

УДК 676.1.022

**Р.Е. Смирнов**

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

Смирнов Рудольф Евгеньевич родился в 1938 г., окончил в 1962 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры технологии целлюлозы и композиционных материалов СПбГТУРП, Имеет более 120 научных работ в области производства волокнистых полуфабрикатов. Тел./факс: 8(812)786 53 23



### **ПРИМЕНЕНИЕ РАЗБАВЛЕННОЙ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ СУЛЬФИТНО-ФОСФОРНОКИСЛОЙ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

В целях улучшения экологии и экономики производства целлюлозы по двухступенчатому сульфитно-фосфорнокислому способу варки выявлена возможность уменьшения расхода (концентрации)  $H_3PO_4$  для второй ступени варки от 1,0 до 0,5 %  $H_3PO_4$ . Оказалось, что уменьшение концентрации кислоты незначительно сказывается на показателях целлюлозы и щелока. Целлюлоза после сульфитно-фосфорнокислой варки отличается от других сульфитных целлюлоз повышенным выходом, белизной, разрывной длиной. Спектроскопический анализ отработанного щелока показал, что растворенный лигнин при новом способе варки обладает низкой средней молекулярной массой и мало склонен к вторичной конденсации. Подобное его состояние облегчает его утилизацию, например, в качестве сельскохозяйственного удобрения.

*Ключевые слова:* сульфитная целлюлоза, разбавленный раствор ортофосфорной кислоты для получения целлюлозы, двухступенчатый сульфитно-фосфорнокислый способ варки целлюлозы.

В Санкт-Петербургском государственном технологическом университете растительных полимеров (СПбГТУРП) проводятся исследования по разработке технологии нового сульфитно-фосфорнокислого способа варки, в котором применяемые обычно кислые сульфитные растворы во второй ступени заменены на раствор ортофосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ), что резко снижает выбросы  $SO_2$  [2]. Показано, что одним из оптимальных условий проведения второй ступени является использование  $H_3PO_4$  концентрацией 1,05 % [13]. Предполагается, что одним из объектов внедрения новой технологии варки целлюлозы будет ОАО «Выборгская целлюлоза» (Ленинградская область). Предприятие производит сульфитную целлюлозу кислым сульфитным способом. Оно было реконструировано с привлечением финских фирм. Отработанный сульфитный щелок утилизируется переработкой на кормовые дрожжи и технические лигносульфонаты. На предприятии совместно с СПбГТУРП отработана новая методика анализа сульфитной кислоты [12].

---

© Смирнов Р.Е., 2012

Необходимо отметить, что при подготовке отработанного щелока второй ступени сульфитно-фосфорнокислой варки к биохимической переработке фосфорные соли для питания дрожжей не добавляли, так как концентрация фосфора в щелоке после варки составляла 400 мг/л, что несколько выше необходимого количества для полной переработки сахаров (300...350 мг/л), требуемого для нормальной биохимической переработки ПВ [10].

В связи с этим возникла задача снизить расход за счет уменьшения концентрации ортофосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ), используемой во второй ступени варки, до 0,5 %. Снижение содержания фосфора в стоках целлюлозного завода позволило бы одновременно улучшить экономику и экологию производства.

С использованием разработанной нами математической модели новой двухступенчатой варки с концентрацией  $H_3PO_4$  0,5 % [13] были рассчитаны ожидаемые изменения показателей целлюлозы и щелока. Установлено, что показатели изменились незначительно, целлюлоза, например, по-прежнему соответствовала (даже с превышением) марке Ж-5 по ГОСТ 8501–82. Характеристика щелока осталась в пределах погрешности эксперимента.

Интересно было оценить снижение концентрации ортофосфорной кислоты с точки зрения теории гидролиза целлюлозы. Например, согласно Хэглунду [18], основными факторами, регламентирующими скорость кислотного гидролиза сульфированного лигнина древесины ели, являются температура и рН варочного раствора, где кислотность среды задается концентрацией и силой применяемой кислоты. В используемом нами интервале концентраций  $H_3PO_4$  (от 0,5 до 1,1 %) расчетные значения рН изменяются от 1,71 до 1,53, т.е. рН практически не меняется. Показатель рК по первой ступени равен 2,12 [10].

