

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.1.023.1

РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ
КИСЛОЙ ФРАКЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ОТБЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Т. А. ТУМАНОВА, В. А. ЧАСОВЕННАЯ

Ленинградская лесотехническая академия

При изучении отработанных отбельных растворов, отложений, снятых с оборудования отбельных цехов, возникает необходимость в анализе кислот жирного ряда, ароматических, оксикислот.

В литературе встречаются методики разделения и идентификации химических групп органической природы черных щелоков [2—4], но не сказано о разделении и анализе групп, выделенных из отработанных отбельных растворов.

В данной работе приведены результаты по разработке методики разделения и идентификации жирных кислот, двухосновных кислот.

Методика разделения основана на различной адсорбционной способности кислот по отношению к сорбентам. Был применен проточный метод хроматографирования смеси. Разделение фракции, выделенной из отбельных растворов, осуществляли методом адсорбционной колоночной хроматографии, идентификацию — методом тонкослойной хроматографии. С этой целью получены значения R_f для индивидуальных кислот и сравнены с литературными данными (табл. 1).

Приборы и реактивы: Хроматографическая колонка — стеклянная трубка (диаметром 10 мм, высотой 30...40 мм) — в нижней части заполнена стеклянной ватой. Колонку заполняли силикагелем марки L 100/160 «мокрым способом».

Растворители: хлороформ, н-бутанол, этанол, кристаллический йод, индикатор — бромкрезоловый зеленый в 96 %-ном растворе этилового спирта. Пластинки «Silufol».

Методика анализа. Навеску смеси кислот (0,05...0,20 г) растворяли в хлороформе. Объем растворителя брали минимальным (5...10 мл). Растворенную пробу заливали в подготовленную хроматографическую колонку. После впитывания слоя раствора в силикагель индивидуальные кислоты вымывали смесью растворителей — хлороформ (X) : н-бутанол (Б) при соотношении X : Б как 5 : 95, 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70, 50 : 50, 80 : 20, 90 : 10.

Пробы отбирали по 5 мл и титровали 0,02 н. раствором едкого натра в присутствии индикатора (бромкрезоловый пурпурный) [1]. Скорость вытекания жидкости из колонки — 0,5 мл/мин. По данным титрования строили хроматограмму, по которой качественно и количественно определяли содержание кислот в смеси.

Идентификацию осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol». Система растворителей — спирт : вода : 25 %-ный аммиак (100 : 12 : 16). Проявление пластин проводили в парах йода по величине R_f (эту величину сравнивали с R_f для индивидуальных двухосновных кислот) [5].

В табл. 2 приведены результаты разделения дикарбоновых кислот из искусственной смеси по прилагаемой методике.

Таблица 1
Значения R_f для дикарбоновых кислот

Кислота	Численные значения $R_f \cdot 100$ для кислоты	
	Опытные данные	Литературные данные
Щавелевая	0	5
Фумаровая	50	Нет
Малоновая	20	15
Малеиновая	25	Нет
Глутаровая	40	39
Янтарная	30	28
Адипиновая	75	45

* R_f — отношение расстояния центра пятна от точки старта к расстоянию фронта растворителя от старта.

Таблица 2

Разделение дикарбоновых кислот (модельная смесь)

Смесь кислот	Растворитель X : Б	Взято для анализа, г	Определено, г	Расхождение, %
Адипиновая	95 : 5	0,0176	0,0180	2,2
Фумаровая	80 : 20	0,0112	0,0116	3,0
Малоновая	50 : 50	0,0132	0,0137	3,8
Щавелевая	80 : 20	0,0186	0,0191	2,7
Адипиновая	95 : 5	0,0174	0,0173	0,5
Глутаровая	90 : 10	0,0158	0,0126	2,0
Малеиновая	80 : 20	0,0254	—	—
Фумаровая	80 : 20	0,0096	0,0335	5,0
Янтарная	70 : 30	0,0290	0,0236	1,8
Малоновая	50 : 50	0,0082	0,0083	1,2
Щавелевая	20 : 80	0,0226	0,0206	9,0

В отработанных отбельных растворах определяли содержание дикарбоновых кислот. Для этого образцы небеленой сульфатной целлюлозы из лиственных пород древесины (осина и береза) обрабатывали окислителями.

