполне удовлетворительную точность ($\pm 2\%$ от общего количества ванилина). Холостое титрование раствора солянокислого гидроксилamina показало необходимость введения небольшой поправки (0,15 мл 0,5 N спиртового раствора едкой щелочи на 10 мл 0,5 N раствора солянокислого гидроксилamina).

Окисление лигнина перманганатом калия

Лигнин окислялся щелочным раствором перманганата калия в течение 20 ч при комнатной температуре. Получающиеся при этом углекислый газ и летучие кислоты улавливались отдельно и количественно определялись. Анализ кальциевых и серебряных солей летучих кислот показал, что летучие продукты окисления, перегоняющиеся с водяным паром представляют собой уксусную кислоту (табл. 4). Специальными опытами было установлено, что в условиях окисления лигнина уксусная кислота не разрушается (табл. 5).

Окисление лигнина проводилось в колбе Вюрца емкостью 80 мл с отводной трубкой, припаянной точно под прямым углом. Соотношения реагентов: на навеску лигнина 0,1 г потребовалось 1,2 г перманганата калия, 0,5 мл 50-процентного раствора едкого кали и 2 мл 50-процентной фосфорной кислоты. Во всех опытах применялась дистиллированная вода, освобожденная от углекислоты длительным кипячением, которое проводилось до тех пор, пока исходный объем не уменьшался на одну треть.

В колбу Вюрца помещалась навеска лигнина (0,1—0,4 г), соответствующее количество перманганата калия, 50-процентного раствора едкой щелочи и 40 мл воды, освобожденной от углекислоты, после чего колба герметически закрывалась и стояла 20 ч при комнатной температуре. Далее она соединялась через пароуловитель (U-образный, с шариком) и хлоркальциевую трубку с кали-аппаратом. В колбу постепенно добавлялась фосфорная кислота, а для вытеснения углекислого газа из газометра осторожно подавался сухой воздух, освобожденный от углекислоты (для полного вытеснения углекислого газа достаточно двух часов). Затем при продолжающемся пропускании сухого воздуха реакционная смесь в течение часа нагревалась при температуре 95—105° на бане из сплава Вуда (при этом наблюдалось дополнительное интенсивное выделение пузырьков углекислого газа) и осторожно переносилась в круглодонную колбу; туда же добавлялся конденсат из пароуловителя. Для споласкивания применялась дистиллированная вода, освобожденная от углекислоты.

Следует заметить, что перед отгонкой летучих продуктов вся необходимая, тщательно вымытая посуда некоторое время пропаривалась. Перед пропариванием и отгонкой летучих продуктов парообразователь в течение часа работал вхолостую, чтобы освободить содержащуюся в нем воду от углекислого газа.

Образующийся при отгонке летучих кислот дистиллят (1 л)¹ собирался в колбу под пробкой, снабженной трубкой с натронной известью, и титровался из микробюретки 0,1 N раствором едкого кали. При определении количества летучих кислот из общего числа миллилитров 0,1 N едкой щелочи, пошедших на титрование 1 л дистиллята, вычиталась холостая проба, установленная специальными опытами (табл. 6).

¹ Как показали специальные опыты, собирать больше 1 л дистиллята нецелесообразно.

Таблица 4

Анализ солей из летучих кислот, полученных
в результате окисления лигнина

Найдено, %		Вычислено %	
окиси кальция в соли кальция	серебра в соли серебра	окиси кальция для уксусно- кальцевой соли	серебра для серебряной соли уксусной кислоты
34,38	65,78	35,05	64,62
35,71	69,37	—	—

Таблица 5

Результаты обработки уксусной кислоты
перманганатом калия в щелочной среде

Навеска уксусной кислоты, взята для окисления, г	Количество 0,1 N едкого кали, который пошел на титрование 1 л дистиллята (без вычета холостой пробы), мл	Количество уксусной кислоты после окисления, найденное в дистилляте, г
0,0902	16,6	0,0919
0,0835	15,45	0,0848
0,0136	4,09	0,0149

Таблица 6

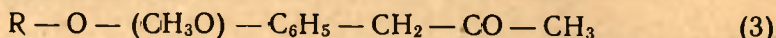
Холостая проба к опытам окисления лигнина

магранжевокислого калия, части к навеске	Количество			
	воды без углекис- лоты	50-процент- ного едкого калия	фосфорной кислоты	0,1 N едкого калия, который пошел на тит- рование 1 л дистиллята
	мл			
2	50	2	6	1,63
1	40	0,5	1	1,57
			Среднее	1,60

ВЫВОДЫ

1. Приведенный в статье материал дает основание предполагать, что боковые цепи соснового и елового лигнинов построены аналогично.
2. Показано, что во время сульфатной варки сосновой древесины боковые цепи лигнина изменяются за счет окислительно-восстановительных

процессов. Представляется вероятным, что при этом большая часть их приобретает следующее строение:



ЛИТЕРАТУРА

1. Архипов М. И. О растворимости гидроокиси меди в водном растворе аммиака. «Журн. прикл. химии», 1948, т. 21, вып. 3, стр. 235.
2. Богомолов Б. Д. Некоторые вопросы химизма сульфатной варки целлюлозы. «Тр. Ленингр. лесотехн. академии», т. 75, 1956, стр. 173.
3. Богомолов Б. Д. К вопросу о теоретических основах натронной и сульфатной варок целлюлозы. «Тр. Архангельск. лесотехн. ин-та», т. 17, 1957, стр. 172.
4. Киселев В. С. Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ. М.-Л., Госхимиздат, 1948, стр. 58.
5. Крейцберг З. И. Окисление различными способами лигнина природного и выделенного. «Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР», т. 8, 1955, стр. 55.
6. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф. Состав черных щелоков и процесс растворения лигнина. «Изв. Карел. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 2, стр. 158.
7. Никитин Н. И. Химия древесины. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 297.
8. Новикова Е. Н., Петрова Л. Н. Количественное определение кетонов методом оксимирования. «Журн. прикл. химии», 1950, т. 23, вып. 12, стр. 1336.
9. Петрова Л. Н., Новикова Е. Н. Количественное определение кетонов методом оксимирования. «Журн. прикл. химии», 1956, т. 29, вып. 5, стр. 783.
10. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников. М.-Л., Госхимиздат, 1953, стр. 569.
11. Семечкина А. Ф., Шорыгина Н. Н. Исследование лигнина шелухи семян хлопчатника. «Журн. общ. химии», 1958, т. 28, вып. 1, стр. 119.
12. Сысков К. И., Кухаренко Т. А. Определение конститутивных групп в углях сорбционным способом. «Заводская лаборатория», 1947, т. 13, № 1, стр. 25.
13. Brauns F. E. The Chemistry of Lignin. New-York, 1952, 259, 467, 552.
14. Cramer A. B., Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2394.
15. Cramer A. B., Hunter J. M. and Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 509.
16. Freudenberg K. und Sohns F. Ber., 1933, 66, 262.
17. Freudenberg K., Lautsch W. und Engler K. Ber., 1940, 73, 167.
18. Mc. Gregor W. S., Ewans T. H. and Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 41.
19. Hewson W. B., Mc. Carthy L. J. and Hibbert H. J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 3045.
20. Lautsch W., Cellulosechem, 1941, 19, 69.
21. Lautsch W., Plankenhorn E. und Klink F. Z. angew. Chem., 1940, 53, 450.
22. Wacek A., Kratzl K. Österr. Chem. Ztg., 1947, 48, 36.

САХАРА ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКОВ

Н. Ф. КОМШИЛОВ, Л. Г. ПИЛЮГИНА

Институт леса Карельского филиала АН СССР

Как показано в сообщениях [6, 7, 8], в составе черного щелока содержится некоторое количество свободных сахаров. В настоящей работе мы ставили задачу дать качественную характеристику сахаров и по возможности выяснить источник их появления. Для подтверждения правильности полученных данных был проведен хроматографический анализ раствора черного щелока и сахаров, появившихся в результате гидролиза гемицеллюлоз и целлюлозы сосновой древесины.

Идентификация сахаров в черных щелоках и гидролизатах проводилась путем сравнения R_f исследуемых сахаров с R_f метчиков определителей (определение R_f см. в пояснении к рис. 1). Из-за неполной стандартизации условий хроматографирования (колебаний температуры рабочей камеры и времени разгонки) значения R_f имели отклонения $\pm 0,04-0,08$, вследствие чего в гидролизатах I и II (табл. I и рис. 1) R_f арабинозы и маннозы совпали. В этом случае было использовано различие в окраске проявленных пятен этих сахаров.

Таблица I

Данные хроматографического анализа сахаров
черного щелока и гидролизатов древесины сосны

Вещества	Величина R_f				
	метчики	водный гидролиз	гидролиз 2,5-процентной серной кислотой	гидролиз 72-процентной серной кислотой	раствор черного щелока
Ксилоза	0,61	0,62	0,63	—	—
Арабиноза	0,52	0,48	0,56	0,53	0,53
Манноза	0,48	—	0,48	0,45	—
Глюкоза	0,41	0,38	0,39	0,38	0,40
Галактоза	0,24	—	0,22	0,24	—
Галактуроновая кислота	—	0,14	0,13	0,17	—
Глюкуроновая кислота	—	0,09	—	0,12	—
Неизвестная уроновая кислота	—	—	0,05	0,05	—

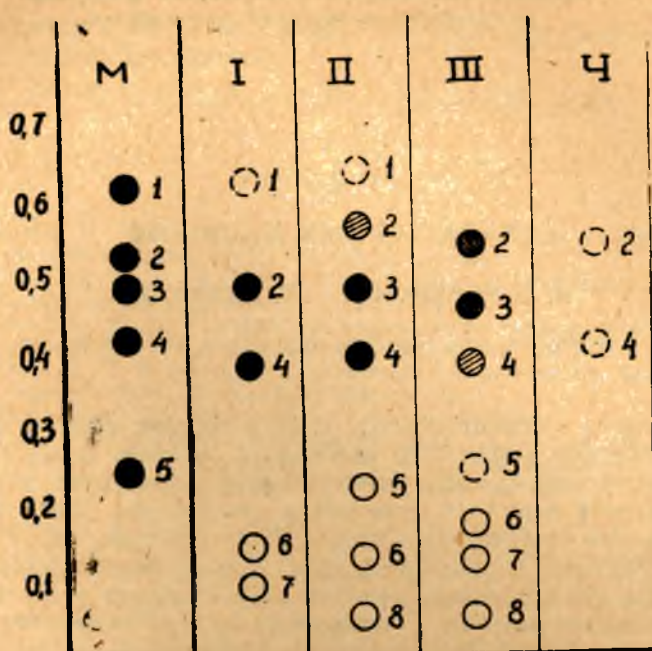


Рис. 1. Схема хроматографического разделения сахаров.

М — метчики, химически чистые сахара; I — водный гидролизат сосновой древесины; II — гидролиз древесины 2,5-процентной серной кислотой; III — гидролиз древесины 72-процентной серной кислотой; Ч — черный шело; 1 — ксилоза; 2 — арабиноза, 3 — манноза; 4 — глюкоза; 5 — галактоза; 6 — галактуроновая кислота; 7 — глюкуроновая кислота; 8 — неизвестная уроновая кислота; ● — очень хорошее проявление; ○ — хорошее проявление; ⊙ — удовлетворительное проявление; ○ — слабое проявление; R_f — отношение расстояния от стартовой точки (место, куда наносились сахара) до фронта пятна к расстоянию от стартовой точки до фронта растворителя.

Хроматография гидролизатов показала, что в них содержатся все сахара, которые могут образоваться при гидролизе древесины сосны. Были найдены: ксилоза, арабиноза, манноза, глюкоза, галактоза и, кроме того, три уроновых кислоты, из которых, по литературным данным [1], мы считаем возможным идентифицировать только две: глюкуроновую ($R_f = 0,12$) и галактуроновую ($R_f = 0,14$). Не проявились на хроматограмме метилпентозаны, количество которых в гидролизатах, вероятно, было ничтожным.

Интенсивность окраски пятен и их встречаемость в гидролизатах показали, что в растворах было больше всего глюкозы, затем маннозы, арабинозы, галактозы, ксилозы и, наконец, уроновых кислот. Эти результаты в общих чертах не противоречат данным В. И. Шаркова и В. А. Ефимова [9].

При проявлении хроматограмм сахарных растворов, полученных из черных щелоков, отмечено два слабых пятна (рис. 1). Одно из них, несомненно, соответствовало глюкозе, другое, согласно величине R_f , может быть идентифицировано как арабиноза.

Хроматограмма сахаров черного щелока более всего соответствует хроматограмме сахаров, полученных при водном гидролизе древесины, где ярко проявились именно глюкоза и арабиноза и совершенно не про-

явились манноза и галактоза. Отсутствие в черных щелоках сахаров, возникающих в результате кислотного гидролиза, позволяет, на наш взгляд, сделать предположение об отсутствии также и щелочного гидролиза и о возможности бирадикального механизма распада гемицеллюлоз при варке древесины сульфатным методом, о чем мы уже высказывались ранее [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка черного щелока для хроматографического анализа сахаров

Черный щелок обрабатывался следующим образом: навеска плотностью 1,10 (по ареометру) нагревалась до температуры 75—80°, затем при тщательном помешивании в нее добавлялась по каплям 30-процентная серная кислота до $pH=3,5-3$. Из раствора выпадал лигнин, его отфильтровывали.

Фильтрат нейтрализовался углекислым кальцием от избытка серной кислоты; выпавший в осадок сернокислый кальций отфильтровывался, раствор упаривался на водяной бане.

По мере упаривания и охлаждения фильтрата выкристаллизовывался сульфат натрия, который отделялся от маточного раствора. Маточный раствор пропускался через катионообменную смолу КУ-1 до полного отделения катионов. Очищенный от неограниченных солей раствор употреблялся для хроматографии.

Приготовление контрольных гидролизатов из сосновой древесины для хроматографирования

Для гидролиза были отобраны опилки древесины сосны размером от 0,5 до 1,5 мм в количестве около 1 г, предварительно обессмоленные в аппарате Сокслета.

Гидролиз проводился в следующей последовательности:

1) водный гидролиз. Опилки заливались дистиллированной водой в отношении 1 : 50 и нагревались на водяной бане 3 ч. Гидролизат отфильтровывался и упаривался на водяной бане;

2) кислотный гидролиз 2,5-процентной серной кислотой. Опилки после первой ступени гидролиза подсушивались, заливались кислотой в отношении 1 : 20 и нагревались на водяной бане в течение 4 ч, затем гидролизат нейтрализовался углекислым кальцием, выпадавший сернокислый кальций удалялся, а фильтрат упаривался до 2—3 мл;

в) кислотный гидролиз 72-процентной серной кислотой. После второго гидролиза опилки заливались 10 мл 72-процентной серной кислоты и в этом растворе выдерживались в течение 2 ч при температуре 24—25°. Гидролизат также нейтрализовался и упаривался.

Все три упаренных гидролизата анализировались методом восходящей хроматографии.