Основываясь на вышеизложенном, концентрацию ортофосфорной кислоты было решено уменьшить до 0,5 %, что привело к снижению  $P_2O_5$  в щелоке до 200...300 мг/л на 1,0 % ПВ.

Обычно концентрация водных растворов двуокиси серы ( $H_2SO_3$ ), используемых для растворения сульфированного лигнина древесины хвойных и лиственных пород, составляет 2,5...3,5 %, что значительно превышает рекомендуемую нами для этих целей концентрацию ортофосфорной кислоты в 5–7 раз.

По мнению Элиашберга [17], растворение сульфированного лигнина в водных растворах  $SO_2$  не исключает участия последнего в реакциях дальнейшего сульфирования лигнина, т. е. в реакциях сульфитолиза. Что касается ортофосфорной кислоты, то имеются сообщения [2], указывающие на возможность участия в реакциях гидролиза глюкозидных связей (полисахаридов) аниона  $H_2PO_4^{-2}$ , ведущего к образованию фосфорнокислых эфиров (моноз) (рис. 1). Такой процесс можно назвать фосфоролизом. Предполагается, что  $H_3PO_4$  может участвовать и в реакциях фосфоролиза эфирных связей лигносульфоновой кислоты и ее солей (рис. 2).

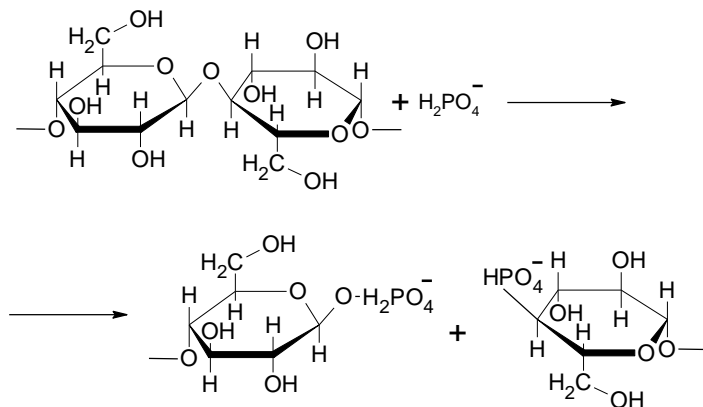
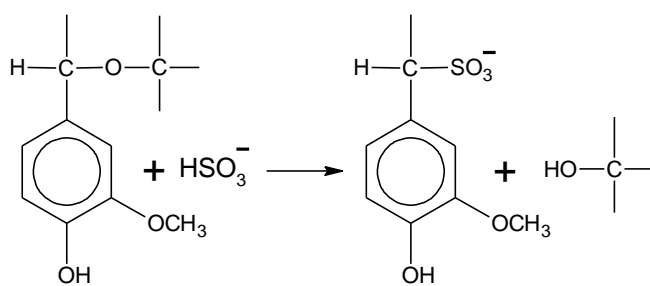


Рис. 1. Фосфорнокислые эфиры гемицеллюлоз



ИЛИ

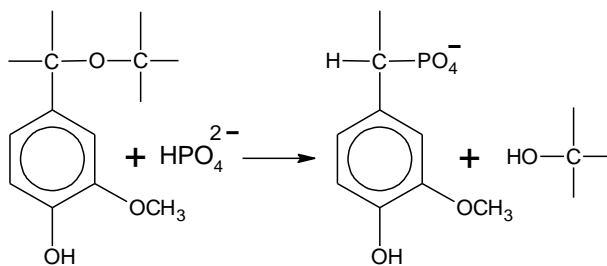
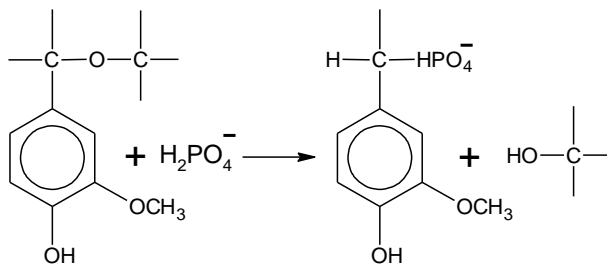
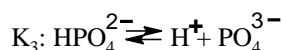
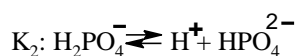