Таблица 3

Режимы обработки небеленой сульфатной целлюлозы окислителями (концентрация массы — 10 %)

Окислитель	pH	Температура, °С	Расход окислителя, % к абс. сухому волокну
H ₂ O ₂	11,0	70	2,0
ClO ₂	3,5	70	1,5
NaClO	11,0	70	1,5
Cl ₂	2,0	25	1,5
КЩО	11,0	70	

Примечание. Длительность обработки во всех случаях 60 мин. КЩО — кислородно-щелочная обработка.

Окислители и режимы обработки приведены в табл. 3.

Из отработанных фильтратов были выделены группы органических веществ и проведена идентификация кислой фракции. Сначала определяли общее содержание высших жирных кислот (ВЖК) и общее количество двухосновных (табл. 4). ВЖК вымывали четыреххлористым углеродом, во взвешенные бюксы отбирали 10 мл элюата и после отгонки растворителя взвешивали. Определение содержания дикарбоновых кислот и их идентификация проведены по описанной методике (табл. 5).

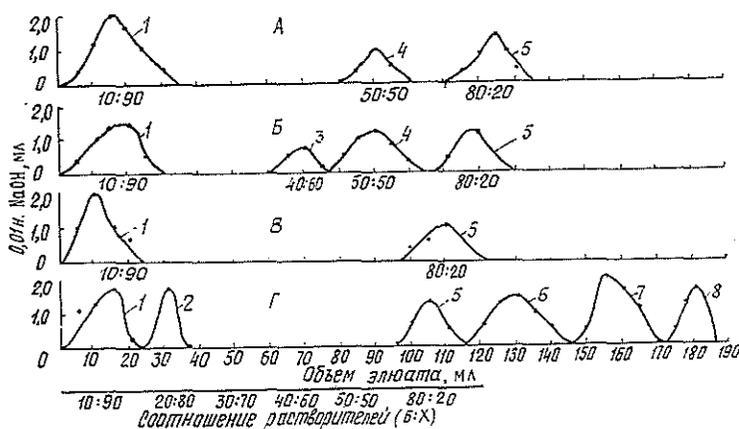
Таблица 4

Содержание ВЖК и дикарбоновых кислот в кислой фракции фильтратов

Окислитель	Внесено в колонку кислой фракции, г	Определено			
		ВЖК		дикарбоновых кислот	
		г	% от фракции	г	% от фракции
Cl ₂	0,0206	0,0110	53	0,0089	43,5
NaClO	0,0349	0,0242	69	0,0020	8,2
H ₂ O ₂	0,0038	0,0011	29	0,0018	47,0
ClO ₂	0,0033	0,0029	88	0,0003	1,5

На рисунке приведены хроматограммы дикарбоновых кислот, выделенных из отработанных отбельных растворов.

Таким образом, нами разработана методика выделения и идентификации кислой фракции отбельных растворов, основанная на приме-



А — обработка целлюлозы раствором гипохлорита натрия; Б — раствором пероксида водорода; В — раствором ClO_2 ; Г — раствором Cl_2 ; 1 — адипиновая кислота; 2 — фумаровая; 3 — малеиновая; 4 — малоновая; 5 — щавелевая кислота; 6, 7, 8 — одноосновные кислоты

Таблица 5

Идентификация дикарбоновых кислот, выделенных из отбельных фильтратов

Окислитель	Содержание кислот, г/100 г целлюлозы			
	Адипиновая	Малеиновая	Малоновая	Щавелевая
NaClO	0,0128	—	0,0330	0,0046
ClO_2	0,0170	—	—	0,0060
Cl_2	0,0117	—	—	0,0040
H_2O_2	0,0340	0,0074	0,0220	0,0104