Подготовка метчиков сахаров для хроматографирования

Для определения места и окраски пятен на хроматограммах нами были приготовлены 1-процентные растворы чистых препаратов глюкозы, маннозы, арабинозы, ксилозы, галактозы, раффинозы и сахарозы. Метчики наносились на хроматограммы в виде отдельных веществ и смесей, приготовленных из равных количеств этих растворов.

Подготовка аппаратуры к хроматографическому анализу

В качестве камеры использовался стеклянный цилиндр диаметром 24 см и высотой 40 см с пришлифованной крышкой, который помещался в водяной термостат с автоматическим регулятором температуры и мешалкой. На дно камеры устанавливался кристаллизатор диаметром 20 см, заполненный растворителем на высоту 1 см.

Подготовка растворителя

Употреблялся свежий растворитель, приготовленный по следующему рецепту [4]: к 100 мл бутилового спирта приливалось 19 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл дистиллированной воды. Смесь встряхивалась в делительной воронке до получения прозрачного раствора, затем в нее по каплям (сначала по 5—10, потом по 1—2) приливались дополнительные порции воды. Добавление воды заканчивалось только тогда, когда легкое помутнение раствора исчезало (после энергичного взбалтывания в течение 15—20 сек).

Подготовка проявителей

Для проявления хроматограмм приготавливались два раствора: анилинфталат, реактив на альдозы [5] и мочевино-спиртовой раствор с соляной кислотой МС [2], реактив на кетозы.

Раствор анилинфталата получен следующим образом: к 50 мл бутилового спирта, насыщенного водой, добавлялось 0,47 г свежеперегнанного анилина и 0,83 г фталевой кислоты. Раствор готовился перед употреблением.

МС состоял из 90 мл 96-процентного этилового спирта, 10 мл 1-процентного водного раствора соляной кислоты и 1 г мочевины.

Получение хроматограмм

Для хроматограмм приготавливались полоски бумаг специальной формы [3] (рис. 2). Такая форма полос исключает смещение пятен с одной полосы на другую и позволяет получать их более четкими.

Стартовая точка устанавливалась на самом узком участке полосы на расстоянии 3,5 см от края.

Исследуемые растворы, растворы метчиков и их смеси наносились на стартовые точки микропипетками; общее количество нанесенных веществ составляло 200—1000 γ.

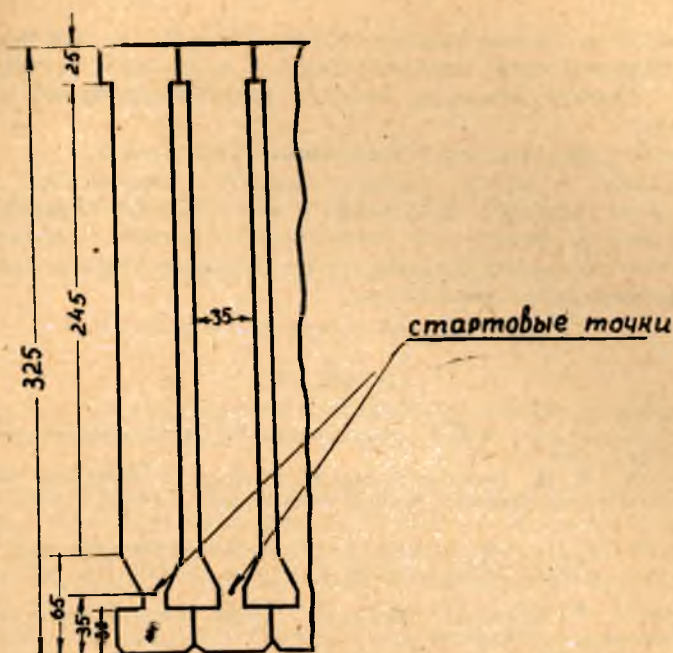


Рис. 2. Форма полос бумаги, применяемых для хроматографического разделения сахаров (масштаб 1:4).

Полосы с нанесенными на них веществами помещались в хроматографическую камеру и подвешивались в ней так, чтобы стартовые точки находились на расстоянии 2,5 см от уровня растворителя. Камера закрывалась герметически, температура в термостате устанавливалась 20° .

Для получения четкого разделения смеси углеводов применялся метод множественного проявления. Как только растворитель доходил до верхнего края хроматограммы, последняя вынималась из камеры, высушивалась на воздухе и вновь помещалась в камеру. Такая процедура повторялась четыре раза. Экспозиция продолжалась каждый раз по 12 ч.

Затем хроматограмму вынимали из камеры и сушили при комнатной температуре до исчезновения запаха растворителя.

Высушенные хроматограммы были проявлены: каждая полоска отдельно смачивалась проявителем при плавном протягивании ее через раствор, налитый в чашку Петри, после стекания лишней капле проявителя помещалась в термостат и высушивалась при температуре $105-110^{\circ}$.

Сахара проявляются на хроматограммах в виде пятен, причем альдогексозы окрашиваются анилинфталатом в красно-коричневый, а альдопентозы в красно-бурый цвет.

Кетосахара проявляются мочевино-спиртовым раствором в виде серо-голубых пятен, приобретающих при хранении грязно-серый цвет.

ВЫВОДЫ

1. Произведено исследование состава сахаров в черных щелоках сульфатно-целлюлозного производства и в продуктах трехступенчатого гидролиза сосновой древесины методом распределительной хроматографии на бумаге.

2. В черных щелоках найдены глюкоза и арабиноза.

3. Отсутствие в черных щелоках сахаров, возникающих в результате кислотного гидролиза и наличие в них глюкозы и арабинозы, которые содержатся в древесине в свободном состоянии, позволяет сделать предположение об отсутствии щелочного гидролиза полисахаридов в процессе сульфатной варки целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блок Р., Лестранж Р. М., Цвенг Г. Хроматография на бумаге. М., Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 89.

2. Бояркин А. И. Простой хроматографический и капельный метод определения сахаров на фильтровальной бумаге. «Физиология растений», 1955, т. 2, вып. 3, стр. 300.

3. Зайцева Г. Н., Афанасьева Т. П. Количественное определение углеводов методом нисходящей хроматографии на бумаге. «Биохимия», 1957, т. 22, вып. 6, стр. 1035.

4. Иоффе К. Т. Строение содержащего тирозин участка пептидной цепи фибрина шелка. «Биохимия», 1954, т. 19, вып. 4, стр. 500.

5. Кожина И. С. Разделение и определение углеводов растений методом распределительной хроматографии на бумаге. «Бот. журн.», 1956, т. 41, № 9, стр. 1309.

6. Комшилов Н. Ф., Летонмяки М. Н. Причины выпадения осадка в выпарных аппаратах. «Бум. пром.», 1955, № 3, стр. 5.

7. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф. Состав черных щелоков и процесс растворения лигнина. «Изв. Карел. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 2, стр. 158.

8. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф., Джуриная Н. Г. Состав органической части черных щелоков. «Изв. Карел. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 4, стр. 138.

9. Шарков В. И., Ефимов В. А. О химическом составе древесины. «Журн. прикл. химии», 1948, т. 21, вып. 10, стр. 1045.

ОКСИКИСЛОТЫ ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКОВ

Л. Г. ПИЛЮГИНА, Н. Ф. КОМШИЛОВ

Институт леса Карельского филиала АН СССР

Рациональное использование сульфатного черного щелока с целью получения товарной продукции — важная проблема сульфатно-целлюлозной промышленности.

В настоящее время ставится вопрос о выделении и использовании только одного лигнина, составляющего треть черных щелоков. О возможности использования остальных органических продуктов черного щелока известно мало, что объясняется недостаточной изученностью их.

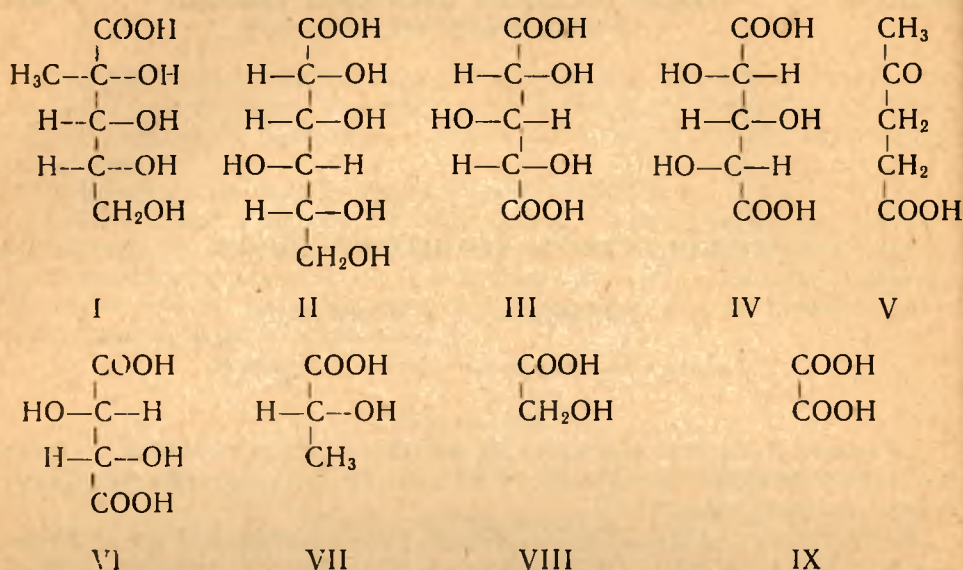
В работах ряда исследователей [7, 9, 14] и наших работах [4, 5] было показано, что продукты распада гемицеллюлоз и лигнина составляют 16,5—16,9% от веса исходной сосновой древесины и имеют в основном средний эквивалентный вес 158,2; около пятой части приходится на продукты разрушения с ацетогруппами $\text{CH}_3\text{—CO—}$ на концах молекул.

Чтобы составить представление о том, какие изменения претерпевают полисахариды в условиях щелочной варки, мы произвели сопоставление результатов исследований по изучению воздействия щелочей на чистые препараты моносахаридов. Было определено [1, 6], что глюкоза, фруктоза и другие альдо- и кетогексозы при обработке щелочью довольно легко окисляются, давая молочную кислоту с большим выходом и другие оксикислоты. Кроме гексоз, молочную кислоту дают и пентозы; при этом считают, что промежуточным продуктом является метилглиоксаль $\text{CH}_3\text{—CO—CHO}$, который в щелочной среде, присоединяя воду, переходит в молочную кислоту.

Помимо этого, при реакции сахаров со щелочами образуются еще соединения типа «сахаринов», имеющих лактонный характер. Так, при воздействии едкой извести на глюкозу происходит перегруппировка ее атомов с исчезновением альдегидной группы, образованием кислотного радикала и с дальнейшей потерей воды. Элементарный состав этого соединения отвечает формуле $[(\text{CH}_2\text{O})_6\text{—H}_2\text{O}]$.

При действии щелочей на лактозу и галактозу удалось выделить из продуктов воздействия *m*- и *n*-сахариновые кислоты.

По нашим представлениям, в составе продуктов разрушения гемицеллюлоз черного щелока возможно присутствие таких кислот, как сахариновые (I, II), триоксиглутаровые (III, IV), леулиновая (V), l-винная (VI), молочная (VII), гликолевая (VIII) и щавелевая (IX), т. е. эта часть черного щелока представляет собой сложную смесь продуктов распада сахаров в виде оксикислот с 2—6 атомами углерода и их производных.



Нами была предпринята попытка разобраться в этой сложной смеси методом бумажной хроматографии. Кроме того, для изучения природы оксикислот, образующихся при варке, использовался метод воздействия щелочных растворов на чистые сахара с последующей хроматографией этих растворов.

Была проведена обработка глюкозы, арабинозы и галактозы 4-процентным раствором едкого натра в условиях, близких к режимам производственных варок (табл. 2). Для исследований были взяты черные щелока, полученные в результате варки крафт-целлюлозы и целлюлозы высокого выхода на Сегежском целлюлозно-бумажном комбинате.

Из черных щелоков путем осаждения неразрушенного лигнина 30-процентной серной кислотой выделялась фракция, содержащая продукты разрушения гемицеллюлоз и лигнина; полученный фильтрат очищался от минеральной части на катионообменных колонках. Нейтральные вещества, затруднявшие хроматографирование, удалось отделить фильтрацией раствора через анионит.

Растворы, полученные от щелочных обработок моносахаридов, подготавливались к анализу так же, как фракция черного щелока, содержащая продукты разрушения гемицеллюлоз, и анализировались методом восходящей хроматографии. Идентификация веществ, разделенных в результате хроматографирования, производилась путем сравнения R_f чистых оксикислот-метчиков.

Так как величина R_f может изменяться в зависимости от природы растворителя, метода хроматографирования, кратности и продолжительности разгонки, температуры и герметичности камеры, то для каждого исследуемого раствора и растворов чистых веществ-метчиков проводилось по 7—8 анализов в идентичных условиях. Полученные значения R_f для исследуемых растворов и метчиков помещены в табл. 1.

Таблица 1

Данные хроматографического анализа оксикислот черного щелока и продуктов разрушения сахаров

№№ п/п	Исследуемые растворы после варки с 4-процент- ным раствором щелочи			Черный ще- лок (варка крафт-целлю- лозы)	Черный ще- лок (варка целлюлозы высокого вы- хода)	Смесь мет- чиков	Наименование метчиков-кислот
	глюкозы	араби- нозы	галак- тозы				
Rf ₁	0,92	0,94	0,94	0,93	0,94	0,95 0,92	пировиноградная левулиновая
Rf ₂	0,84	0,85	0,85	0,83	0,84	0,85	молочная
Rf ₃	0,70	0,74	0,77	0,74	0,74	0,75	гликолевая
Rf ₄	0,61	0,64	0,66	0,63	0,60	0,62	лимонная щавелевая
Rf ₅	0,52	0,55	0,56	0,52	—	—	—
Rf ₆	0,44	0,45	0,46	0,40	—	0,46	винная аработриоксиглу- таровая

В графе 1 табл. 1 объединены данные трех варок глюкозы, показавших при хроматографировании сходящиеся результаты. Сравнивая R_f варок между собой, можно видеть, что при реакции этих сахаров со щелочью получено по шесть веществ кислотного характера.

Вещество, дающее верхнее пятно с R_{f1} = 0,92—0,94, проявлялось в варке глюкозы слабо и не во всех опытах. В варке арабинозы оно имело довольно четкое проявление, но слабее, чем два последующих вещества, что свидетельствует о его небольшом, по сравнению с другими веществами, содержании в исследуемых растворах. В хроматограммах варки галактозы пятно с R_{f1} = 0,93 имело довольно четкое проявление.

Следующие два пятна с R_{f2} = 0,83—0,85 и R_{f3} = 0,70—0,77 проявлялись во всех исследуемых растворах очень четко. Сравнение растворов из черных щелоков, полученных при варке целлюлозы высокого выхода и крафт-целлюлозы, показало, что при более глубокой варке кислот образуется больше. В первом щелоке было проявлено четыре вещества, а во втором шесть. Ярko и четко проявлялись для обоих щелоков вещества с R_{f1} = 0,93—0,94; R_{f2} = 0,83—0,84 и R_{f3} = 0,74. Пятна, расположенные ниже, проявлялись слабее, как и в случае варок сахаров.

Для идентификации этих веществ хроматографировались растворы следующих чистых кислот: пировиноградной, левулиновой, гликолевой, яблочной, l-винной, dl-винной, щавелевой, янтарной, лимонной. Кроме этих, были получены в лабораторных условиях две кислотны: ксилотриоксиглутаровая из ксилозы и аработриоксиглутаровая из арабинозы [10, 11, 12]. На хроматограммы метчики наносились как в виде растворов индивидуальных веществ, так и в смеси из 2—3 и более компонентов.

В результате этих разгонок выяснилось, что веществу в исследуемых растворах с R_{f1} = 0,92—0,94 соответствуют две кислоты: пиро-

виноградная с $R_f = 0,95$ и левулиновая с $R_f = 0,92$. Однако пировиноградная кислота разрушается при температуре выше 165° , поэтому ее присутствие в черных щелоках маловероятно. Остается предполагать присутствие левулиновой кислоты.

Веществу с $R_{f2} = 0,83-0,85$, которое четко проявилось во всех исследуемых растворах, соответствовала в наших опытах молочная кислота с $R_f = 0,85$.

Следующее пятно с $R_{f3} = 0,70-0,77$, несмотря на некоторые отклонения, может быть идентифицировано как гликолевая кислота, имеющая $R_f = 0,75$, так как в параллельных опытах с исследуемыми растворами она давала сходящиеся результаты.

Вещества с $R_{f4} = 0,60-0,66$ и $R_{f5} = 0,52-0,56$ идентифицировать не удалось. Из метчиков, имеющих R_f близкие к R_f данных веществ, можно отметить щавелевую и лимонную кислоты. Однако первая давала в параллельных опытах значительные колебания R_f , и получить стабильные результаты не удалось, а присутствие второй кислоты в исследуемых растворах представляется весьма маловероятным.

Веществу с $R_{f6} = 0,44-0,46$ соответствовали две кислоты: l-винная и арабтриоксиглутаровая, имеющие одинаковые R_f , равные 0,46. Проверялись R_f для dl-винной и ксилотриоксиглутаровой кислот. Первая дала два пятна с $R_f = 0,47$ и 0,39; вторая 0,38, что исключает наличие этих двух кислот в растворе. Присутствие l-винной и арабтриоксиглутаровой кислот одинаково вероятно, так как при окислении моносахаров и уроновых кислот в щелочной среде кислородом происходит отщепление первого углеродного атома с образованием монокарбоновой и муравьиной кислот. При окислении ксилозы получается d-треоновая кислота, при окислении глюкозы — l-арабоновая, которые при последующем окислении дают соответственно l-винную и арабтриоксиглутаровую кислоты [10]. Таким образом, хроматографический анализ показал, что в сульфатных черных щелоках содержится молочная, гликолевая и левулиновая кислоты. Наличие же щавелевой, винной и триоксиглутаровой нуждается в дополнительном подтверждении каким-либо другим методом анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка черного щелока к хроматографическому анализу органических кислот

Поскольку выделение органических кислот из черного щелока довольно затруднительно, вначале была сделана попытка хроматографирования их в смеси с другими веществами. Черный щелок обрабатывался так же, как и для хроматографирования сахаров [3], т. е. подкислением серной кислотой удалялся лигнин, а избыток серной кислоты нейтрализовался углекислым кальцием. В полученном растворе, наряду с другими веществами, содержались натриевые соли органических кислот. Чтобы иметь их в свободном состоянии, раствор обрабатывали концентрированной уксусной кислотой до кислой реакции (I вариант).

Однако присутствие солей и нейтральных веществ в растворе затрудняло и нанесение раствора на хроматограмму, вызывая образова-

ние патокообразной пленки и разделение кислот при хроматографировании.

Для устранения этих затруднений была предпринята очистка раствора от солей на катионообменных колонках со смолой КУ-1 и от нейтральных веществ на анионообменных колонках со смолой АН-1. Раствор в начале фильтровался через четыре катионообменных колонки и проверялся после каждой на чистоту отделения катионов, а затем фильтровался через анионообменную колонку.

Часть кислот раствора сразу же переходила в фильтрат, часть задерживалась в колонке до полного насыщения и только после этого переходила в фильтрат. Нейтральные вещества задерживались в верхнем слое анионообменной смолы. После пропускания раствора колонка промывалась водой до нейтральной реакции.

Все порции кислотных растворов объединялись, нейтрализовались углекислым барием до нейтральной реакции и упаривались на водяной бане.

Упаренный раствор обрабатывался серной кислотой до тех пор, пока не прекращалось выделение пузырьков углекислого газа. Осадок сульфата бария отфильтровывался.

Раствор кислот хроматографировался. В этом последнем случае (II вариант) разделение и проявление кислот было наиболее четким.

Обработка сахаров раствором щелочи и подготовка полученных растворов к хроматографии

Обработка сахаров раствором щелочи проводилась в условиях, близких к режиму варки целлюлозы.

Навески сахаров помещались в пробирки из тугоплавкого стекла, заливались 4-процентным раствором щелочи в отношении 1 : 5 и запаивались. Нагревание раствора в пробирках до 170° производилось в трубчатой печи. Для подбора наиболее мягкого режима разрушения сахаров в щелочной среде сделаны три варки глюкозы. В первых двух случаях получены смолистые осадки органических веществ, в третьем, когда продолжительность варки при 170° не превышала одного часа, осадка не было.

Для выяснения сходства и различия кислот, возникающих при разрушении сахаров, кроме щелочной варки глюкозы, были проведены щелочные варки арабинозы и галактозы (табл. 2).

Таблица 2

Режим щелочной варки сахаров

Наименование сахара	Количество вещества, взятого для варки, г	Время подъема температуры до 170°	Время варки при 170°	Содержание непрореагировавших сахаров, %
Глюкоза	6	4 ч	3 ч	16,7
—«—	6	1 ч	1,5 ч	17,0
—«—	5	1 ч	1 ч 10 мин	18,5
Арабиноза	2	15 мин	1 ч	18,4
Галактоза	2	20 мин	1 ч	16,0

Растворы, полученные после щелочных обработок, профильтровывались и очищались на катионообменных колонках так же, как очищался и черный щелок по II варианту. Растворы кислот и остатков сахаров хроматографировались.

Подготовка растворителей

Для разделения смеси кислот, содержащихся в черном щелоке, были испытаны следующие растворители:

1) смесь *изо*-бутилового спирта — воды — 90-процентной муравьиной кислоты в соотношении 70 : 15 : 15 [2].

Компоненты смешивались в делительной воронке, смесь отстаивалась в течение нескольких часов. Для работы использовался верхний слой;

2) смесь нормального бутилового спирта — воды — 90-процентной муравьиной кислоты в соотношении 18 : 9 : 2 [13]. Компоненты также смешивались в делительной воронке. После отстаивания использовался верхний слой;

3) смесь серного эфира — воды — 90-процентной муравьиной кислоты в соотношении 18 : 9 : 5 [8];

4) смесь *изо*-бутилового спирта, насыщенного водой, с 2 мл концентрированного водного раствора аммиака в атмосфере аммиака [2].

Наиболее четкое разделение смесей кислот черного щелока получено при использовании второго растворителя.

Подготовка проявителей

В качестве индикатора для проявления всех хроматограмм употреблялся бромфенол синий. Для хроматограмм, полученных при помощи первых трех растворителей, он готовился 0,04-процентной концентрации и доводился до pH-5 добавлением раствора едкого натра. Раствор индикатора при этом имел зеленовато-фиолетовый цвет.

Для проявления хроматограмм, полученных с четвертым растворителем, раствор бромфенола синего готовился 0,05-процентной концентрации с добавлением 100 мг лимонной кислоты на 100 мл раствора.

Подготовка метчиков-кислот

В качестве метчиков для идентификации кислот, содержащихся в черных щелоках, были использованы растворы следующих кислот: гликолевой, молочной, яблочной, леулиновой, аскорбиновой, щавелевой, янтарной, лимонной, винной, пировиноградной. Эти кислоты наносились на хроматограммы в виде одномолярных растворов [13] как отдельно, так и в смеси 2—6 кислот.

Полный набор метчиков использовался только для первых хроматограмм; впоследствии выяснилось, что все кислоты, кроме молочной, гликолевой, леулиновой, пировиноградной, винной и триоксиглутаровой, имеют R_f , сильно отличающиеся от R_f кислот черного щелока.

Подготовка хроматографической камеры

В качестве камеры использовался стеклянный цилиндр диаметром 24 см и высотой 40 см с шлифованной крышкой. Как и при хроматографии сахаров [3], цилиндрический сосуд помещался в водяной термостат с автоматическим регулятором температуры и мешалкой. Камера готовилась так же, как и для сахаров [3].

Подготовка хроматограмм

Для хроматографии кислот была взята бумага «медленная» Ленинградской фабрики им. Володарского. Подготовка полос бумаги и нанесение вещества производилось так же, как и для сахаров [3].

Наилучшие результаты дала трехкратная разгонка, сделанная в следующей последовательности: первая — до половины возможного пути прохождения растворителя в течение 4—6 ч, вторая — до двух третей всего пути в течение 7—8 ч и последняя, заключительная — почти до верхнего обреза полосы.

После каждого раза хроматограмма высушивалась на воздухе. Перед последним высушиванием на ней карандашом отмечался фронт растворителя, после чего высушивание производилось до полного исчезновения запаха растворителя.

Высушенные хроматограммы разрезались на отдельные полосы и проявлялись раствором бромфенола синего, а затем вновь высушивались на воздухе.

Кислоты проявлялись в виде желтых пятен на голубом фоне при разделении кислот в первых трех растворителях и в виде ярко-синих пятен при разделении натриевых солей в смеси *n*-бутилового спирта с аммиаком. Пятно обводилось карандашом, и затем подсчитывались R_f веществ.

ВЫВОДЫ

1. Методом распределительной хроматографии на бумаге исследовался качественный состав оксикислот черных щелоков сульфатно-целлюлозного производства и продуктов разрушения сахаров под воздействием щелочных растворов.

2. В черных щелоках найдены молочная, гликолевая и левулиновая кислоты. Присутствие же щавелевой, винной и триоксиглutarовой кислот нуждается в дополнительном подтверждении другими методами анализа.

3. Наличие перечисленных выше кислот в черных щелоках сульфатно-целлюлозного производства указывает на необходимость дальнейших исследований по комплексному использованию черных щелоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Демьянов Н. Я., Феофилактов В. В. Химия растительных веществ. М., Госхимиздат, 1933, стр. 15.
2. Климов А. Н. Распределительная хроматография органических кислот. В сб.: «Хроматография». Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1956, стр. 126.

3. Комшилов Н. Ф., Пилюгина Л. Г. Сахара черных шелоков. В данном сборнике.
 4. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф. Состав черных шелоков и процесс растворения лигнина. «Изв. Карельск. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 2, стр. 158.
 5. Летонмяки М. Н., Комшилов Н. Ф., Джурина Н. Г. Состав органической части черного шелока. «Изв. Карельск. и Кольск. филиалов АН СССР», 1958, № 4, стр. 140.
 6. Никитин Н. И. Химия древесины. Л., Гослестехиздат, 1935, стр. 345.
 7. Никитин Н. И. Химия древесины. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 527.
 8. Солдатенков С. В., Мазурова Г. А. Количественное определение ди- и трикарбоновых кислот методом бумажной хроматографии на бумаге. «Физиология растений», 1959, т. 6, вып. 1, стр. 112.
 9. Хегглунд Э. Химия древесины. М., Госхимиздат, 1933, стр. 207.
 10. Чалов Н. В., Горячих Е. Ф. Органические кислоты из растительного сырья. «Хим. наука и пром.», 1957, т. 2, № 4, стр. 458.
 11. Чалов Н. В., Месникова Р. М. Разделение триоксиглутаровой и шавелевой кислот в процессе разложения смеси их кальциевых солей серной кислотой. «Журн. прикл. химии», 1952, т. 25, вып. 7, стр. 771.
 12. Чалов Н. В., Темир О. Г., Гаврилова З. П., Кружевникова А. И. Сравнительная оценка различных методов получения триоксиглутаровой кислоты из ксилоты. «Журн. прикл. химии», 1951, т. 24, вып. 3, стр. 274.
 13. Школьник Р. А. Определение нелетучих органических кислот в растительных экстрактах методом бумажной хроматографии. ДАН СССР, 1953, т. 90, № 5, стр. 847.
 14. Hägglund E. Natronzellstoff, Berlin, 1926, 86.
-

АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ В ОТБЕЛЬНОЙ ВАННЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ГИПОХЛОРИТОМ ИЛИ ХЛОРНОЙ ВОДОЙ

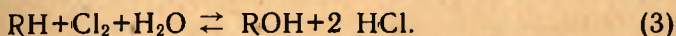
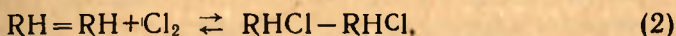
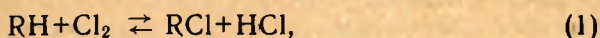
А. В. ПРОХОРОВ

Целлюлозный завод «Питкяранта»

В настоящем исследовании рассматривается окислительно-восстановительное равновесие в отбелочной ванне при взаимодействии хлорной воды или гипохлорита при разных рН среды с тиолигнином и целлюлозой. При этом тиолигнин рассматривается как основной окрашенный инквент сульфатной целлюлозы, подлежащий удалению из целлюлозы при ее отбелке. Для сравнения нами изучалось, но в значительно меньшей мере, взаимодействие тех же окислителей с лигносульфоновой кислотой.

Основным методом исследования было измерение окислительно-восстановительного потенциала растворов окислителя и окисляющихся в процессе отбелки целлюлозы веществ и термодинамический анализ полученных данных.

В работах, посвященных производству целлюлозы и ее отбелке [10, 11, 4, 19, 5], для описания взаимодействия хлора и гипохлорита с лигнином как сульфатной, так и сульфитной целлюлозы указываются следующие возможные схемы реакций:

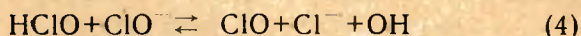


При исследовании накопления соляной кислоты в процессе хлорирования целлюлозы было установлено, что 50—60% первоначально добавленного хлора переходит в соляную кислоту. Это говорит о том, что основным процессом в этих условиях является процесс замещения (1). При гипохлоритной отбелке в щелочной среде основным становится процесс окисления (3).

Справедливость этих положений хорошо подтверждается исследованиями гидролиза хлора в воде и позднейшими работами, определяющими соотношение между свободным хлором, хлорноватистой кислотой и ионом гипохлорита в зависимости от рН среды.

Обычно процесс хлорирования рассматривается как процесс делигнификации целлюлозы, поскольку он не придает целлюлозе белизны. К собственно отбелке относят обработку гипохлоритом в щелочной среде (в этой части работы нами не рассматриваются другие способы отбелки: с применением двуокиси хлора, перекисей и т. д.).