Рис. 2. Фосфорилиз лигнина при сульфитно-фосфорнокислой варке древесины

С целью исследовать распределение  $\text{H}_3\text{PO}_4$  между отработанным варочным раствором и полученными древесными остатками было проведено определение фосфора (в ед.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) [5] после варки с 0,5 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (3580 мг/л  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Анализ показал, что в отработанном варочном растворе, идущем на биохимическую переработку, содержится 29,5 мг/л  $\text{P}_2\text{O}_5$  (3,2 % от заданного на варку  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Доля остаточного фосфора в полученной целлюлозе и непроваре 4,7 %, остальное количество, по-видимому, уходит с промывными водами на стадии промывки.



Установленный для исследуемого процесса делигнификации характер влияния температуры и pH подчиняется тем же основным закономерностям, что и для процесса удаления лигнина с помощью сернистой кислоты.

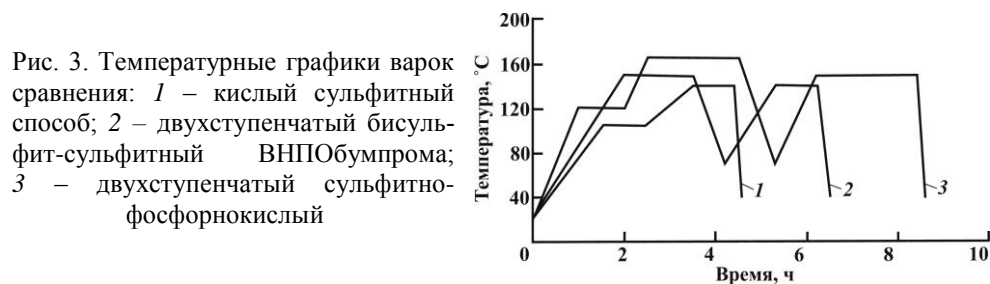
На основании результатов проведенных исследований обеих ступеней нового сульфитно-фосфорнокислого способа варки [3, 13] был подкорректирован технологический режим, который обеспечил оптимальное содержание фосфора в отработанных варочных растворах второй ступени для последующей биохимической переработки на кормовые дрожжи и позволил получить наибольший прирост выхода технической целлюлозы еловой древесины при удовлетворительных показателях ее механической прочности.

Предложен следующий режим варки:

на первой ступени: pH 6,0, весь  $\text{SO}_2$  – 3,0 %, температура варки – 165 °С, продолжительность обработки – 2,0 ч;

на второй ступени: концентрация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 0,5 %, температура – 150 °С, продолжительность обработки – 2,0 ч.

Для последующей качественной оценки характеристик полученного волокнистого полуфабриката использовали образцы так называемой целлюлозы сравнения, полученные в лабораторных условиях традиционными (сульфитным и двухступенчатым бисульфит-сульфитным) способами варки. Графики варок представлены на рис. 3.



Для проведения варки по способу ВНПОбумпрома при сульфировании использовали такой же варочный раствор, что и на первой ступени сульфитно-фосфорнокислого способа. Все образцы полученной целлюлозы имели примерно одинаковую степень делигнификации; проводилось хроматографическое определение основного углеводного состава.

Результаты проделанной работы приведены в табл. 1. Сравнение количественных характеристик образцов волокнистых полуфабрикатов показало, что сульфитно-фосфорнокислая целлюлоза отличается от двух других, имея несколько большие показатели выхода и белизны при минимальном количестве непровара.