нении методов хроматографии (колоночной и тонкослойной). Методику могут использовать научные сотрудники НИИ при изучении реакций отбельных процессов и инженеры-технологи для характеристики сточных вод ЦБП. Анализ фильтратов после обработки небеленой сульфатной целлюлозы различными отбельными реагентами показал, что в стоках содержится кислая фракция, состоящая, главным образом, из ВЖК, количество которых зависит от природы окислителя. Содержание дикарбоновых кислот в кислой фракции также зависит от химической природы отбельного реагента. Больше всего образуется их при обработке целлюлоз хлором и пероксидом водорода. Полученные данные могут быть использованы при выборе реагентов для обработки перед ступенью хлорирования. Получены значения R_f для фумаровой и малеиновой кислот, которые необходимы для проведения хроматографического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Ахрем А. А., Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография.— М.: Наука, 1965.— 175 с. [2]. Болотин М. Б., Гемс И. С. Экспрессный метод определения легколетучих компонентов в водных полупродуктах биохимической переработки // Гидролиз, и лесохим, пром-сть.— 1977.— № 4.— С. 15—16. [3]. Ковалев В. Е., Рошин В. И. Групповой состав смолистых веществ сульфатных щелоков и целлюлозы // Химия древесины.— 1978.— № 2.— С. 42—47. [4]. Комшилов Н. Ф., Летопяки М. Н., Селиванова Т. А. Летучие кислоты

черных щелоков сульфатно-целлюлозного производства // ЖПХ.— 1965.— Т. 38, вып. 3.— С. 650—657. [5]. Шталь Э. Хроматография в тонких слоях.— М.: Мир, 1965.— 508 с.

Поступила 24 августа 1987 г.

УДК 546.224 : [541.134.5 + 541.132.3]

МЕХАНИЗМ АВТООКИСЛЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФИТА И ПИРОСУЛЬФИТА НАТРИЯ

К. Г. БОГОЛИЦЫН, Л. В. ГУСАКОВ, Л. Н. ПАРФЕНОВА, О. П. ОРЛОВА

Архангельский лесотехнический институт

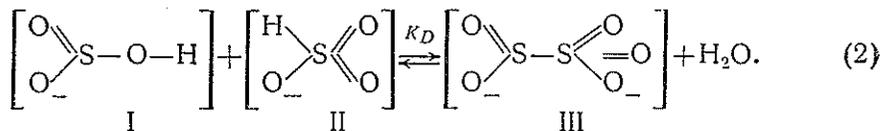
Водные растворы сернистой кислоты и ее солей — основа варочных растворов сульфит-целлюлозного производства. Независимо от рН при хранении в герметически закрытых сосудах в темноте и на холоду они практически не изменяют своего состава в течение весьма длительного времени. Однако в присутствии даже незначительных примесей стабильность растворов нарушается, при этом растворенный в воде кислород оказывает автокаталитическое воздействие на процессы окисления [12, 13]. Последние также ускоряются под воздействием световой и тепловой энергии.

Механизм превращения сернистой кислоты и ее солей в водном растворе до сих пор остается предметом многочисленных исследований. В водном растворе сульфита натрия наблюдается процесс протонирования сульфит-иона, который зависит от рН раствора и его температуры:

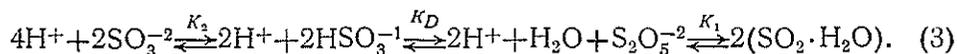


где $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ [7].

Следовательно, водный раствор Na_2SO_3 правильнее считать сульфит-бисульфитным. В соответствии с работами [11, 14, 15] бисульфит-ион в водном растворе присутствует в виде двух таутомерных форм (I и II), взаимодействие которых приводит к образованию пиросульфит-иона (форма III):



При реализации процесса по данной схеме постулируется образование связи S—S с сохранением степеней окисления атомов серы +4 и +6. Итак, в водных растворах оксисоединений серы реализуются ион-молекулярные равновесия:



Наряду с этими основными ион-молекулярными превращениями в реальных растворах протекают реакции диспропорционирования, каталитического окисления и автоокисления.

В работе [16] рассматриваются возможности следующих превращений бисульфит- и пиросульфит-ионов в водных растворах:

