

УДК 543.848.748

А.И.Мудрецов
Уральский лесотехнический
институт

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ДРЕВЕСИНЕ ДЛЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРА- БОТКИ КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Существующие методы определения целлюлозы сводятся в основном к ее выделению путем удаления из древесины лигнина и гемицеллюлов. При этом целлюлоза частично деградируется и, кроме того, не является чистым продуктом [1]. Более объективным можно считать метод, предложенный В.И.Шарковым с сотрудниками, основанный на определении содержания глюкозы в гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов [2]. Но этот метод также является приближенным. Поэтому поиски новых способов определения целлюлозы, равно как и других компонентов древесины, являются актуальной задачей.

Целью настоящей работы является изучение возможности определения целлюлозы в древесине на основе кинетики реакции ее гидролиза в присутствии разбавленной серной кислоты.

Экспериментальные измерения скорости реакции гидролиза различных полисахаридов в древесине (в том числе и целлюлозы) в присутствии разбавленных кислот в гетерогенной среде показали, что в этом случае формально применимо уравнение односторонней реакции 1-го порядка [1,2,3], которое в дифференциальной форме имеет следующий вид

$$\frac{dx}{dt} = K(A_0 - x) \quad (1)$$

или после интегрирования

$$A = A_0 e^{-Kt}, \quad (2)$$

где A_0 - начальное содержание полисахарида в древесине;
 A - содержание полисахарида в древесине к концу времени гидролиза ;

Электронный архив УГЛТУ

t - время гидролиза;
 K - константа скорости реакции гидролиза.

В.И.Шарков и Н.И.Куибина [3] предложили рассматривать последнюю как произведение частных констант

$$K = \alpha \cdot N \cdot \delta \cdot \lambda, \quad (3)$$

где α - относительная каталитическая активность кислоты;
 N - нормальность раствора кислоты;
 δ - коэффициент, характеризующий способность полисахарида к гидролизу;
 λ - показатель, учитывающий зависимость скорости гидролиза от температуры.

С этих позиций представляется возможным количественное определение целлюлозы в древесине как полисахарида с одинаковой способностью к гидролизу при данных условиях.

Экспериментальная часть работы состояла в следующем: проводился гидролиз заболонной части древесины сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*) из Уральского учебно-опытного лесхоза различной степени измельчения при температурах 170° и 180°C и концентрации серной кислоты, равной 0,5; 0,8 и 1,2% в бронзовых ампулах в термостате с парафином. Точность регулирования температуры составляла $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Продолжительность гидролиза была принята от 5 до 240 мин (в зависимости от температуры и концентрации серной кислоты) с предварительной пропиткой древесины раствором кислоты в течение 60 мин. Время подогрева ампул до заданной температуры составляло 5 мин, за исключением варок 4 (6 мин) и 11 (3 мин).

По окончании определенного времени гидролиза, ампулы вынимались из термостата и быстро охлаждались водой. Содержимое их переносилось на стеклянный фильтр Шотта № 2, целлюлозигин отделялся от гидролизата и промывался горячей водой до отрицательной реакции на РВ, затем подсушивался при температуре около 60°C и взвешивался, затем определялись влажность и количество непрогидролизовавшихся полисахаридов по методу Кизея и Семигановского [2].

Константа скорости реакции гидролиза рассчитывалась по уравнению

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{A_0}{A}, \quad (4)$$

где A_0 и A — количество целлюлозы до и после окончания времени гидролиза;

t — время гидролиза, мин.

Графическая зависимость $\lg A$ от времени для реакций 1-го порядка в системе координат $\lg A$ — время гидролиза представляет собой прямую, которая может быть построена по ряду экспериментальных точек. Начальное содержание полисахарида, гидролизующегося с одинаковой скоростью в данных условиях, может быть определено по величине участка, отсекаемого этой прямой на оси ординат ($\lg A$) или, если известна величина константы скорости реакции гидролиза, вычислено по вышеприведенному уравнению (2) реакции 1-го порядка в форме, более удобной для расчетов [5]

$$\lg A_0 = \lg A + 0,434 kt. \quad (5).$$

В данной работе содержание целлюлозы рассчитывалось по уравнению [5].

Результаты каждой варки обрабатывались по следующей форме (табл.1). В данном случае гидролизу подвергались опилки 1-2 мм в количестве 7,174 г абсолютно сухой древесины при температуре 170°C, гидромодуле 7 и концентрации серной кислоты, равной 0,8%.