Данные табл. 2, в которой представлен состав полученных тремя различными способами образцов целлюлозы, изученный с помощью газожидкостной хроматографии [6], дают возможность понять от чего зависит выход сравниваемых полуфабрикатов.

После сравнения химического состава трех образцов исследуемых целлюлоз, можно сделать вывод, что практически весь прирост выхода технической целлюлозы, полученной сульфитно-фосфорнокислым способом, происходит

Таблица 1

**Выход и показатели качества образцов целлюлозы (60 °ШР), полученных различными способами**

Показатель	Кислый сульфитный	Бисульфит-сульфитный	Сульфитно-фосфорнокислый
Общий выход, %	48,2	54,1	55,0
Число каппа	22,1	22,7	24,0
Белизна, %	62,5	71,5	73,5
Разрывная длина, км	8,5	9,8	10,4
Сопротивление излому, число двойных перегибов	1920	1590	1250
Сопротивление: продавливанию, кПа	368	455	491
раздиранию, мН	810	750	720

Таблица 2

**Химический состав (%) исходной древесины (ель) и образцов целлюлозы, полученных различными способами**

Основные ингредиенты	Ель обыкновенная	Древесные остатки после сульфирования*	Обычная сульфитная целлюлоза	Бисульфит-сульфитная целлюлоза	Сульфитно-фосфорнокислая целлюлоза
Лигнин	27,14	18,53	3,76	3,86	4,08
Арабиноза	1,06	0,93	–	–	–
Ксилоза	3,56	4,04	1,47	2,44	2,46
Манноза	10,15	10,97	2,43	5,31	9,64
Галактоза	2,69	–	–	–	–
Глюкоза	49,75	55,70	78,35	74,51	71,75

\* рН 6,0; температура 165 °С; продолжительность 2 ч.

за счет повышенной стабилизации глюкоманнана. Следует отметить, что ортофосфорная кислота гораздо меньше разрушает и саму целлюлозу. По-видимому, это объясняется тем, что применяемая концентрация  $H_3PO_4$  в 6 раз меньше концентрации водного  $SO_2$ , использовавшегося на второй ступени способа ВНПОбумпрома и в 14 раз меньше концентрации сульфитной варочной кислоты для получения обычной сульфитной целлюлозы. Это позволяет предположить, что  $H_3PO_4$  обладает наибольшей избирательностью делигнификации.

Известно, что полиозы, являясь важным компонентом технических видов целлюлозы, выполняют роль своеобразного пластификатора, который облегчает ее последующую фибриляцию и, в свою очередь, способствует повышению прочности связей между отдельными волокнами в листе бумаги. В итоге полиозы оказывают значительное влияние как на процесс размола, так и на бумагообразующие свойства самих растительных волокон [7].

При этом необходимо учитывать, что существует и определенный предел, так называемое оптимальное соотношение между целлюлозой и количеством полиоз, ниже или выше которого происходит снижение механических свойств технических видов целлюлозы. При этом для отдельных показателей прочности это соотношение различно.

Так, по Шаркову [16], наибольшие показатели механической прочности на растяжение и сопротивление изгибу достигаются при выходе 53,0 %; удлинения – при 51,5 %; на разрыв – при 47,0 %. По данным Джайме [19], оптимальное содержание полиоз, при котором сульфитная целлюлоза обладает наибольшими показателями механической прочности, соответствует выходу 50,0...52,0 %.

Если проследить сравнительную динамику изменения механических свойств трех различных образцов целлюлозы (см. табл. 1), то можно отметить, что с увеличением выхода происходит снижение прочностных показателей (сопротивления излому и раздиранию) и повышение разрывной длины и сопротивления продавливанию. По-видимому, это связано, как со степенью деградации самой целлюлозы, так и ее составляющих. Такой вывод можно сделать и при сопоставлении динамики потерь основных ингредиентов трех различных образцов технической целлюлозы (табл. 2).

