

Работа выполнена в ГУ «Институт химии» Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

ЩЕРБАКОВА ТАТЬЯНА ПЕТРОВНА

**ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ХВОЙНОЙ
СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки
биомассы дерева; химия древесины

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:	доктор химических наук Демин В.А.
Научный консультант:	доктор химических наук, профессор Михайлов А.И.
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Айзенштадт А.М. кандидат технических наук, доцент Филатов Б.Н.
Ведущая организация:	Алтайский государственный университет, г. Барнаул

Защита диссертации состоится 18 мая 2005 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д.212.008.02 в Архангельском государственном техническом университете по адресу: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17. Тел. (8-8182) 418948.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Архангельского государственного технического университета

Автореферат разослан 18 апреля 2005 года.

Отзывы на автореферат, заверенные подписями и печатью учреждения, в двух экземплярах просим направлять по адресу: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, АГТУ, диссертационный совет Д.212.008.02.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Скребец Т.Э.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Исследование физико-химических основ технологических процессов целлюлозно-бумажного производства – неперенное условие технического прогресса и основа для совершенствования существующих и разработки новых экологически безопасных технологий. В области отбелки целлюлозы первоочередной задачей является разработка ECF-технологий, свободных от использования молекулярного хлора. В основе этих технологий лежит применение диоксида хлора и пероксида водорода, среди которых наиболее перспективным и доступным является пероксид водорода. Отбелка сульфатной целлюлозы диоксидом хлора протекает весьма успешно, ее механизм и особенности реакций диоксида хлора с остаточным лигнином хорошо изучены. Менее изученным отбельным реагентом представляется пероксид водорода, использование которого в настоящее время расширяется, а научный и технический поиск ведется преимущественно в направлении повышения избирательности делигнифицирующего действия за счет торможения реакций его разложения по радикальному механизму (добавками хелатирующих реагентов и др.), сопровождающих процессы отбелки волокнистых полуфабрикатов, в т.ч. сульфатной целлюлозы.

С появлением новых подходов к организации процессов комбинированной отбелки, разработкой концепций активации и комплементарности стадий отбелки реагентами различной природы, разработкой методов делигнификации сульфатной целлюлозы гидропероксид-анионами, применением для анализа процессов делигнификации древесины и сульфатной целлюлозы теории полихронной кинетики, учитывающей роль процессов, протекающих внутри реакционного объема полимерной лигноцеллюлозной матрицы и более полно отвечающей современным взглядам на фрактальную природу неоднородной структурной организации лигнина, исследования процессов делигнификации сульфатной целлюлозы с использованием пероксида водорода и пероксида водорода приобретают новый импульс к развитию. В последние годы метод полихронной кинетики был успешно впервые применен для анализа процессов делигнификации пероксидом водорода лиственной сульфатной целлюлозы. Представляет особый интерес изучение кинетики делигнификации сульфатной целлюлозы из хвойной древесины, как наиболее ценного и массового вида волокнистых полуфабрикатов, при отбелке которого по ECF-технологиям встречаются наибольшие затруднения, связанные с низкой реакционной способностью пероксида водорода по отношению к остаточному лигнину. На основании изложенного выше тема исследования представляется весьма актуальной. Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института химии Коми НЦ УрО РАН по теме «Исследование окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины при отбелке и получении биологически активных моно- и олигомерных продуктов» (№ ГР 01.960.010007).

Цель работы. Изучение кинетики делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода.

В соответствии с поставленной целью в данной работе были определены следующие **задачи исследования:**

- исследовать кинетику процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы при окислении остаточного лигнина пероксидом водорода по ионному (гидропероксид-анионами в присутствии стабилизатора) и радикальному (без стабилизатора) механизмам;
- провести сравнительную оценку кинетических параметров процессов делигнификации сульфатной целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины;
- провести сравнение кинетических моделей процесса окислительной делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы: первого порядка и полихронной;
- исследовать влияние предварительных химических воздействий на остаточный лигнин (диоксидом хлора, серной и пероксимонсерной кислотой) на скорость и глубину делигнификации сульфатной целлюлозы пероксидом водорода;
- разработать высокоэффективный способ отбелки хвойной сульфатной целлюлозы по ECF-технологии с использованием пероксида водорода.