Вначале полагали, что основным белящим компонентом при отбелке гипохлоритом является хлорноватистая кислота, а не ион гипохлорита. Но поскольку ни хлорноватистая кислота, ни ион гипохлорита не являются столь сильными окислителями, то для того, чтобы объяснить интенсивность процессов окисления лигнина и одновременно развивающихся нежелательных процессов окисления самой целлюлозы, была предположена возможность самоактивации раствора гипохлорита по схеме:



с образованием двух радикалов хлороксила и гидроксила, первый из которых и является энергичным окислителем.

В развитие этого положения было предположено, что в среде, близкой к нейтральной, где соотношение между хлорноватистой кислотой и ионом гипохлорита близко к 1 : 1, а следовательно, должно образоваться максимальное количество хлороксил-радикала, создаются наиболее жесткие условия окисления; поэтому в нейтральной среде самая целлюлоза наиболее сильно страдает от окисления, чему способствует также повышенное набухание целлюлозы в этой зоне pH по сравнению с кислой средой.

Как видно из вышеизложенного, построение схем окислительно-восстановительных процессов, идущих между белителем и лигнином в отбеливаемой целлюлозе, а также описание самих процессов основано на свойствах хлорной воды и гипохлорита и определении накопления иона хлора в процессе отбелки. Свойства же окисляемого лигнина, различие в свойствах сульфатного (тиолигнина) и сульфитного (лигносульфоновой кислоты) лигнинов и присутствующей в отбельной ванне целлюлозы учитываются очень мало.

На основании специальных исследований предполагается, что хлор при хлорировании входит в молекулу лигнина в положение орто- к метоксильной группе, что приводит к отщеплению этой группы и повышению растворимости лигнина. По расчетам с каждым комплексом лигнина, имеющим молекулярный вес 870, реагирует 16 атомов хлора.

При сравнении отбелки сульфитных и сульфатных целлюлоз указывается, что мягкие с жесткостью до 70 перманганатных единиц (п. е.) и высокостежки с жесткостями выше 150 п. е. как сульфитные, так и сульфатные целлюлозы белятся с одинаковым расходом активного хлора. При средних жесткостях от 70 до 150 п. е. расход хлора на отбелку сульфатной целлюлозы выше и достигает максимума при жесткости 109 п. е., что примерно на 150% выше, чем для сульфитной.

Некоторые исследователи считают, что окрашенные вещества сульфатной целлюлозы относятся к группе флботаннинов и сернистых соединений флботаннинов. Другие [9] утверждают, что это тиолигнины, вещества, аналогичные лигнину черных сульфатных щелоков. Последнее мнение пользуется большим признанием.

Все исследователи, изучавшие отбелку сульфитной и сульфатной целлюлоз, считают, что без хлорирования получить светлую белевую сульфатную целлюлозу невозможно, в то время как в результате только отбелки гипохлоритом можно получить сульфитную целлюлозу удовлетворительной белизны.

В работах [12, 13, 14] высказывается предположение о том, что начало процессу окисления щелочного лигнина кислородом в щелочной среде дает кето-энольная таутомерия в боковой цепи лигнина. Однако,

по мнению других [7, 13, 17, 23], процесс окисления лигнина более сложен и предложенная схема начала окисления недостаточна.

Некоторые представления о механизме процесса окисления моносахаридов и полисахаридов (целлюлозы) приведены в ряде работ [24, 6, 2], позволяющих утверждать, что при окислении целлюлозы в кислой среде образуются альдегидные и окси-кетонные группы, в щелочной — карбоксильные, в нейтральной среде (поскольку в этой среде лактольно-циклическая форма способна переходить в альдегидно-кетонную) возможны оба эти процесса. Известны работы [15] по избирательному действию отдельных окислителей на целлюлозу.

В последнее время появились исследования процессов отбелки методом измерения окислительно-восстановительного потенциала (о.-в. п.). Так указывается, что целлюлоза не подвергается деструкции при обработке окислителями, у которых о.-в. п. ниже 900 мв. В обстоятельном исследовании [18] вскрывается зависимость о.-в. п. в системе гипохлорит—хлорид (т. е. системе хлорная вода — гипохлорит) от pH среды, показывается саморазложение гипохлорита, течение процесса гипохлоритной отбелки, вскрывается недостаточность теории Кауфмана и Вейса о причинах повышенного разрушения целлюлозы при отбелке в нейтральной среде. Положения этой работы получили развитие в других исследованиях [25].

Теория окислительно-восстановительного потенциала

Как известно из истории развития физической химии и химической термодинамики [3], химическое сродство между веществами, вступающими во взаимодействие, пытались выразить через теплоту, выделяющуюся во время реакции, через скорость реакции и другие характеристические функции. Однако наиболее полно описывается химическое сродство и химическое равновесие в системах и процессах, протекающих при постоянной температуре и постоянном давлении, через изменение изобарно-изотермического потенциала ΔZ , введенного в термодинамику Гиббсом.

В общем виде изменение изобарно-изотермического потенциала ΔZ записывается уравнением:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S, \quad (5)$$

где H — энтальпия или энергосодержание системы, T — абсолютная температура, S — энтропия, значок Δ перед характеристической функцией говорит о том, что берется не абсолютное значение этой функции, а ее изменение или приращение.

Непосредственное определение величины ΔZ , производящееся обычно расчетным путем на основе термохимических величин, требует весьма значительных затрат времени и часто просто невозможно из-за отсутствия тех или иных данных.

Однако в отдельных случаях при изучении окислительно-восстановительных процессов, протекающих в водных растворах при постоянных температуре и давлении, величина ΔZ легко определяется измерением окислительно-восстановительного потенциала E . К таким процессам можно отнести и процессы, протекающие при отбелке целлюлозы.

Величина о.-в. п. E связана с изобарно-изотермическим потенциалом ΔZ следующим уравнением:

$$\Delta Z = -nFE = -23,066 n E \text{ кал/г. экв.} \quad (6)$$

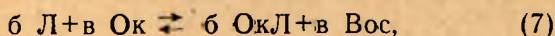
где n — число грамм-эквивалентов; 23,066 — коэффициент, равный частному от деления числа Фарадея на 4183; E — о.в. п. в милливольтках.

Поскольку измерить потенциал одного электрода практически невозможно, в исследуемый раствор погружают платиновый электрод в паре с электродом сравнения и измеряют обязательно потенциометрическим способом электродвижущую силу (э. д. с.) такого элемента—П, которую затем пересчитывают от электрода сравнения к нормальному водородному электроду и получают значение о.в. п. E .

В наших исследованиях в качестве электрода сравнения применялся насыщенный каломельный электрод, потенциал которого относительно нормального водородного электрода равен 250 мв.¹

Пользуясь основными положениями физической химии [22, 20, 8], рассмотрим в общем виде процессы, происходящие при отбелке целлюлозы.²

Как и любой окислительно-восстановительный процесс, процессы, идущие при отбелке целлюлозы, можно записать в виде следующего схематического уравнения реакции:



где b и v — коэффициенты реакции, Ок и Вос — окисленная и восстановленная формы белителя, Л и ОкЛ — восстановленная и окисленная формы окисляемого компонента, например, лигнина.

Уравнение изобары реакции, определяющее меру химического сродства, для процесса, записанного уравнением реакции (7), имеет вид:

$$\Delta Z = RT \ln \frac{[\text{Вос}]^v [\text{ОкЛ}]^b}{[\text{Ок}]^v [\text{Л}]^b} - RT \ln K, \quad (8)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура в °К, $\ln$ — натуральный логарифм, K — термодинамическая константа равновесия; величины, взятые в скобки, в строгом термодинамическом уравнении изобары реакции — активности взаимодействующих компонентов.

Тогда из уравнений (6) и (8) имеем, что окислительно-восстановительный потенциал E равен:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Вос}]^v [\text{ОкЛ}]^b}{[\text{Ок}]^v [\text{Л}]^b}, \quad (9)$$

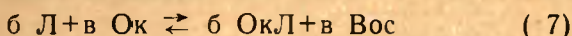
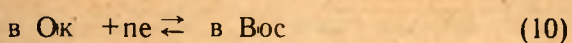
$$\text{где} \quad E^\circ = - \frac{RT}{nF} \ln K. \quad (9a)$$

E° — нормальный или стандартный о.в. п.

Схематическое уравнение реакции окислительно-восстановительного процесса, происходящего при отбелке целлюлозы (7), можно представить как сумму отдельных реакций или электродных процессов. Действительно:

¹ Потенциал насыщенного каломельного электрода взят для 25°C.

² Уравнения (7)—(13) — уравнения окислительно-восстановительного процесса, в которых приняты обозначения компонентов применительно к процессам отбелки целлюлозы.



В свою очередь уравнение о.-в. п. (9) также можно представить как сумму двух отдельных уравнений о.-в. п. электродных процессов (10) и (11).

Подставив значения постоянных перед знаком логарифма для температуры 25° и перейдя от натуральных лагарифмов к десятичным, будем иметь:

$$E_{\text{Ок}} = E^{\circ}_{\text{Ок}} - \frac{59}{n} \lg \frac{[\text{Вос}]^a}{[\text{Ок}]^b} \quad (12)$$

$$E_{\text{Л}} = E^{\circ}_{\text{Л}} - \frac{59}{n} \lg \frac{[\text{Л}]^c}{[\text{ОкЛ}]^d} \quad (13)$$

$$E = E_{\text{Ок}} - E_{\text{Л}} = E^{\circ} - \frac{59}{n} \lg \frac{[\text{Вос}]^a [\text{ОкЛ}]^d}{[\text{Ок}]^b [\text{Л}]^c} \quad (9)$$

где уравнение (12) дает зависимость о.-в. п. раствора белителя от содержания в нем окисленной и восстановленной формы согласно уравнению отдельной реакции (10), а уравнение (13), в свою очередь, дает зависимость о.-в. п. раствора окисляемого компонента, например, лигнина, по уравнению электродного процесса (11).

Уравнение (9) характеризует окислительно-восстановительный процесс между белителем и окисляемым продуктом в любой момент течения реакции.

Установка для измерения окислительно-восстановительного потенциала и рН

В соответствии с задачами настоящего исследования: измерить о.-в. п. в условиях стабильного равновесия в системах и изменения его в процессах окисления лигнина и отбелики целлюлозы — требовалось, чтобы установка для измерения о.-в. п. и рН позволяла получать надежные значения измеряемых величин и при их непрерывном изменении записывать результаты на равномернодвигающейся диаграммной бумаге.

Для измерения о.-в. п. применялись гладкие платиновые электроды, а в тех случаях, когда потенциал на них устанавливался недостаточно быстро — безынерционные электроды [1], изготовленные нанесением тонкого гладкого платинового слоя на стеклянные нити и обработанные специальным образом в растворе перекиси водорода и соляной кислоты.

В качестве электрода сравнения, как уже указывалось выше, брали насыщенный каломельный электрод, потенциал которого при 25° равен примерно 250 мв.

Величина э. д. с. элемента, составленного из этих электродов, определялась компенсационным методом измерения электронными авто-

матическими потенциометрами типов ПС1, ЭПП и ЭПД, выпускаемыми нашей промышленностью для измерения температур с помощью термопар и реконструированными нами для измерения о.-в. п. (см. измененную мостовую измерительную схему потенциометра ПС1-01 на рис. 1).

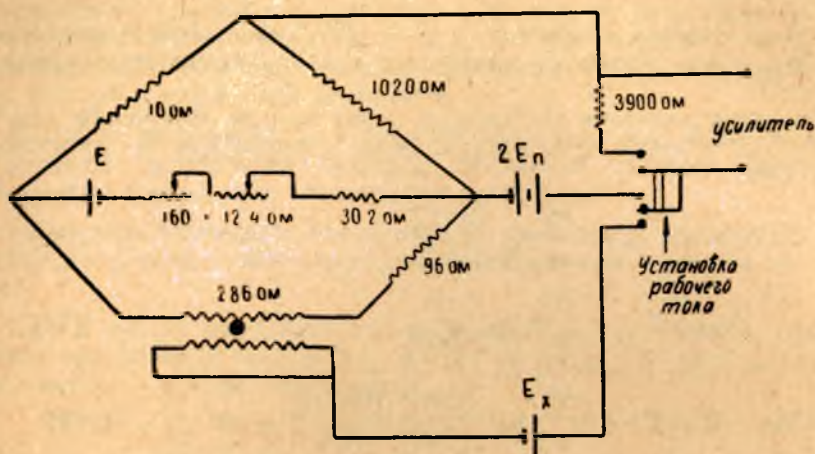


Рис. 1. Измерительная схема электронного автоматического потенциометра ПС1-01 на 1500 мВ.

Для измерения рН использованы показывающие рН-метры Центрального научно-исследовательского института бумаги и других конструкций со стеклянным электродом. Измерительный сосуд с исследуемым раствором термостатировался в автоматическом термостате. Общий вид установки показан на рис. 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ниже дается анализ установленных положений по исследуемым вопросам, приводится экспериментальный материал и термодинамический анализ этого материала.

В целях сокращения объема работы количество приводимого табличного материала ограничено и основные результаты экспериментов и теоретических исследований представлены графически.

Окислительно-восстановительные свойства основного белителя — системы гипохлорит — хлорная вода

Применение гипохлорита для отбелики обусловило промышленное производство этого химиката первоначально в виде воды Жавелля (из поташа и хлора), воды Лабаракка (из соды и хлора) и, наконец, белильной или хлорной извести, введенной Таннантом.

Промышленное производство жидкого хлора возникло в годы первой мировой войны. В мирное время этот химикат вначале употреблялся, в основном, как белитель.

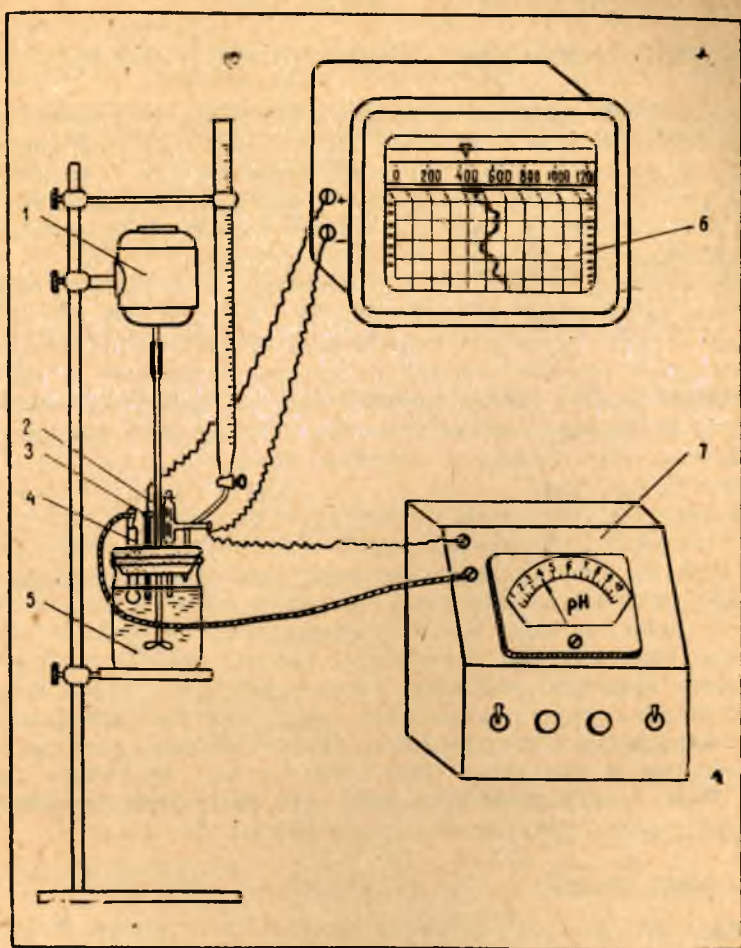


Рис. 2. Общий вид установки для измерения окислительно-восстановительного потенциала и pH.

1 — электродвигатель мешалки; 2, 3, 4 — электроды (соответственно): каломельный, платиновый, стеклянный; 5 — реакционный сосуд; 6 — потенциометр; 7 — pH-метр

Обычно в лабораторной и производственной практике для характеристики белящей способности растворов гипохлорита и хлорной воды определяют содержание в них активного хлора $[A]$ и общее содержание иона Cl^- $[B]$ ¹. В зависимости от принятой методики химического анализа на активный хлор этот показатель дает или

$$[A] = [Cl_2] + [HClO] + [ClO^-], \quad (14)$$

$$\text{или } [A_1] = [Cl_2] + [HClO] + [ClO^-] + 2 [HClO_2] + 2 [ClO_2^-], \quad (15)$$

$$\text{или } [A_2] = [Cl_2] + [HClO] + [ClO^-] + 2 [HClO_2] + 2 [ClO_2^-] + 3 [ClO_3^-]. \quad (16)$$

¹ Все концентрации взаимодействующих веществ, в том числе концентрация активного хлора и общая концентрация иона Cl^- выражаются в молях или грамм-ионах на литр.

Общее содержание иона Cl^- всегда дает¹:

$$[\text{B}] = 2[\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] + [\text{HClO}_2] + [\text{ClO}_2^-] + [\text{ClO}_3^-] + [\text{Cl}^-]. \quad (17)$$

Значение этих величин позволяет рассчитать потребное количество раствора белителя для окисления или отбелки того или иного количества окисляемого или отбеливаемого вещества и определить, в какой мере использован белитель на любом этапе процесса окисления или отбелки. Но они ничего не дают для оценки окислительно-восстановительного равновесия в процессах окисления и отбелки.

В последнее время в связи с установлением сильного разрушающего действия окислителя на целлюлозу при ведении отбелки в нейтральной среде начали применять контроль за рН; однако рН лишь косвенно определяет окислительно-восстановительное равновесие в системе.

Наиболее полно характеризуют окислительно-восстановительные свойства окислителя и окислительно-восстановительное равновесие в системе белитель — отбеливаемое вещество величина о.в.п., рН и концентрация иона Cl^- .

Для системы гипохлорит — хлорная вода измерена величина о.в.п. Е и установлена экспериментальная графическая зависимость Е от рН [18]. Однако попытки описания этой зависимости посредством отдельных реакций или электродных процессов, свойственных этой системе [18, 20, 8], пока не дали положительных результатов. Следовательно, нельзя еще окончательно определить, какими химическими реакциями описываются процессы окисления гипохлоритом и хлорной водой.²

Ограничивая круг компонентов, которые могут находиться в лабильном равновесии в системе гипохлорит — хлорная вода, компонентами, входящими в уравнение (16), используем следующие отдельные реакции (или электродные процессы) для рассмотрения окислительно-восстановительного равновесия изучаемой нами системы:

Отдельные реакции	E° , мв	
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1359	(18)
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1460*	(19)
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1682*	(20)
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1560	(21)
$\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1590	(22)
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1450**	(23)

Выбор именно этих отдельных реакций и приведение реакций (20) и (22) к такому виду сделаны нами для большей наглядности после-

¹ В системе гипохлорит — хлорная вода возможно присутствие в лабильном равновесии и других компонентов HClO_3 , HClO_4 и ClO_4^- , однако на данной стадии исследования мы этими компонентами пренебрегаем.

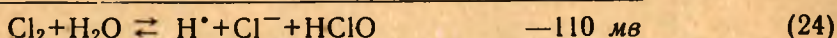
² В монографиях и по электрохимии [20, 8] для объяснения отклонения зависимости о.в.п. Е от рН для растворов сильных окислителей указывается, что окислитель, потенциал которого при рН=0 выше 1229 мв, способен разлагать воду с выделением кислорода, но ввиду перенапряжения кислорода на электродах этот процесс не начинается явно при потенциалах окислителя при рН=0 ниже 1660 мв; при потенциале от 1229 до 1660 мв скрытый процесс выделения кислорода искажает зависимость Е от рН. Это положение распространяется и на систему гипохлорит — хлорная вода.

дующих преобразований. Одной звездочкой отмечены величины, исправленные нами по $E^{\circ}_{18}=1359$ мв, значениям констант гидролиза хлора ($4,05 \cdot 10^{-4}=10^{-3,4}$) и диссоциации хлорноватистой кислоты ($3,2 \cdot 10^{-8}=10^{-7,5}$) определенным рядом исследователей [8, 21] с большой степенью точности. Двумя звездочками обозначены величины, вызывающие сомнение в своих абсолютных значениях.

На основе отдельных реакций (18) — (23) и величин активного и общего хлора (14) — (17) проведем исследование зависимости о.-в. п. Е от рН в системе гипохлорит — хлорная вода, принимая, что в лабильном равновесии в растворе находятся разные группы компонентов.

I вариант (этот случай рассматривается И. Е. Флисом [18]). В лабильном равновесии находятся только следующие компоненты: H^* , Cl^- , Cl_2 и $HClO$.

Вычитая из уравнения отдельной реакции (18) уравнение (19):



получаем уравнение гидролиза хлора, для которого

$$K_1 = \frac{[H^*][Cl][HClO]}{[Cl_2]} = 10^{-3,4}, \quad (25)$$

$$\text{откуда} \quad [HClO] = \frac{K_1 [Cl_2]}{[H^*][Cl^-]}. \quad (25a)$$

В данном варианте под понятием активный хлор следует:

$$[A] = [Cl_2] + [HClO] = [Cl_2] + \frac{K_1 [Cl_2]}{[H^*][Cl^-]} = \frac{[Cl_2] (K_1 + [H^*][Cl^-])}{[H^*][Cl^-]}, \quad (14a)$$

откуда уже можно рассчитать концентрацию $[Cl_2]$ по уравнению:

$$[Cl_2] = \frac{[H][Cl][A]}{K_1 + [H^*][Cl^-]}. \quad (26)$$

Подставляя значение $[Cl_2]$ в уравнение для окислительно-восстановительного потенциала отдельной реакции (18), имеем:

$$E = 1359 - 29,6 \lg \frac{[Cl^-]^2}{[Cl_2]} = 1359 - 29,6 \lg \frac{[Cl] (K_1 + [H^*][Cl^-])}{[H^*][A]}. \quad (27)$$

Уравнение (27) и описывает зависимость о.-в. п. Е от рН для I варианта.

II вариант (этот случай приведен В. В. Скорчеллетти [20]). В лабильном равновесии находятся только следующие компоненты: H^* , Cl^- , Cl_2 , ClO^- .

Аналогичным способом отдельные реакции (18) и (20) дают:

$$K_2 = \frac{[H^*]^2 [Cl^-] [ClO^-]}{[Cl_2]} = 10^{-10,9} \quad (28)$$

откуда

$$[\text{ClO}^-] = \frac{K_2 [\text{Cl}_2]}{[\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-]} \quad (28a)$$

В данном варианте под понятием активный хлор следует:

$$[\text{A}] = [\text{Cl}_2] + [\text{ClO}^-] = \frac{[\text{Cl}_2] (K_2 + [\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-])}{[\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-]}, \quad (146)$$

откуда

$$[\text{Cl}_2] = \frac{[\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-] [\text{A}]}{K_2 + [\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-]} \quad (26a)$$

Уравнение о.-в. п. Е для этого варианта имеет вид:

$$E = 1359 - 29,6 \lg \frac{[\text{Cl}^-] (K_2 + [\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-])}{[\text{H}^*]^2 [\text{A}]} \quad (276)$$

III вариант (этот случай рассмотрен И. Е. Флисом [18]). В лабильном равновесии находятся следующие компоненты: H^* , Cl^- , Cl_2 , HClO , ClO^- . В данном варианте процесс описывается отдельными реакциями (18), (19) и (20), а поскольку концентрации $[\text{HClO}]$ и $[\text{ClO}^-]$ нами уже выражены в уравнениях (25a) и (26a), перейдем непосредственно к понятию активный хлор в этом варианте.

$$[\text{A}] = [\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] = \frac{[\text{Cl}_2] (K_2 + K_1 [\text{H}^*] + [\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-])}{[\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-]}, \quad (14b)$$

откуда

$$[\text{Cl}_2] = \frac{[\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-] [\text{A}]}{K_2 + K_1 [\text{H}^*] + [\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-]} \quad (266)$$

Уравнение о.-в. п. Е для этого варианта имеет вид:

$$E = 1359 - 29,6 \lg \frac{[\text{Cl}^-] (K_2 + K_1 [\text{H}^*] + [\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-])}{[\text{H}^*]^2 [\text{A}]} \quad (27b)$$

IV вариант. В лабильном равновесии находятся следующие компоненты: H^* , Cl^- , Cl_2 , HClO , ClO^- , HClO_2 , ClO_2^- .

Для описания этого варианта необходимо выразить через концентрации $[\text{Cl}_2]$, $[\text{H}^*]$ и $[\text{Cl}^-]$, кроме известных нам по уравнениям (25a) и (28a) концентраций $[\text{HClO}]$ и $[\text{ClO}^-]$, концентрации $[\text{HClO}_2]$ и $[\text{ClO}_2^-]$. Аналогичным приемом из уравнений отдельных реакций (18) и (21) находим:

$$K_3 = \frac{[\text{H}^*]^3 [\text{Cl}^-]^3 [\text{HClO}_2]}{[\text{Cl}_2]^2} = 10^{-13,6}, \quad (29)$$

откуда

$$[\text{HClO}_2] = \frac{K_3 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{H}^*]^3 [\text{Cl}^-]^3}, \quad (29a)$$

из отдельных реакций (18) и (22) значение ClO_2^- :

$$K_4 = \frac{[\text{H}^*]^2 [\text{Cl}^-]^3 [\text{ClO}_2^-]}{[\text{Cl}_2]^2} = 10^{-15,6}, \quad (30)$$

откуда

$$\text{ClO}_2^- = \frac{K_4 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^3} \quad (30a)$$

Для этого случая согласно уравнению (15) под концентрацией активного хлора понимается сумма концентраций следующих компонентов:

$$[\text{A}] = [\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] + 2[\text{HClO}_2] + 2[\text{ClO}_2^-] \quad (15)$$

Подставляя в это уравнение значения концентраций отдельных компонентов из уравнений (25a), (28a), (29a) и (30a) после некоторых преобразований имеем следующее квадратное уравнение:

$$[\text{Cl}_2]^2 + \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2 (K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-])}{2 (K_4 + K_3 [\text{H}^+])} [\text{Cl}_2] - \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^3 [\text{A}]}{2 (K_4 + K_3 [\text{H}^+])} = 0 \quad (31)$$

Рассчитав величину Cl_2 из этого уравнения в заданном интервале pH и подставив ее в уравнение (27), рассчитываем зависимость о.-в. п. Е от pH по IV варианту.

V вариант. В лабильном равновесии находятся следующие компоненты: H^+ , Cl^- , Cl_2 , HClO , ClO^- , HClO_2 , ClO_2^- , ClO_3^- . Из уравнений отдельных реакций (18) и (23) находим:

$$K_5 = \frac{[\text{H}^+]^6 [\text{Cl}^-]^3 [\text{ClO}_3^-]}{[\text{Cl}_2]^3} = 10^{-9,3} \quad (32)$$

откуда

$$[\text{ClO}_3^-] = \frac{K_5 [\text{Cl}_2]^3}{[\text{H}^+]^6 [\text{Cl}^-]^3} \quad (32a)$$

После подстановки значений всех компонентов в уравнение (16) и соответствующих преобразований получаем уравнение третьей степени, из которого можно рассчитать концентрацию $[\text{Cl}_2]$ для значений pH в интересующем нас диапазоне при известных $[\text{A}]$ и $[\text{Cl}^-]$:

$$\begin{aligned} & [\text{Cl}_2]^3 + \frac{2[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2 (K_4 + K_3 [\text{H}^+])}{3 K_5} [\text{Cl}_2]^2 + \\ & + \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^4 (K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-])}{3 K_5} [\text{Cl}_2] + \\ & + \frac{[\text{H}^+]^6 [\text{Cl}^-]^5 [\text{A}]}{3 K_5} = 0 \end{aligned} \quad (33)$$

Подставляя рассчитанную по уравнению (33) величину Cl_2 в уравнение (27), получаем зависимость о.-в. п. Е от pH по V варианту возможного состояния системы гипохлорит — хлорная вода.

Перейдем к проверке рассчитанных нами зависимостей о.-в. п. Е от pH для системы гипохлорит — хлорная вода по пяти вариантам, обусловленным разным кругом компонентов, которые могут находиться в лабильном равновесии в нашей системе.

Поскольку в выведенных нами уравнениях для расчета зависимости

Е от рН нам не удалось исключить из уравнений величину Cl^- , то для сравнения экспериментальным путем была установлена зависимость Е от рН для такого раствора гипохлорита, в котором при изменении рН величина Cl^- практически не изменяется. Таким раствором был принят раствор гипохлорита натрия с концентрацией активного хлора 0,1 моль/л, в который была добавлена поваренная соль до концентрации общего хлора 1,0 моль/л. В этом растворе концентрация иона Cl^- при изменении рН от 0 до 11 изменяется от 0,9 до 1,0 г. ион/л, что уже не вносит существенной ошибки в расчеты.

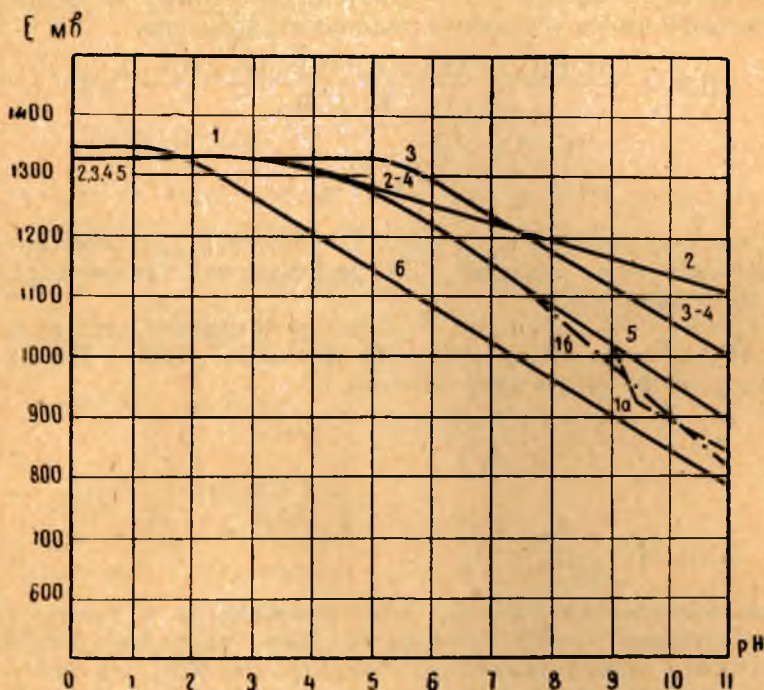


Рис. 3. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала Е от рН в растворе гипохлорита натрия с концентрацией активного хлора 0,1 моль/л и общего хлора 1,0 г. ион/л.