Фляте считает [15], что низкие прочностные свойства технической целлюлозы, чрезмерно обогащенной полиозами, можно объяснить тем, что «с увеличением содержания в технической целлюлозе гемицеллюлоз относительно снижается содержание  $\alpha$ -целлюлозы, т.е. компонента с длинными цепями, обеспечивающего прочность самих волокон. Таким образом, положительное влияние, оказываемое гемицеллюлозами на сцепление волокон и выражающееся, в первую очередь, в увеличении поверхности сцепления, в какой-то мере снижается отрицательным влиянием уменьшения прочности самих волокон». Сопоставляя данные табл. 1 и 2, можно убедиться, что это соответствует результатам наших экспериментов. По данным табл. 2, увеличение

выхода технической целлюлозы влияет на содержание самой целлюлозы (оно снижается), а данные табл. 1 дают представление об изменении механических свойств полученных образцов целлюлозы при увеличении количества полиоз.

О том, что высокое содержание полиоз в технической целлюлозе влияет на ее показатели, свидетельствуют и данные Вирколы [20], который сравнивал свойства целлюлозы, полученной различными способами из древесины ели. Он отмечал, что наибольшие показатели сопротивления излому, после сульфатной, имеет целлюлоза, полученная обычным сульфитным способом. Данные табл. 1, характеризующие механические свойства сравниваемых образцов целлюлозы, показывают, что у небеленой сульфитной целлюлозы самое большое сопротивление излому.

Некоторые исследователи считают [1], что снижение сопротивления излому у целлюлозы, обогащенной полиозами, объясняется содержанием большого количества низкомолекулярных углеводов, которые в процессе сушки могут терять свои пластифицирующие свойства.

По ГОСТ 6501–82 сульфитно-фосфорнокислую целлюлозу с такими показателями можно отнести к маркам Ж-4 и Ж-5. Но, как известно, существует огромное разнообразие бумаг, для производства которых может быть пригодна целлюлоза, обогащенная полиозами. Применение такой целлюлозы для производства специальных видов бумаги позволит достичь необходимых потребительских свойств при гораздо меньших технологических затратах и расходах волокнистых полуфабрикатов. Например, сульфитно-фосфорнокислая целлюлоза может быть рекомендована для выработки прозрачных и жиронепроницаемых типов бумаг, вырабатываемых из массы жирного помола, поскольку целлюлоза, содержащая повышенное количество полиоз, быстро размалывается и дает плотный по структуре лист с повышенной прочностью и жиростойкостью.

Учитывая, что такая целлюлоза способствует созданию прочного, но жесткого листа, ее можно использовать в композиции с древесной массой или другими видами волокнистых полуфабрикатов взамен сульфитной, например, в композиции газетной, пачечной, обойной, цветной писчей, обложечной, мундштучной, упаковочной и др. видов бумаги.

Для качественной оценки лигнина варочных растворов, отобранных со второй ступени сульфитно-фосфорнокислого способа варки, использовали один из наиболее широко распространенных при изучении лигнина физико-химических методов анализа – спектроскопию в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Это обусловлено тем, что в отличие от полисахаридов клеточной стенки, которые пропускают свет в упомянутой области спектра, лигнин, обладая ароматической природой, интенсивно поглощает ультрафиолетовые лучи. Поэтому этот метод широко используют для идентификации лигнина, его качественного и количественного определения, а также для характеристики изменений строения и свойств лигнина.

Известно, что препараты лигнина, выделенные различными способами, могут существенно различаться физико-химическими характеристиками. Ультрафиолетовое поглощение лигнина очень чутко реагирует на изменение его природы, связанное с химическими превращениями.

Перед нами стояла задача исследовать отличие лигнина, переведенного в раствор с применением  $H_3PO_4$ , от лигнина, растворенного с помощью  $H_2SO_3$ .

Приведенные режимы лабораторных варок (рис. 3) из-за низких (равных комнатной) начальных температур щелока и автоклава оказались более продолжительными по сравнению с промышленными условиями. Например, оборот котла вместимостью  $320\text{ м}^3$  при двухступенчатой варке на Слокском ЦБК в режиме постоянной работы завода составил 10 ч [4]. В обоих случаях было достигнуто ожидаемое повышение выхода целлюлозы, обеспечивающее рентабельность процесса.