Таблица 1

Величины констант скорости реакции гидролиза
и содержание целлюлозы в древесине при различной
продолжительности варки

Время гидролиза t , мин	Количество непрогидролизованых полисахаридов к моменту времени t		Константа скорости реакции гидролиза целлюлозы		Содержание целлюлозы, % к абсолютно сухой необессмоленной древесине, рассчитанное по	
	г	% к исходной абсолютно сухой древесине	промежуток времени, ваятый для расчета, мин	частные значения	частным значениям	по среднему неарифметическому значению
0	2,8392	35,39	15-30	7,73	40,21	-
15	2,4728	34,47	15-150	7,88	40,32	40,12

Продолжение таблицы 1

Время гидролиза	Количество непрогидролизованавшихся полисахаридов к моменту времени t		Константа скорости реакции гидролиза целлюлозы		Содержание целлюлозы, % к абсолютно сухой необессмоленной древесине, рассчитанное по	
	t , мин.	г	% к исходной абсолютно сухой древесине	промежуток времени, взятый для расчета, мин	частные значения	частным значениям по среднеарифметическому значению
30	2,2027	30,70	15-180	7,75	41,16	40,03
90	1,4627	20,39	30-90	6,81	38,92	41,93
120	1,1473	15,99	30-120	7,29	39,65	41,19
150	0,8536	11,89	30-150	7,90	40,44	38,56
180	0,6886	9,60	30-180	7,75	40,21	39,04

Среднеарифметические значения для $K_r = 7,59 \cdot 10$, целлюлозы - 40,14 %. Аналогичным образом обрабатывались и другие варки. Ниже в табл. 2 приведены среднеарифметические (из 4-8 определений) значения минутных констант скорости реакции гидролиза целлюлозы и ее количественного содержания в процентах к абсолютно сухой необессмоленной древесине, полученные для различных условий процесса.

Таблица 2

Содержание целлюлозы в заболонной древесине сосны обыкновенной, определенное для разных условий реакции гидролиза.

№ варок	Гидролизуемая древесина	Температура гидролиза, °C	Гидро-модуль	Концентрация H_2SO_4 , %	$K_r \cdot 10^3$	Содержание целлюлозы, % к абсолютно сухой необессмоленной древесине
1	Опилки 1-2 мм	170	7	0,5	4,05	38,35
2	" "	170	7	0,8	7,59	40,14
3	" "	170	7	1,2	11,84	38,01
4	" "	180	10	0,5	12,66	40,55
5	" "	180	10	0,8	22,13	41,13
6	Щепа 10x10x5 мм	170	7	0,5	3,59	40,13

Продолжение таблицы 2

№ в- рок	Гидролизуемая древесина	Темпера- тура гид- ролиза, °С	Гид- ро- мо- даль	Кон- цент- рация H_2SO_4 %	$K_r \cdot 10^3$	Содержание целлюлозы, % к абсолют- но сухой не- обессмолен- ной древесине
7	Щепа 10x10x5 мм	170	7	0,8	7,11	40,28
8	"	170	7	1,2	11,97	41,78
9	"	180	10	0,5	10,43	39,71
10	"	180	10	0,8	17,80	42,19
11	"	180	10	1,2	28,11	40,97
12	Щепа 28x26x5 мм	170	7	0,8	5,91	41,57
13	"	170	7	1,2	9,98	42,18
14	"	180	10	0,5	9,29	40,28
15	"	180	10	0,8	16,05	41,26

Как видно из приведенных данных, содержание целлюлозы в древесине, рассчитанное данным методом, колеблется около 40 % (среднеарифметическое значение ее при 15 определениях составляет 40,57 %). Среднеквадратичная ошибка, рассчитанная по принятой методике [6], равна 1,235, а коэффициент вариации - 3,04 %.

Содержание целлюлозы в этой же древесине, определенное по методу Кюринера и Хоффера [7], составило 53,73 % от абсолютно сухой древесины, но в такой целлюлозе, по литературным данным [7], содержится до 9-10 % остаточных лигнина и пентозанов, которые в данных условиях выделения целлюлозы не извлекаются из нее полностью и завышают результаты определения.

В последние годы В.И. Шарков с сотрудниками [2] показали, что количество целлюлозы, определенное на основе количества глюкозы в гидролизатах трудногидролизуемых полисахаридов, составляет 39,63 % для древесины сосны из Красноярского края и 44,10 % - для сосны из Ленинградской области. Эти цифры согласуются с полученными результатами определения целлюлозы кинетическим методом. Необходимо также иметь в виду, что содержание целлюлозы в древесине зависит и от условий место-

произрастания ее.

При расчете количества целлюлозы в древесине мы исходили из положения, что указанные в таблице величины констант скорости гидролиза характерны только для целлюлозы, так как другие полисахариды древесины (галактоглюкоманнан, 4-О-метилглицуроноарабосилан, арабогалактан) в гетерогенной среде гидролизуются со значительно большими скоростями [3,9].

Таким образом, кинетический метод дает возможность рассчитать содержание в древесине трудногидролизуемого полисахарида (целлюлозы) с одинаковой способностью к гидролизу в данных, довольно жестких условиях. Метод может быть использован для определения содержания целлюлозы в древесине, используемой для химической и механохимической переработки.

Литература

1. Никитин Н. И. Химия древесины. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1951.
2. Шарков В. И., Куйбина Н. И., Соловьев А. Ю. П. Количественный химический анализ растительного сырья. М., "Лесная промышленность", 1973.
3. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз. М., "Лесная промышленность", 1972.
4. I.F. Saeman. *Kinetics of Wood saccharification. Hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. Industrial Engineering Chemistry, 37, 1, 43-52 (1945)*
5. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., "Высшая школа", 1969.
6. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Л., "Наука", 1968.
7. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., "Лесная промышленность", 1965.
8. Роговин Э. А. Химия целлюлозы. М., "Химия", 1972.