Научная новизна. Впервые изучена полихронная кинетика делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы гидропероксид-анионами; установлены кинетические параметры процесса делигнификации (K_{max} , K_{min} , S , ΔE , $E_{эф.}^i$, θ_{max} , K^o и др.) хвойной сульфатной целлюлозы, проведено сравнение кинетического поведения остаточных лигнинов в процессах отбелки сульфатной целлюлозы по уравнению I порядка; показано положительное влияние предварительных обработок диоксидом хлора и пероксикислотами на глубину и избирательность делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы гидропероксид-анионами.

Практическая ценность работы.

На основании изучения кинетики процессов делигнификации рекомендовано в качестве основного отбеливающего реагента использовать гидропероксид-анионы в сочетании с предварительной обработкой диоксидом хлора; разработана короткая (в две ступени) схема отбелки хвойной сульфатной целлюлозы до белизны 84-86%; получен патент РФ на способ отбелки целлюлозы.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены на II всероссийском совещании «Лесохимия и органический синтез» (Сыктывкар, 1996), V Европейском совещании по лигноцеллюлозным материалам EWLP-98 (Авейру, Португалия), международной научно-практической конференции «НТП в лесном комплексе» (Сыктывкар, 2000), II республиканской научно-практической конференции «Интеграция высшего образования и фундаментальной науки в республике Коми» (Сыктывкар, 2001); XXI всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская обл., 2003).

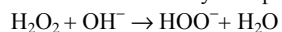
Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи, 9 тезисов, получен 1 патент РФ.

Объем и структура работы. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 39 таблиц и 37 рисунков и состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, выводов. Список литературы содержит 161 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Кинетика процесса делигнификации сульфатной целлюлозы пероксидом водорода

В зависимости от условий обработки сульфатной целлюлозы пероксидом водорода реализуются различные механизмы делигнификации, связанные с преобладанием того или иного компонента окислительной системы в водных растворах пероксида водорода. В щелочной среде в результате диссоциации пероксида водорода по первой ступени преобладает образование гидропероксид-аниона, обладающего свойствами окислителя-нуклеофила:



Кроме того, пероксид водорода в щелочной среде может распадаться по механизму самоокисления-самовосстановления с образованием различных реакционноспособных частиц (супероксиданион-радикалов $\text{O}_2^{\cdot-}$, гидроксильных радикалов OH^{\cdot} , синглетного кислорода $^1\text{O}_2$). Пути образования активных форм кислорода в процессе делигнификации сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и взаимосвязь их превращений рассмотрены в литературном обзоре. Согласно литературным данным, основным объектом первичной атаки этих радикалов являются π -электронные системы кратных связей и ароматического кольца, т. е. реализуется механизм электрофильного присоединения.

Проведено сравнение глубины делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы при преобладании ионного и радикального механизмов окисления. Для этого небеленую сульфатную целлюлозу жесткостью 103 перманганатные единицы (по Бьеркману), отобранную на хвойном потоке ОАО «Нойзидлер Сыктывкар», обрабатывали пероксидом водорода при $\text{pH} \geq 12$ без стабилизатора и $\text{pH} 10$ со стабилизатором. Общие условия обработки целлюлозы: расход пероксида водорода 3% (от целлюлозы), концентрация в начале процесса 88,2 моль/л, концентрация массы 10%, температура 100°C. Для создания величины $\text{pH} > 12$ в целлюлозную массу подавали 4% гидроксида натрия, для поддержания pH около 10 и стабилизации пероксида водорода – 1% гидроксида натрия и 5% силиката натрия в виде жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$).

Кинетические кривые процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы представлены в виде « C/C_0-t » (рис.1).

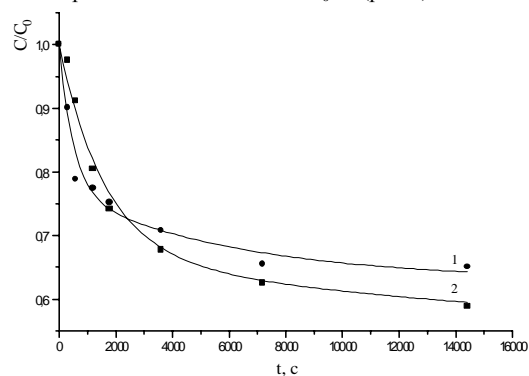


Рис. 1. Кинетика делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы жесткостью 103 перманганатных единицы (по Бьеркману) пероксидом водорода в различных режимах. Обозначения: 1 – $\text{pH}=12$; 2 – $\text{pH}=10$.