Для качественной оценки лигнина, переведенного в раствор с применением нового варочного реагента ( $H_3PO_4$ ), были использованы отработанные варочные растворы, отобранные после варки с 0,5 %-й  $H_3PO_4$  и после варок двух образцов целлюлозы сравнения. Исследование проводили в области длин волн  $\lambda = 175 \dots 425\text{ нм}$  (рис. 4).

Электронные спектры поглощения исследуемых растворов были получены с помощью прибора «Specord M-400».

Сравнение полученных спектров поглощения показало, что все спектральные кривые (1) – (3) имеют максимумы поглощения в области 280 нм со спадом в направлении более коротких волн и более или менее выраженное плечо в области 230 и 310 нм. При выбранном разбавлении (100 раз) максимум поглощения в области 205 нм характерен только для спектра раствора, отобранного после варки с  $H_3PO_4$ . В двух других образцах этому помешало наличие двуокиси серы в растворе, которая интенсивно поглощает при  $\lambda = 196\text{ нм}$ . Дальнейшее разбавление изучаемых растворов могло бы существенно затруднить анализ полученных спектров.

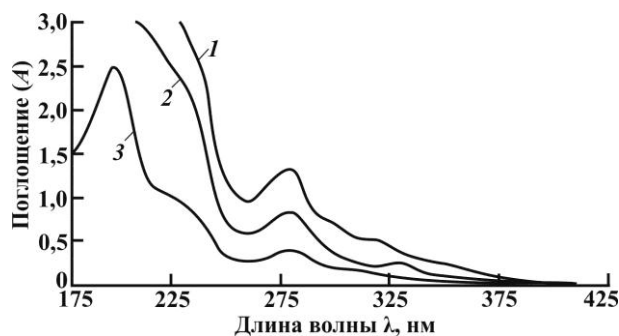


Рис. 4. Спектры поглощения отработанных растворов (обозначения приведены на рис. 3)



Сравнивая максимумы поглощения полученных кривых в области 280 нм, можно отметить следующее:

в лигнине, переведенном в раствор тремя различными способами, содержится неодинаковое количество свободных и этерифицированных гидроксильных групп [11, с.152]; минимальное – в лигнине сульфитно-фосфорнокислого способа варки;

принимая во внимание, что плечо спектра в этой области может усиливаться кислотной конденсацией лигнина [11, с.167], можно предположить, что лигнин, выделенный с помощью  $H_3PO_4$ , наименее конденсирован;

так как на поглощение при  $\lambda = 280$  нм значительно влияют примеси продуктов распада полисахаридов древесины (фурфурол, оксиметилфурфурол), то щелок, отобранный со второй ступени сульфитно-фосфорнокислого способа варки, характеризуется наименьшим содержанием продуктов распада полисахаридов, на что указывают и данные хроматографического исследования;

по максимуму поглощения в области 280 нм можно судить и о степени разрушения самого лигнина; по-видимому, лигнин, переведенный в раствор с помощью  $H_3PO_4$ , был наиболее сильно подвержен деструктивному воздействию.

О том, что лигнин, выделенный с помощью  $H_3PO_4$ , наименее склонен к конденсации, свидетельствует и сравнение полученных спектров в области  $\lambda = 300...400$  нм. По литературным данным [11, с.155–158], поглощение в этой области спектра обусловлено присутствием в лигнине сопряженных и несопряженных карбонильных групп и  $\alpha, \beta$  двойными связями. Так, для всех полученных спектров характерен пик в области 270...310 нм, который максимален в растворе после варки по способу ВНПОбумпрома и минимален в растворе, отобранном после кислотной ступени нового сульфитно-фосфорнокислого способа варки. Это свидетельствует о том, что лигнин, переведенный в раствор с помощью водного раствора двуокиси серы, по-видимому, наиболее склонен к вторичной конденсации.

