

Химические процессы при варке сульфитной целлюлозы.

В журнале финляндской Академии Наук „Annales Academiae Scient. Fennical.“ Ser. A, т. XXV, Oskari Routala и Johan Sevon опубликовали нижеприведенные в кратком извлечении результаты своих исследований о химических процессах при варке сульфитной целлюлозы.

До сих пор еще не вполне выяснена сущность реакции, лежащей в основе процесса растворения инкрустирующих веществ при разложении древесины посредством кислого, сернокислого кальция. Сложный состав древесины влечет за собой множество побочных реакций, сильно затрудняющих исследование самого процесса. В связи с этим большое значение имеет изучение изменений, которые претерпевают древесина и кислота в течение варки.

Schwalbe¹⁾ удалось установить при исследовании митчерлиховской варки, которую он прерывал на 5-м и 8-м часу от начала, что содержание золы в нерастворенном остатке на 8-м часу превышало приблизительно в четыре раза первоначальное содержание золы. К этому времени весь еще лигнин остается нерастворенным. Пентозаны на 5-м часу едва переходят в раствор; в первые часы, таким образом, в раствор переходят только гексозы. Уже через 3 часа число восстановления щелока достигает половины общей достигаемой во время варки способности к восстановлению.

Hägglund²⁾ первый,—не считая первоначальную, чисто теоретическую гипотезу Klason'a—дал связную картину процесса сульфитной варки. Он находит, что существует известная параллельность между растворением лигнина и углеводов, и основывает на этом свое предположение, что лигнин в древесине химически соединен с углеводами. В основе растворения инкрустантов лежат две главных реакции—присоединение сернистой кислоты к комплексу лигнин—углеводы и гидролиз образовавшийся лигнин—углевод—сульфоновой кислоты. Последняя нерастворима, и только после ее распадения освободившиеся лигнин-сульфоновая кислота и углеводы одновременно переходят в раствор.

¹⁾ „Zellstoff und Papier“, II (1921).

²⁾ „Suomen Paperi-ja Puutavaralehti“, 444 (1924).

Присоединение $S0_2$ к лигнину начинается с начала варки и, возможно, зависит только от скорости диффузии кислоты в щепу. Незначительная скорость гидролиза в начале варки имеет своим следствием обогащение нерастворенного остатка серой и известью. Более высокая температура повышает скорость гидролиза, а также растворения лигно-сульфоновой кислоты, что влечет за собой уменьшение содержания серы в остатке.

S. N. Hintikka и T. Nyberg¹⁾ брали периодически через каждые 10 часов варки в фабричном варочном кotle пробы массы и определяли содержание в них лигнина и пентозанов. Содержание лигнина вначале немного возрастает, затем остается некоторое время без изменения и только за несколько часов до конца варки внезапно начинает сильно спадать; содержание же пентозанов убывает равномерно.

По наблюдениям Rue²⁾ еще на 9-м часу варки содержание лигнина в нерастворенном остатке равно содержанию его во взятой древесине. Результаты исследований большого числа проб массы и кислоты, частью лабораторных, частью фабричных, в основном сводятся к следующему.

Реакции растворения некоторых составных частей древесины начинаются уже с первых часов варки, и по достижении температуры 80—100°C протекают с довольно постоянной скоростью. Присоединение $S0_2$ также происходит равномерно и заканчивается в 8—10 часов. Одновременно с этим содержание золы или извести в остатке, а также, согласно Häggglund'у, содержание органически связанный серы достигает максимума. Весь нерастворенный еще лигнин находится в виде сульфосоединения.

Растворение углеводов происходит таким образом, что сначала в первые часы в раствор переходят только пентозаны, а затем уже позже—гексозы. Содержание лигнина в остатке, а также соотношение между лигнином и углеводами в это время еще такое же, как и в дереве. Этот факт подтверждает предположение Häggglund'a о соединении лигнина с углеводами в дереве. Только после 11 часа варки содержание лигнина в остатке начинает внезапно падать, и через два-три часа после этого варка заканчивается. На 11-м часу переведены в раствор в виде углеводов 23,16% древесины, что согласуется с числом, приведенным Häggglund'ом для гемицеллюлозы в древесине (22,6).

В нерастворенном остатке кроме клетчатки находятся еще и лигнин-сульфо-соединение. Если бы лигнин был в виде свободной сульфоновой кислоты, то едва ли можно было бы найти обяснение тому, что для его перехода в раствор требуется еще несколько часов. Если же допустить, что лигнин в древесине химически соединен со всеми углеводами, то вышеуказанное обстоятельство легко обясняется.

Сначала гидролизируется легче поддающееся гидролизу соединение лигнина с гемицеллюлозой и, так как гемицеллюлоза распадается далее на растворимые сахара, то они переходят в раствор одновременно с лигнином, чем и обясняется параллельность между растворением лигнина и

¹⁾ Дипломная работа, Высш. Техн. Школа, Гельсингфорс, Финляндия.

²⁾ Ср. A. Klein. „Zellstoff und Papier“, 320 (1924).

углеводов. Только после того, как соединение лигнин-гемицеллюлоза распалось, начинает гидролизироваться лигно-целлюлоза.

На 11-м часу варки, следовательно, должна оставаться неизмененная лигно-целлюлоза. Отношение лигнина к углеводам здесь $1:2\frac{1}{2}$. Если принять молекулярный вес лигнина в 360, то одна молекула лигнина будет соответствовать 5 молекулам глюкозы. Из этого следует, что молекула целлюлозы во много раз больше пятикратной молекулы глюкозы, если принять, что одна молекула лигнина соединена с одной молекулой целлюлозы.

В соединении лигнин-гемицеллюлоза отношение лигнина к углеводам будет $1:1\frac{1}{2}$, что соответствует трем молекулам моно-сахарида на одну молекулу лигнина. Из этих трех молекул две—молекулы гексозы и одна—пентозы.

При рассмотрении свойств проб массы, взятых в различных стадиях варки, видно, что разделение на волокна начинается только с 11-го часа, т.-е. тогда, когда гидролизу начинает подвергаться лигно-целлюлоза. До этого же можно констатировать только увеличение твердости и хрупкости. Структура дерева, поэтому, является функцией исключительно лигно-целлюлозы. Не имеющие структуры соединения лигнина с гемицеллюлозами обусловливают только эластичность древесины.

„Zell. u. Pap.“ 1926, № 7.

E. C.