Кривые 1, 1а, 1б получены экспериментальным путем, 2, 3, 4, 5, 6 — расчетом по вариантам I—V.

В табл. 1 и на рис. 3 представлены зависимости о.-в. п. Е от рН для такого раствора гипохлорита, которые получены экспериментальным (кривая 1) и расчетным путем по теоретически выведенным уравнениям (варианты I, II, III, IV, V, которым соответствуют кривые 2, 3, 4, 5, 6).

Прежде чем перейти к рассмотрению этого семейства кривых, считаем необходимым остановиться на условиях получения экспериментальной зависимости Е от рН. Само собой разумеется, что эта зависимость определена при температуре 25°. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный электрод, в качестве инертного металлического — здесь и далее — гладкий платиновый или безынерционный платиновый электрод по М. С. Захарьевскому [1]. По-

следний тип электрода особенно ценен при измерении о.в. п. в растворах органических компонентов небеленой целлюлозы (об этом см. далее). Исследуемые растворы делались из приготовляемого промышленным путем раствора гипохлорита натрия ($[A]=23$ г/л, избыточный NaOH 5 г/л) по способу, принятому на заводе «Питкьяранта» и не допускающему перехлорирования этого раствора.

Основная экспериментальная кривая зависимости E от pH (кривая 1, рис. 3) получена при условии титрования раствора гипохлорита серной кислотой из щелочной среды в кислую. При обратном титровании и последующем титровании из щелочной среды опять в кислую для относительно крепких растворов гипохлорита ($[A]$ выше 0,05 моль/л) в щелочной зоне наблюдался отход от основной кривой (1а на рис. 3). В разбавленных растворах гипохлорита это отклонение имело несколько иной характер (кривая 1б). Такое отклонение, по нашему мнению, связано с накоплением в растворе иона ClO_3^- при pH ниже 7, который в исходном растворе гипохлорита отсутствует.

Рассмотрим семейство кривых зависимости E от pH , полученное по пяти возможным вариантам окислительно-восстановительного равновесия в нашей системе, и сравним с экспериментально установленной зависимостью.

Как видно из табл. 1 и рис. 3, теоретические зависимости о.в. п. E от pH , рассчитанные из предположения, что в растворе гипохлорита находятся в лабильном равновесии только так называемые «основные компоненты» (H^+ , Cl^- , Cl_2 , $HClO$, ClO^-), представленные в нашем случае вариантами I—III, не соответствуют экспериментально установленной зависимости E от pH (кривые 1—4 на рис. 3).

Однако, если предположить, что в лабильном равновесии в растворе гипохлорита находится, кроме перечисленных выше компонентов, и хлористая кислота как в диссоциированном, так и в недиссоциированном состоянии ($HClO_2$ и ClO_2^- , вариант IV), то, как видно из табл. 1 и кривых 1 и 5 на рис. 3, теоретически выведенная зависимость E от pH хорошо описывает основную экспериментальную зависимость.

Введение в круг находящихся в лабильном равновесии компонентов еще иона хлорноватой кислоты ClO_3^- , по-видимому, позволит учитывать отклонения от основной экспериментальной зависимости (рис. 3, кривые 1а и 1б), однако для этого необходимо уточнить значение E° для отдельной реакции (23), а следовательно, и величину K_5 .

Рассмотренный выше материал позволяет считать, что:

1. Окислительно-восстановительные свойства системы гипохлорит—хлорная вода и ее о.в. п. определяются находящимися в лабильном равновесии компонентами: H^+ , Cl^- , Cl_2 , ClO^- , $HClO$, $HClO_2$ и ClO_2^- . Ранее присутствие хлористой кислоты не учитывалось, что не позволяло получить теоретическую зависимость E от pH , согласующуюся с экспериментальными данными.

2. Расчет величины о.в. п. E в строгом виде должен производиться на основании уравнений:

$$[A] = [Cl_2] + [HClO] + [ClO^-] + 2[HClO_2] + 2[ClO_2^-], \quad (34)$$

$$[B] = 2[Cl_2] + [HClO] + [ClO^-] + 2[HClO_2] + 2[ClO_2^-] + [Cl^-], \quad (35)$$

где концентрации активного и общего хлора определяются опытным путем. При помощи уравнений (25а), (28а), (29а) и (30а) все компо-

Таблица 1

Проверка сходимости экспериментально установленной зависимости E от pH раствора гипохлорита с теоретически выведенными уравнениями этой зависимости

pH	Экспериментальные значения E , мВ	Результаты теоретических расчетов E по вариантам, мВ				
		I	II	III	IV	V
0	—	1330	1330	1330	1330	1348
1	1335	1330	1330	1330	1330	1348
2	1335	1330	1330	1330	1330	1327
3	1328	1330	1330	1330	1327	1261
4	1305	1312	1330	1312	1312	1202
5	1265	1282	1330	1282	1265	1143
6	1215	1253	1297	1253	1215	1084
7	1155	1224	1238	1224	1156	1024
8	1085*	1194	1179	1179	1100	965
9	1020*	1165	1120	1120	1038	906
10	955*	1135	1059	1059	969	847
11	895*	1105	1000	1000	910	788

Примечание. Звездочкой отмечены основные значения экспериментальной зависимости E от pH (кривая I, рис. 3). Данные кривых Ia и Ib в таблице не приводятся.

ненты вышеуказанных уравнений можно выразить через Cl_2 и Cl^- и затем вычислить значения Cl_2 , Cl^- . После подстановки этих значений в уравнение

$$E = 1359 - 29,6 \lg \frac{[Cl^-]^2}{[Cl_2]} \quad (36)$$

вычисляют значения о.в. п. E .

Приближенный расчет зависимости E можно вести по полуэмпирическому уравнению:

$$E = 1359 - 29,6 \lg \frac{([B] - 2[A]) \cdot \{K_1^2 + [H^+]^2 \cdot ([B] - 2[A])\}}{2[H^+]^2 \cdot [A]} \quad (37)$$

В табл. 2 и на рис. 4 дается проверка этой формулы по экспериментальным данным для раствора гипохлорита с концентрациями активного хлора 0,1 моль/л и общего, изменяющегося от 0,05 до 4,0 моль/л за счет растворения поваренной соли.

3. Расчет окислительно-восстановительных процессов между гипохлоритом и окисляемым веществом должен вестись по уравнениям отдельных реакций (18), (22) с учетом присутствия этих компонентов — см. уравнения (34), (35).

Таблица 2

Проверка приближенной формулы (37) для расчета зависимости E от pH в растворе гипохлорита 0,1 моль/л с переменной концентрацией иона $[Cl^-]$

pH	Концентрация иона $[Cl^-]$, моль/л							
	0,05		0,1		1,0		4,0	
	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет
0	—	1415	—	1397	—	1338	—	1302
1	1435	1415	1400	1397	1335	1338	1300	1302
2	1430	1415	1400	1397	1335	1338	1300	1302
3	1415	1400	1395	1391	1328	1338	1300	1302
4	1345	1341	1335	1332	1306	1302	1265	1267
5	1285	1282	1275	1273	1265	1243	1210	1208
6	1225	1223	1214	1215	1215	1184	1150	1149
7	1170	1164	1160	1155	1155	1125	1100	1090
8	1115	1104	1105	1095	1085	1066	1040	1030
9	1055	1045	1045	1036	1020	1006	980	971
10	995	983	985	977	955	947	925	912
11	935	927	925	918	895	888	965	853

Примечание. $[Cl^-] = [B] - 2[A]$

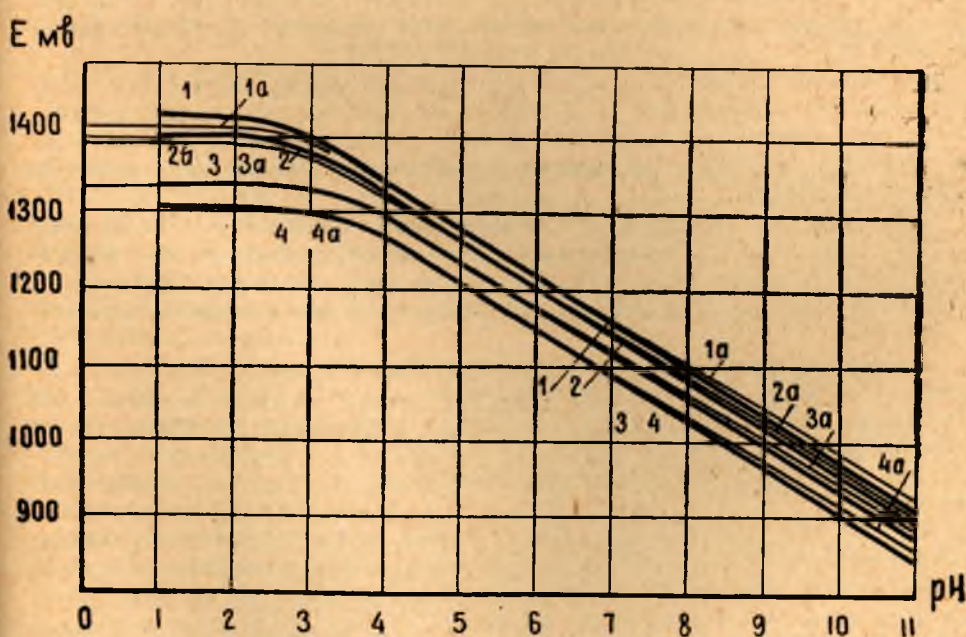


Рис. 4. Проверка приближенной формулы (37) для расчета зависимости E от pH в растворе гипохлорита 0,1 моль/л с переменной концентрацией иона $[Cl^-]$. Кривые без индекса получены экспериментальным путем, с индексом «а» — расчетным (см. табл. 2).

Окислительно-восстановительные свойства компонентов небеленой целлюлозы

Принято считать, что отбелка целлюлозы при обработке ее окислителями сводится к удалению окрашенных инкрустов, оставшихся после варки и что эти окрашенные инкрусты являются, в основном, лигнином или продуктами его разрушения, как адсорбированными на волокне, так и залегающими во внутренних слоях между пучками целлюлозных макромолекул.

В отбелочной ванне окислитель, или как принято называть его — белитель, находится в контакте со всеми веществами (компонентами), содержащимися в небеленой или полубеленой целлюлозе, а следовательно, и реагирует со всеми компонентами, с одними в большей мере, с другими в меньшей.

Обычно для выбора условий ведения процесса отбелки проводятся испытания целлюлозы на устойчивость против окисления, а инкрустов лигнина — на полноту окисления во многих разных условиях обработки белителем; методом исключения выбирают наиболее благоприятные из них. Очень часто, например, в отбелку сульфатной целлюлозы переносят приемы отбелки сульфитной целлюлозы. Практики-отбельщики предпочитают применять длительно испытанные ими условия ведения процесса и боятся отойти от них, так как знают, что часто даже незначительные отклонения от принятых условий приводят к получению сильно разрушенной целлюлозы.

Существуют некоторые теоретические соображения (в основном, развитые Кауфманом и Вейсом) по выбору благоприятных условий отбелки, однако в последнее время они были подвергнуты обстоятельной критике [18].

Ниже нами делается попытка определения меры химического сродства веществ, содержащихся в небеленой целлюлозе, к окислителю. Для этого, прежде всего, исследовались окислительно-восстановительные свойства основных компонентов небеленой целлюлозы — лигнина и самой целлюлозы.

Поскольку тиолигнин и лигносульфоновая кислота в некоторой мере растворимы в воде и, следовательно, измерение их окислительно-восстановительных свойств при помощи о.-в. п. осуществимо, требовалось только получить эти продукты в достаточной степени освобожденными от примесей.

Сложнее было измерить окислительно-восстановительные свойства самой целлюлозы, так как она нерастворима в воде. В этом случае мы вынуждены были прибегнуть к применению модельных веществ — более низкополимерных полисахаридов, растворимых в воде. В качестве таких модельных веществ были взяты свекловичный сахар и растворимый крахмал.

На рис. 5 представлены установленные нами графические зависимости изменения окислительно-восстановительного потенциала E от pH для растворов тиолигнина (кривая 1), лигносульфоновой кислоты (кривая 2) и аналогов целлюлозы — низкополимерных растворимых полисахаридов (кривая 3).

Прежде чем перейти к рассмотрению этих зависимостей, необходимо отметить одно важное положение. Все представленные на рис. 5 зависимости установлены в растворах, содержащих 1 г компонента в литре, и пересчет их нулевых электродных потенциалов E^0 к нормальным

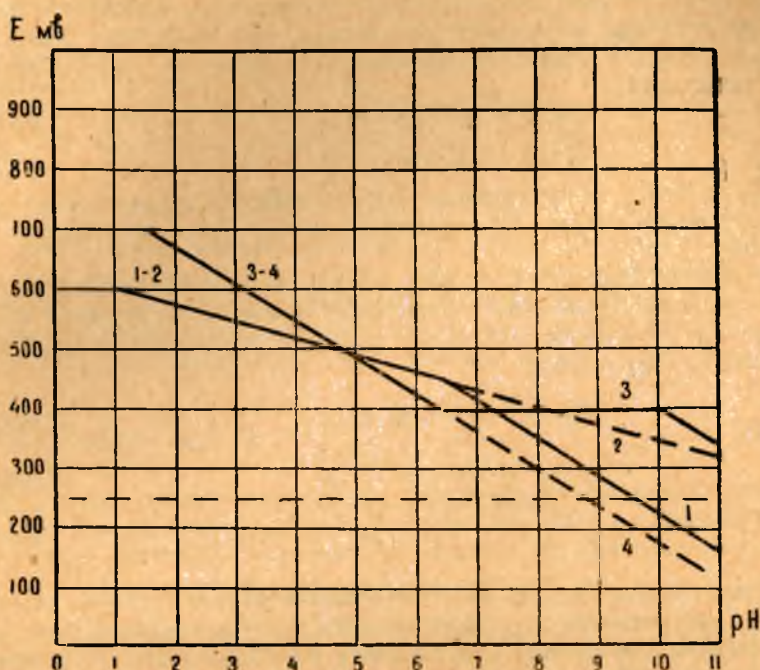


Рис. 5. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала E от pH для компонентов небеленой целлюлозы.
1, 2, 3, 4 — кривые растворов (соответственно): тиолигнина, лигносульфоновой кислоты, полисахаридов, глюкозы (1 г/л)

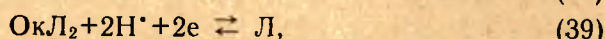
растворам на данной стадии исследования не производился, поэтому следует учесть, что этим внесена определенная абсолютная погрешность в величины рассчитанных ниже констант равновесия. Однако, поскольку наша задача сводится, как уже указывалось выше, к сравнению величины сродства отдельных компонентов к окислителю (к сравнению относительных величин этих констант), это не снижает справедливости сделанных нами выводов.

Окислительно-восстановительные свойства тиолигнина. Кривая 1 (рис. 5), показывающая зависимость о.в. п. от pH для раствора тиолигнина, получена нами на двух видах тиолигнина. Первый вид выделен из черных сульфатных щелоков, второй получен экстракцией щелочью на холоду из небеленой целлюлозы. Оба образца были трижды переосаждены из раствора подкислением до слабокислой среды (чтобы избежать кислотной конденсации), промыты водой и высушены на холоду или использовались непосредственно в виде раствора.

Кривая 1 позволяет установить, что:

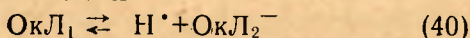
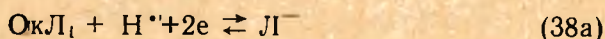
1. Окислительно-восстановительное равновесие между окисленной и восстановленной формами лигнина в интервале pH от 1 до 11 зависит от концентрации водородных ионов H^+ , причем в зоне pH от 1 до 6,5 на один вступающий во взаимодействие ион H^+ приходится два электрона, так как угол наклона кривой в этом участке равен 29 мВ на одну единицу pH . При pH выше 6,5 угол наклона становится равным 59 мВ

на единицу рН. В этой зоне на два вступающих во взаимодействие иона H^+ приходится два электрона. Эти положения позволяют записать две отдельные реакции в виде схематических уравнений, свойственных раствору тиолигнина:



где OxL_1 и OxL_2 — окисленные формы лигнина, характерные для кислой и щелочной среды, L — восстановленная или естественная форма тиолигнина.

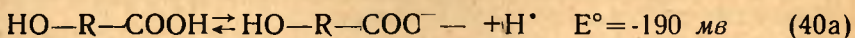
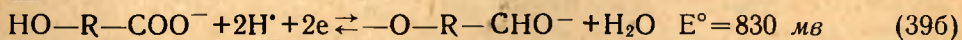
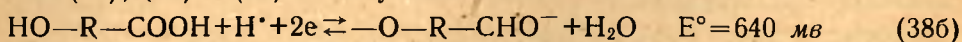
2. Правило равенства зарядов в правой и левой частях каждого из вышеприведенных уравнений отдельных реакций и правило сложения и вычитания уравнений отдельных реакций позволяют несколько уточнить реакции (38) и (39):



Отрицательный заряд восстановленной формы лигнина дан потому, что OxL_1 невозможен с положительным зарядом (здесь нами даются только физико-химические рассуждения и не используется накопленный в литературе материал по строению молекулы лигнина). Уравнение (40) показывает, что перегиб кривой зависимости E от рН раствора тиолигнина при рН=6,5 определяется процессом диссоциации окисленной формы лигнина в щелочной среде.

3. Экстраполяция обоих участков кривой 1 на ось ординат (E , мВ) позволяет определить значения нулевых электродных потенциалов для отдельных реакций (38) и (39). Зная E° обоих процессов и пользуясь правилом их сложения и вычитания, а также уравнением (9a), можно рассчитать константу диссоциации окисленной формы лигнина.

Общие положения валентности элементов в органических соединениях и знание того, что молекула лигнина не содержит никаких других элементов, кроме С, О, Н и возможно S, позволяют переписать уравнения (38), (39) и (40) в следующем виде:



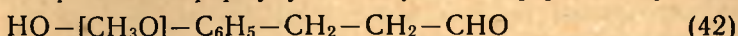
и

$$K_6 = \frac{[HO-R-COO^-] \cdot [H^+]}{[HO-R-COOH]} = 10^{-6,5} \quad (41)$$

Приведенные выше формулы окисленной и восстановленной форм лигнина схематичны; в настоящей работе и не ставилась задача изучения строения лигнина. Однако полученные данные позволяют предполагать, что кислотные свойства восстановленной формы лигнина, вероятно, определяются не той группой атомов молекулы лигнина, которая подвергается окислению.

В свою очередь окислению подвергается концевая альдегидная группа боковой цепи молекулы, так как окисление вторичной кетонной группы боковой цепи привело бы к отщеплению метоксильной группы, что не вызвало бы изменения рН среды.

Пользуясь современными представлениями о строении молекулы лигнина (50), (51), восстановленной форме тиолигнина можно предположительно приписать формулу, близкую конифериловому альдегиду:

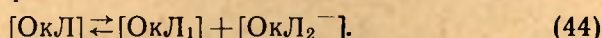


или полимеру, построенному из таких молекул, где кислотные свойства восстановленной формы тиолигнина определяются фенольной группой, а окислению подвергается концевая альдегидная группа.¹

Выведем уравнение зависимости о.-в. п. Е от рН для раствора тиолигнина. Из уравнения отдельной реакции (38а) оно может иметь вид:

$$E = 640 - 29,6 \lg \frac{[\text{Л}^-]}{[\text{H}^+][\text{ОкЛ}_1]} \quad (43)$$

Однако, как нами установлено, окисленный тиолигнин существует в растворе в двух формах: ОкЛ₁ и ОкЛ₂. Обозначив через ОкЛ общее содержание в растворе тиолигнина в окисленном состоянии, имеем что:



Подставив значение ОкЛ₂⁻ из уравнения (44) в уравнение (41), находим:

$$[\text{ОкЛ}_1] = \frac{[\text{H}^+][\text{ОкЛ}]}{K_6 + [\text{H}^+]} \quad (45)$$

И, наконец, подставив значение ОкЛ из уравнения (45) в уравнение (43), получим:

$$E = 640 - 29,6 \lg \frac{(K_6 + [\text{H}^+]) [\text{Л}^-]}{[\text{H}^+]^2 [\text{ОкЛ}]} \quad (46)$$

Это выражение принимает еще более удобный вид, если ввести понятие начальной концентрации восстановленной формы лигнина в растворе Л°. Тогда:

$$[\text{Л}^\circ] = [\text{Л}^-] + [\text{ОкЛ}] \quad (47)$$

После подстановки значения ОкЛ из уравнения (47) в уравнение (46) имеем:

$$E = 640 - 29,6 \lg \frac{(K_6 + [\text{H}^+]) [\text{Л}^-]}{[\text{H}^+]^2 ([\text{Л}^\circ] - [\text{Л}^-])} \quad (48)$$

Последнее уравнение может характеризовать величину о.-в. п. Е в зависимости от степени окисления тиолигнина в растворе. Его можно применить для оценки глубины окисления лигнина в процессе отбели.

Окислительно-восстановительные свойства лигносульфоновой кислоты. Кривая 2 (рис. 5), показывающая зависимость о.-в. п. от рН для раствора лигносульфоновой кислоты.

¹ Рассуждения о строении молекулы лигнина на данном этапе исследования приведены только для сравнения полученных нами данных с существующими представлениями по этому вопросу.

получена нами на образце лигносульфоновой кислоты, предоставленном лабораторией сульфитной целлюлозы Всесоюзного научно-исследовательского института бумаги. Как видно из графика, эта зависимость значительно проще.

Повторяя рассуждения, сделанные нами для тиолигнина, видим, что окислительно-восстановительное равновесие в этом случае характеризуется только реакциями (38), (38а) и (38б), ибо нет никакого различия между кривой 1 в зоне рН от 1 до 6,5 и кривой 2; в точке рН=6,5 кривая 2 не претерпевает перегиба, а продолжается с тем же углом наклона и в щелочной среде.

Зависимость о.-в. п. от рН для лигносульфоновой кислоты выражается уравнением (43), причем, поскольку окисленный лигнин в случае лигносульфоновой кислоты имеет только одну недиссоциированную форму ОкЛ_1 или $\text{НО}-\text{R}-\text{COOH}$, после подстановки ее значения из уравнения (47) в уравнение (43) получим:

$$E = 640 - 29,6 \lg \frac{[\text{Л}^-_{\text{с}}]}{[\text{Н}^{\bullet}] ([\text{Л}^{\text{о}^-}_{\text{с}}] - [\text{Л}^-_{\text{с}}])} \quad (49)$$

Значок «с» означает, что в данном уравнении имеем дело с сульфитным лигнином или лигносульфоновой кислотой.

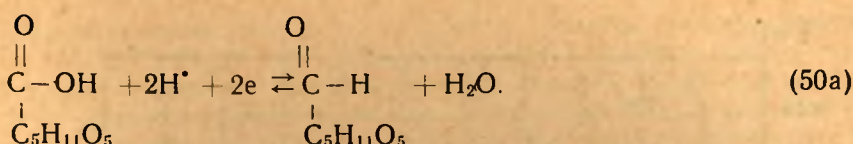
Окислительно-восстановительные свойства аналогов целлюлозы. Кривая 3 на рис. 5, показывающая зависимость о.-в. п. от рН для растворов низкополимерных аналогов целлюлозы, как уже указывалось, не могла быть проверена на собственно целлюлозе, так как последняя нерастворима в воде. Поэтому только на том основании, что характер этой зависимости одинаков как для дисахарида-свекловичного сахара, так и полисахарида—растворимого крахмала, мы предполагаем, что и другие полисахариды, в том числе и сама целлюлоза, имеют такую же зависимость.

Как видно из рис. 5, кривая 3 имеет более сложный характер, чем кривые 1 и 2. Действительно, от рН=1,5 до 6,5 эта кривая убывает с наклоном 59 мв на единицу рН; в зоне от 6,5 до 10 она не зависит от рН и сохраняет постоянное значение, близкое к 400 мв, а при рН выше 10 вновь начинает убывать с тем же углом наклона, что и в кислой среде.

Повторяя рассуждения, аналогичные приведенным при рассмотрении зависимости E от рН для раствора тиолигнина, находим, что для полисахаридов свойственны следующие реакции, описывающие окислительно-восстановительное равновесие в водном растворе:

Отдельные реакции	E° , мв	
$\text{ОкЦ}_1 + 2\text{Н}^{\bullet} + 2e \rightleftharpoons \text{Ц}$	790	(50)
$\text{ОкЦ}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Ц}$	400	(51)
$\text{ОкЦ}_3 + 2\text{Н}^{\bullet} + 2e \rightleftharpoons \text{Ц}$	960	(52)

Поскольку водный раствор глюкозы дает зависимость E от рН, тождественную зависимости для растворов полисахаридов в зоне рН от 1,5 до 6,5 (кривая 4 рис. 5), то для отдельной реакции (50) можно представить, что этот процесс связан с окислением концевой альдегидной группы по схеме:



Более подробное описание процессов, записанных уравнениями отдельных реакций (51) и (52), на данной фазе исследования сделать невозможно. Особенно трудно представить процесс, свойственный органическим соединениям, который выражается на кривой 3 участком от $\text{pH}=6,5$ до 10 и записывается уравнением отдельной реакции (51). (В неограниченной химии такие процессы связаны с окислением металла в ион или окислением иона неметалла в неметалл.)

Но имея эмпирическую зависимость E от pH для растворов полисахаридов (кривая 3, рис. 5), можно представить ее в виде уравнения (53):

$$E = 790 - 59,2 \lg \frac{10^{-10} + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] (10^{-6,5} + [\text{H}^+])} \quad (53)$$

Приведенный материал по исследованию окислительно-восстановительных свойств компонентов небеленой целлюлозы и, прежде всего, схемы отдельных реакций (38), (39), (50), (51) и (52) и знание их нулевых электродных потенциалов позволяет перейти к исследованию окислительно-восстановительного равновесия в отбельной ванне при обработке небеленой сульфатной целлюлозы растворами гипохлорита и хлорной воды.

Окислительно-восстановительное равновесие в отбельной ванне

Прежде чем приступить к математической обработке собранного материала, произведем предварительную оценку химического сродства тиолигнина, лигносульфоновой кислоты и целлюлозы к окислителю (в данном случае растворам гипохлорита и хлорной воды) в диапазоне pH от 1 до 11.

Сравнивая разности E о.в. п. E во всем диапазоне pH между белителем (кривая 1) и находящимися с ним в контакте тиолигнином (кривая 2), лигносульфоновой кислотой (кривая 3) и целлюлозой (кривая 4), видим, что в кислой среде при pH от 1 до 5 и щелочной среде при pH от 7,3 для тиолигнина и от 8,3 для лигносульфоновой кислоты до 11 разность потенциалов между окислителями и лигнинами больше, чем между окислителем и целлюлозой. Учитывая взаимную связь между окислительно-восстановительным потенциалом E и изобарно-изотермическим потенциалом Z (6), можно утверждать, что в этих интервалах pH процесс окисления лигнинов энергетически выгоднее, чем процесс окисления целлюлозы, или, иными словами, процесс окисления лигнина имеет предпочтительную осуществимость по сравнению с процессом окисления целлюлозы.

¹ Эта разность потенциалов на графике измеряется как расстояние между кривыми по вертикали при заданном pH .

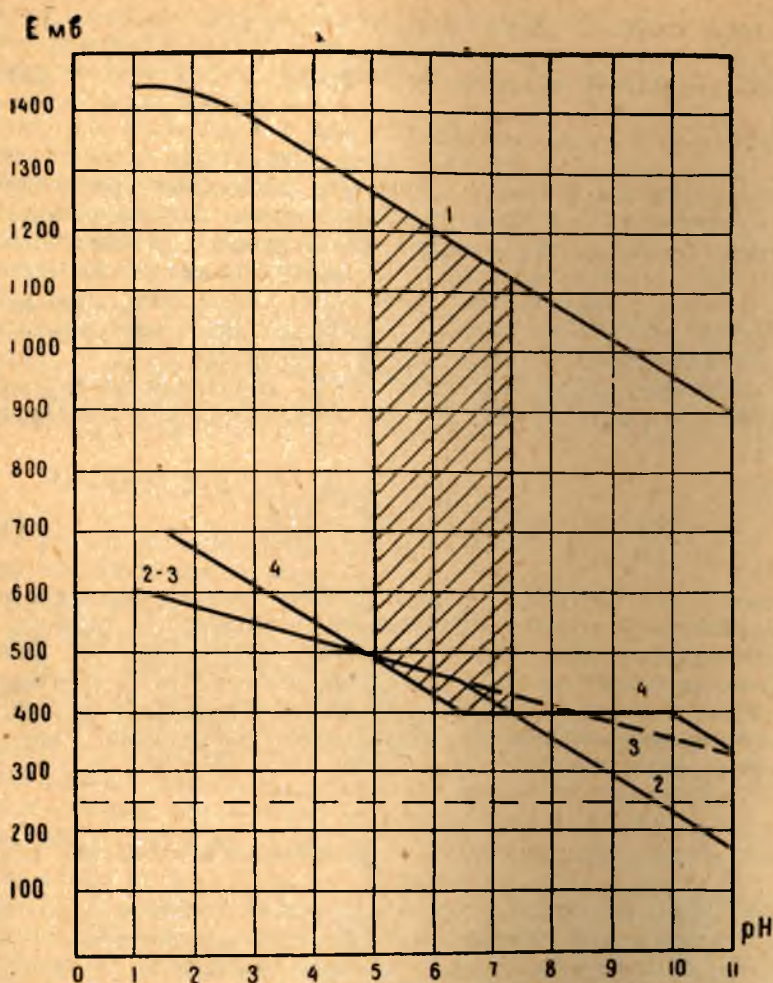


Рис. 6. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала E от pH для веществ, взаимодействующих в отбелочной ванне при обработке небеленой сульфатной целлюлозы гипохлоритом или хлорной водой.