Представленные спектры могут дать приблизительную информацию и о средней молекулярной массе лигносульфонатов, полученных сравниваемыми способами. Это возможно потому, что молекулярная масса исследуемых лигносульфонатов, не влияя на величину поглощения в области при  $\lambda = 280$  нм, изменяет форму кривой поглощения [11, с. 168]. Отношение максимума поглощения при 280 нм к величине минимума при 260 или 310 нм с увеличением молекулярной массы лигносульфонатов обычно уменьшается. Сравнивая эти отношения на полученных спектрах поглощения, исследуемые варочные растворы можно расположить в следующем порядке: способ ВНПОбумпрома – сульфитно-фосфорнокислый – сульфитный.

Подводя итог проведенному анализу электронных спектров поглощения варочных растворов, отобранных после получения целлюлозы (примерно одинаковой степени делигнификации) тремя различными модификациями

сульфитного способа варки, можно сделать вывод, что варочный раствор со второй ступени нового сульфитно-фосфорнокислого способа, по сравнению с двумя другими, полученными с использованием  $H_2SO_3$ , характеризуется минимальным количеством продуктов распада углеводной части древесины и содержит максимально деструктурированный лигнин, который, по-видимому, обладает очень низкой средней молекулярной массой и мало склонен к вторичной конденсации. Это еще раз подчеркивает достоинство нового нетрадиционного варочного реагента ( $H_3PO_4$ ), перед обычно используемой для этих целей  $H_2SO_3$ .

Подобные исследования были выполнены ранее, но с использованием во второй ступени варки 1,0 %-й ортофосфорной кислоты [9].

По результатам, приведенным в табл. 1, 2 и на рис. 4 также можно сделать вывод, что более высокий выход целлюлозы при сульфитно-фосфорнокислой варке обусловлен повышенной стабильностью глюкоманна и что ортофосфорная кислота обладает наибольшей избирательностью делигнификации за счет специфичности ее воздействия на древесину.

Некоторые отличия результатов аналогичных исследований (с 0,5 и 1,0 %-й  $H_3PO_4$ ) могут быть объяснены не различной концентрацией ортофосфорной кислоты, а скорее составом исходных образцов древесины ели.

Качественный анализ лигнина, растворенного во второй ступени [9], также проводили с помощью двухлучевого спектрофотометра «Specord M-400».

Как и в случае с применением 1,0 %-й ортофосфорной кислоты, в нашей работе спектральные кривые имеют максимум поглощения в области 280 нм со смещением в направлении более коротких волн и менее выраженное плечо при 230 и 310 нм.

Сравнение максимумов полученных кривых в области 280 нм показало, что в лигнине, переведенном в раствор разложением щелока, содержится неодинаковое количество свободных и этерифицированных групп. Минимальное их количество обнаружено в лигнине сульфитно-фосфорнокислой варки. Принимая во внимание возможность увеличения плеча спектра за счет кислотной конденсации лигнина, можно предположить, что лигнин, выделенный с помощью  $H_3PO_4$ , наименее конденсирован [15]. Так как на поглощение при  $\lambda = 280$  нм значительно влияют примеси продуктов распада древесины (целлюлоза, олигосахариды), щелок, отобранный во второй ступени сульфитно-фосфорнокислой варки, характеризуется наименьшим их содержанием. Но по максимуму поглощения в области 280 нм можно судить и о степени разрушения самого лигнина. По-видимому, лигнин, переведенный в раствор с помощью  $H_3PO_4$ , больше подвержен деструктивному воздействию. Подобное его состояние облегчает утилизацию отработанного щелока, например, в качестве сельскохозяйственного удобрения [14].

*Выводы*

1. Применение при сульфитно-фосфорнокислой варке целлюлозы разбавленной 0,5 %-й  $H_3PO_4$ , как и более концентрированных ее растворов, обеспечивает повышение выхода целлюлозы из древесины и улучшение ее прочностных показателей.

2. Лигнин отработанного щелока от нового способа варки значительно деструктурирован, обладает низкой молекулярной массой и мало склонен к вторичной конденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Апсит С.О., Калипенко А.В.* Бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов. М.: Лесн. пром-сть, 1972. 88 с.
2. *Бутко Ю.Г.* Исследование углеводной части сульфитного щелока: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Л. 30 с.
3. Влияние условий первой ступени сульфитно-фосфорнокислой варки на показатели целлюлозы и отработанного щелока. / Ю.Г. Бутко, Р.Е. Смирнов, Т.Б. Глобина, С.В. Булгаков // Целлюлоза, бумага, картон. 1992. № 2. С. 13.
4. Двухступенчатая сульфитная варка целлюлозы / Ю.Н. Ефремов [и др.] // Бум. пром-сть. 1988. № 2. С. 6.
5. Инструкция по химико-технологическому контролю лесохимической переработки сульфитных щелоков, предгидролизатов и гидролизатов. М.: М-во лесной, целл.-бум. и деревообраб. пром-сти СССР, 1982.
6. Количественный химический анализ растительного сырья / В.И. Шарков [и др.] М.: Лесн. пром-сть, 1976. 72 с.
7. *Непенин Н.Н.* Технология целлюлозы. Т.1. Производство сульфитной целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 624 с.
8. Переработка щелока от сульфитно-фосфорнокислой варки целлюлозы на кормовые дрожжи/ Р.Е. Смирнов [и др.] // Лесн. журн. 1990. № 1. С. 86–90. (Изв. высш. учеб. заведений).
9. Поведение углеводов и лигнина при сульфитно-фосфорнокислой варке еловой древесины / Р.Е. Смирнов, Ю.Г. Бутко, С.В. Булгаков, И.Л. Ашева // Лесн. журн. 1997. № 6. С. 55–59.
10. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.
11. *Сарканен К.В., Людвиг К.В.* Лигнины (структура, свойства, реакции). М.: Лесн. пром-сть, 1975. 630 с.
12. *Смирнов Р.Е., Андреев А.Г., Демидюк Т.Ф.* Хлораминный метод анализа сульфитной кислоты // Лесн. журн. 2008. № 4. С. 102–106. (Изв. высш. учеб. заведений).
13. Сульфитно-фосфорнокислая варка целлюлозы / Р.Е. Смирнов [и др.] // Лесн. журн. 1990. № 1. С.86–90. (Изв. высш. учеб. заведений).
14. *Тельшьева Г.М., Панкова Р.Е.* Удобрения на основе лигнина. Рига: Зинатне, 1978. 64 с.
15. *Фляте Д.М.* Бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 138 с.

16. Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз. Лесн. пром-сть, 1972. 440 с.
17. Элиашберг М.Г. Исследования в области теории сульфитной варки целлюлозы: автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. Л., 1980. 30 с.
18. Hagglund E. Chemistry of Wood. NY: Academic Press, 1951. 631 p.
19. Jame G. APPITA Proc. 1949. № 3. P. 432.
20. Virkola N.E., Jarvela O., Vartiainen V. Eri Keittometelmient Vartailna lahinra valkenevunden Kannalta // Comparison of different Methods Principally from the standpoint of bleachability.

Поступила 07.10.11

**R.E. Smirnov**

Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers

#### **Use of Diluted 0,5 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for Two-stage Phosphoric Sulfite Pulping**

In order to improve ecology and economy of pulp production by two-stage phosphoric sulfite pulping, there has been revealed a possibility of reducing the concentration of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for the second stage of cooking from 1,0 to 0,5 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. It turned out that the decrease of acid concentration had a minor effect on characteristics of pulp and liquor. Pulp from phosphoric sulfite pulping differed from other sulfite pulps by higher yield, brightness and breaking length. Spectroscopic analysis of the spent liquor has shown that dissolved lignin in the new method of cooking has a low average molecular weight and is barely prone to secondary condensation. This condition makes it easier to recycle it, for example, as an agricultural fertilizer.

*Key words:* sulfite pulp, diluted solution of phosphoric acid for pulp production, two-stage phosphoric sulfite pulping method.