1, 2, 3, 4 — кривые растворов (соответственно): гипохлорита, тиолигнина, лигносульфоновой кислоты, аналогов целлюлозы.

С другой стороны, в зоне pH от 5 до 7,3 (для сульфатной целлюлозы) предпочтительнее процесс окисления целлюлозы, так как в этом диапазоне pH разность окислительно-восстановительных потенциалов между окислителем и целлюлозой больше, чем между окислителем и тиолигнином. Это положение¹ хорошо объясняет причину максимальной деградации целлюлозы при отбелке в нейтральной среде.

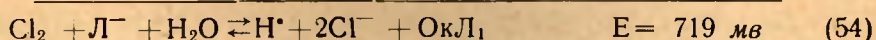
¹ Химическая термодинамика характеризует отклонение от статического равновесия системы и ничего не говорит о динамике этого процесса. Вывод о том, что термодинамически осуществимый процесс действительно будет иметь место, можно сделать только после изучения кинетики этого процесса. Собранный нами материал подтверждает положение, что разрушение целлюлозы в нейтральной среде объясняется предпочтительной осуществимостью этого процесса, а не какими-то особыми свойствами окислителя.

Рассматривая кривые 2 и 3 (рис. 6), показывающие зависимости E от pH для тиолигнина и лигносульфоновой кислоты, видим, что тиолигнину в отличие от лигносульфоновой кислоты свойственны два различных процесса окисления, один из которых протекает в кислой среде, другой — в щелочной. Хотя, как видно из отдельных реакций (38а), (39а) и (40), это связано с диссоциацией кислоты, образовавшейся при окислении лигнина, это еще указывает и на нерастворимость в воде при pH ниже 6,5 кислоты, полученной при окислении тиолигнина (в противоположность полученной при окислении лигносульфоновой кислоты). Это положение и определяет необходимость щелочной среды (pH выше 6,5) при вымывании продуктов хлорирования.

Кроме того, что особо важно при отбелке сульфатной целлюлозы до высокой белизны и полного удаления лигнина, необходимо обязательно комбинировать процессы окисления в кислой и щелочной среде, причем после каждой реакции в кислой среде желательно применять щелочение для удаления нерастворимых продуктов окисления. При отбелке сульфитной целлюлозы эта комбинация не имеет большого значения.

Знание отдельных реакций окислителя — системы гипохлорит — хлорная вода (18) — (22) — и свойственных им нулевых электродных потенциалов, возможность рассчитать концентрации компонентов окислителя по уравнениям (34) и (35), с одной стороны, а также знание схематических отдельных реакций, свойственных окисляемому компоненту,¹ и их нулевых потенциалов, с другой — позволяют нам найти схемы реакций взаимодействия окислителя и окисляемого компонента и рассчитать константы равновесия этих реакций.

Расчет производится следующим образом (нами дается пример расчета только одной такой реакции). Вычитая из уравнения отдельной реакции (18) уравнение отдельной реакции (38б), имеем:

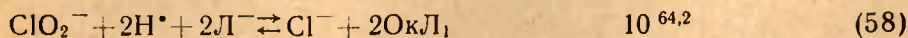
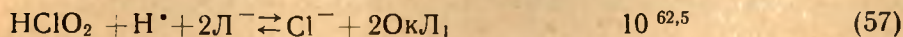
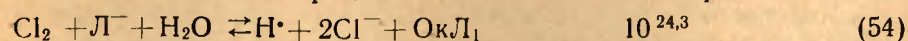


$$K = \frac{[\text{Н}^\bullet][\text{Cl}^-]^2[\text{ОкЛ}_1]}{[\text{Cl}_2][\text{Л}^-]} = 10^{24,3} \quad (54а)$$

Расчет константы равновесия производится по уравнению (9а). Таким образом:

Взаимодействие гипохлорита в кислой среде (точнее хлорной воды) с тиолигнином возможно по следующим схематическим окислительно-восстановительным реакциям при константах равновесия:

Возможные о.-в. процессы Их K равновесия



¹ Для тиолигнина — отдельных реакций (38б) и (39б), для целлюлозы — (50), (51) и (52).

Лигносульфоновая кислота как в кислой, так и в щелочной среде может окисляться также по этим схематическим реакциям.

Взаимодействие гипохлорита в щелочной среде с тиолигнином возможно по следующим схематическим окислительно-восстановительным реакциям при константах равновесия:

Возможные о.-в. процессы	Их К равновесия	
$\text{Cl}_2 + \text{Л}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Н}^\bullet + 2\text{Cl}^- + \text{ОкЛ}^-_2$	$10^{17,8}$	(59)
$\text{HClO} + \text{Л}^- \rightleftharpoons \text{Н}^\bullet + \text{Cl}^- + \text{ОкЛ}^-_2$	$10^{21,3}$	(60)
$\text{ClO}^- + \text{Л}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{ОкЛ}^-_2$	$10^{28,4}$	(61)
$\text{HClO}_2 + 2\text{Л}^- \rightleftharpoons \text{Н}^\bullet + \text{Cl}^- + 2\text{ОкЛ}^-_2$	$10^{49,4}$	(62)
$\text{ClO}^-_2 + 2\text{Л}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{ОкЛ}^-_2$	$10^{51,3}$	(63)

Лигносульфоновой кислоте такие процессы не свойственны.

Собранные сведения позволяют наметить такие схематические окислительно-восстановительные процессы и рассчитать их константы равновесия между гипохлоритом (или хлорной водой) и целлюлозой, однако на данном этапе работы мы этого не делаем.

Имея уравнения зависимости о.-в. п. Е от рН и других компонентов для системы гипохлорит — хлорная вода (37), тиолигнина (48) и лигносульфоновой кислоты (49), можно рассчитать уравнение зависимости Е от рН и других компонентов на любой фазе отбелки в отдельной ванне.

Для случая отбелки сульфатной целлюлозы, вычитая из уравнения (37) уравнение (48), имеем:

$$E = 719 - 29,6 \lg \frac{K^2_1 + [\text{Н}^\bullet]^2 \cdot ([\text{Б}] - 2[\text{А}])}{K_6 + [\text{Н}^\bullet]} - 29,6 \lg \frac{([\text{Б}] - 2[\text{А}]) \cdot ([\text{Л}^\circ] - [\text{Л}^-])}{2[\text{А}] \cdot [\text{Л}^-]}. \quad (63)$$

Для случая отбелки сульфитной целлюлозы, вычитая из уравнения (37) уравнение (49), получим:

$$E = 719 - 29,6 \lg \frac{K^2_1 + [\text{Н}^\bullet]^2 \cdot ([\text{Б}] - 2[\text{А}])}{\text{Н}^\bullet} - 29,6 \lg \frac{([\text{Б}] - 2[\text{А}]) \cdot ([\text{Л}^\circ] - [\text{Л}])}{2[\text{А}] \cdot [\text{Л}]}. \quad (64)$$

Выведенные уравнения (63) и (64) представляют большой интерес для технологического контроля и автоматизации процессов отбелки на основе измерения о.-в. п., т. к. позволяет заранее рассчитать величину о.-в. п. на любой стадии процесса отбелки, обеспечивающую необходимое течение процесса. Поскольку вопросу автоматизации процесса отбелки на основе регулирования величины о.-в. п. посвящено специальное исследование,¹ в настоящей работе этот материал не рассматривается.

¹ Наша работа «Стабилизация условий ведения процесса отбелки посредством автоматизации дозирования химикатов по величине окислительно-восстановительного потенциала» находится в печати.

ВЫВОДЫ

Анализируя приведенный выше материал, можно сделать следующие выводы:

1. Окислительно-восстановительные свойства белителя гипохлорит — хлорная вода, как и величина о.-в. п. Е. определяется не только присутствием в растворе в лабильном равновесии компонентов H^+ , Cl^- , Cl_2 , HClO , ClO^- , но и HClO_2 и ClO_2^- . После предварительного подкисления при pH выше 9 сказывается также и присутствие иона ClO_3^- .

2. Окислительно-восстановительные свойства тиолигнина таковы, что окислить его только в кислой или только в щелочной среде полностью невозможно. Для окисления необходимо чередовать отбелку в кислой среде с отбелкой в щелочной. Для сульфитного лигнина такое чередование необязательно.

3. Совместный анализ восстановительных свойств лигнина (тиолигнина и лигносульфоновой кислоты) и полисахаридов — аналогов целлюлозы — показывает, что повышенное разрушение целлюлозы при отбелке в нейтральной среде вызвано не особыми свойствами окислителя (гипохлорита) и не набуханием целлюлозы в этой среде, а самими окислительно-восстановительными свойствами целлюлозы и лигнина, т. е. их взаимным родством с окислителем. В зоне pH от 5 до 7,3 процесс окисления целлюлозы энергетически более выгоден, чем процесс окисления лигнина (тиолигнина и лигносульфоновой кислоты).

4. Совместный анализ окислительно-восстановительных свойств гипохлорита, тиолигнина, лигносульфоновой кислоты и полисахаридов в зоне pH от 1 до 11, а также отдельные реакции, свойственные гипохлориту, и установленные нами отдельные реакции для тиолигнина, лигносульфоновой кислоты и полисахаридов позволили нам наметить схематически возможные процессы взаимодействия гипохлорита (или хлорной воды) с тиолигнином и лигносульфоновой кислотой, а также рассчитать константы равновесия для этих процессов.

5. Совместный анализ уравнений о.-в. п. растворов гипохлорита, тиолигнина и лигносульфоновой кислоты позволил найти уравнения, определяющие о.-в. п. в отбельной ванне на любой фазе процесса и имеющие большое значение для расчетов по технологическому контролю и автоматизации процессов отбелки по величине о.-в. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захарьевский М. С. Металлизированные стеклянные электроды. «Заводская лаборатория», 1940, № 5—6, стр. 647.
2. Каверзнева Е. Д., Иванов В. И., Салова А. С. Химические превращения целлюлозы в процессе обработки гипохлоритом». «Бум. пром.», 1953, № 7, стр. 6.
3. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М., Госхимиздат, 1949, стр. 90.
4. Кейси Д. П. Производство полуфабрикатов и бумаги, т. I, М.-Л., Гослесбумиздат, 1958, стр. 266—333.
5. Комаров Ф. П. О химизме отбелки целлюлозы. «Бум. пром.», 1939, № 8.
6. Комаров Ф. П. Новое в исследовании окисления целлюлозы. «Бум. пром.», 1953, № 1, стр. 6.
7. Комшилов Н. Ф., Джуринская Н. Г., Летоняки М. Н. К вопросу о строении боковых цепей соснового лигнина. В данном сборнике.
8. Латимер В. М. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 1.

9. Максимов В. Ф. Изучение окрашивающих веществ сульфатной целлюлозы. «Тр. Ленинград. технол. ин-та целлюлозно-бум. пром.», вып. 1, 1949, стр. 49—60.
 10. Непенин Н. Н. Производство целлюлозы. М., Гослестехиздат, 1940.
 11. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы, т. I, М.-Л., Гослесбумиздат, 1955, стр. 635.
 12. Никитин В. М. Об окислении лигнина кислородом. «Бум. пром.», 1954, № 10, стр. 7.
 13. Никитин В. М. Взаимодействие лигнина с водными растворами щелочей. «Бум. пром.», 1956, № 12, стр. 7—9.
 14. Никитин В. М. и Красовская О. Н. Об окислении лигнина кислородом. «Бум. пром.», 1952, № 12, стр. 8.
 15. Никитин Н. И. Химия древесины. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 153, 521.
 16. Никитин Н. И. Современное представление о химии и строении лигнина. «Хим. наука и пром.», 1957, № 4.
 17. Никитин Н. И. и Чочиева М. М. Действие разбавленной щелочи на лигнин. «Бум. пром.», 1954, № 5, стр. 7—9.
 18. Никольский Б. П. и Флис И. Е. Активная кислотность и окислительные свойства хлорной извести. «Тр. Ленингр. технол. ин-та целлюлозно-бум. пром.», вып. I, 1949, стр. 61—90.
 19. Отбелка целлюлозы. Пер. с англ. под ред. Ф. П. Комарова. М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 1.
 20. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. М., Госхимиздат, 1959.
 21. Справочник химика, т. 3. М., Госхимиздат, 1952, стр. 545.
 22. Тейлор Х. С. Физическая химия, т. 2. Л., 1936, стр. 1292.
 23. Тищенко Д. В. Кислотная конденсация лигнина. «Бум. пром.», 1957, № 12, стр. 5.
 24. Толленс—Эльснер. Краткий справочник по химии углеводов. М.-Л., ГОНТИ, 1938.
 25. Флис И. Е. О влиянии рН среды и температуры на соотношение активных окислителей в растворах гипохлоритов в связи с процессами хлорирования и отбелки. «Журн. прикл. химии», 1958, т. 31, вып. 8, стр. 1194.
-

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Н. Ф. Комшилов, А. В. Прохоров. Резервы лесохимии в сульфатно-целлюлозном производстве	3
Н. Ф. Комшилов, Н. И. Маркушкин, В. Р. Сотникова, Н. С. Полежаева. Пластический материал на основе сульфатного лигнина .	9
Р. К. Витоль, К. А. Иойлева, Г. А. Степанова, И. Л. Лапидес. Адсорбционные свойства углей древесины хвойных и лиственных пород, произрастающих в Карелии	13
К. А. Иойлева, Н. И. Костенко, И. Л. Лапидес, Н. Ф. Комшилов. Исследование адсорбции паров воды сосновым лигнином	21
Н. А. Понькина, К. А. Иойлева, Ю. Е. Гардии, И. Л. Лапидес, Н. Ф. Комшилов. Исследование адсорбции красителей сосновым лигнином .	26
Н. Ф. Комшилов, Н. Г. Джуриная, М. Н. Летонмяки. К вопросу о строении боковых цепей соснового лигнина	31
Н. Ф. Комшилов, Л. Г. Пилюгина. Сахара черных щелоков	39
Л. Г. Пилюгина, Н. Ф. Комшилов. Оксикислоты черных щелоков	45
А. В. Прохоров. Анализ окислительно-восстановительного равновесия в отбельной ванне при обработке сульфатной целлюлозы гипохлоритом или хлорной водой	53