Для сравнительного формально-кинетического описания процесса делигнификации целлюлозы в этих условиях использовано уравнение для двух экспонент, которыми были аппроксимированы экспериментальные точки по методу наименьших квадратов путем минимизирования функции χ^2 , расчет проводили по программе "Miscosal Origin". Относительная концентрация лигнина в целлюлозе изменяется по уравнению:

$$C/C_0 = 1 - \theta = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + A_0 \quad (1)$$

Физический смысл этого уравнения можно интерпретировать следующим образом: остаточный лигнин содержит три компонента: быстро реагирующий, медленно реагирующий и не реагирующий компонент лигнина. Обоснованием для использования такого типа уравнения, а не уравнения, содержащего один экспоненциальный член, служит (кроме статистического обоснования – минимума среднеквадратичного отклонения) известная предпосылка о существовании двух типов лигнинов (*bulk-* и *end-wise-*типов), которые в силу своих структурных отличий должны различаться и по скорости окислительной деструкции, что в свою очередь должно приводить к различной скорости делигнификации целлюлозы. Наличие третьего компонента, который характеризует постоянный член кинетического уравнения A_0 , можно связать с конденсированным лигнином.

По кривым делигнификации, характеризующим реакцию способность остаточного лигнина при взаимодействии с различными окислительными частицами – радикалами и ионами, была рассчитана эффективная константа скорости делигнификации целлюлозы, которая равна начальной скорости и первой производной по уравнению (1):

$$v_0 = dA/dt = (k_1 A_1) + (k_2 A_2) = K_{эф}. \quad (2)$$

При этом используется допущение: прореагировавший с окислителями остаточный лигнин растворяется в щелочной среде, т. е. степень превращения лигнина равна степени делигнификации целлюлозы.

После двух часов обработки пероксидом водорода по радикальному механизму глубина делигнификации составляет 0,37, по ионному – 0,46 соответственно, а относительное содержание остаточного лигнина в целлюлозе 0,63 и 0,54 (A_0 , см. табл.1). При этом в первые 10 мин обработки радикальный процесс делигнификации целлюлозы идет заметно быстрее, чем ионный, однако после 30 мин обработки он практически заканчивается (быстрое расходование окислителей), в то время как действие гидропероксид-анионов (или, возможно, пероксосиликатов) еще продолжается, что приводит к более глубокой делигнификации сульфатной целлюлозы.

Значение эффективной константы скорости процесса делигнификации целлюлозы на быстрой стадии при pH около 12 составляет $k_1 = (20,0 \pm 1,4) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, на медленной $k_2 = (16,5 \pm 0,9) \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Процесс замедляется в 12 раз. При pH около 10 продолжительность быстрой стадии больше и глубина делигнификации достигает 0,54. Значение $k_1 = (6,2 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = (2,5 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Процесс замедляется в 25 раз. Значение эффективной константы скорости $K_{эф}$, рассчитанное по уравнению (2), при делигнификации по свободно-радикальному механизму составляет $(4,8 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$,

при делигнификации гидропероксид-анионами $K_{эф}$ меньше в $\approx 2,3$ раза и составляет $(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

Таблица 1

Значения коэффициентов уравнения (1)

Механизм процесса	A_0	$(k_1 \pm \Delta k_1) \times 10^4 \text{ c}^{-1}$	A_1	$(k_2 \pm \Delta k_2) \times 10^5 \text{ c}^{-1}$	A_2	$(K_{эф} \pm \Delta K_{эф}) \times 10^4 \text{ c}^{-1}$
Радикальный	0,63	$20,0 \pm 1,4$	0,23	$16,5 \pm 0,9$	0,14	$4,80 \pm 0,10$
Ионный	0,54	$6,2 \pm 0,5$	0,33	$6,3 \pm 0,2$	0,13	$2,10 \pm 0,10$

Далее проведено исследование кинетики делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы гидропероксид-анионами по уравнению первого порядка (1) в интервале температур 333-373°K, при условии постоянной концентрации окислителя (взят более чем 20-кратный избыток пероксида водорода, стабилизированного силикатом натрия). Для устранения влияния внешней диффузии 0,5%-ную суспензию небеленой целлюлозы в воде постоянно перемешивали. Концентрация пероксида водорода составляла 88 ммоль/дм^3 (такая же, как начальная в предыдущем разделе). Концентрация силиката натрия (по девятиводному гидрату) составляла 30 ммоль/дм^3 , что соответствует весовому соотношению с пероксидом водорода $\sim 3:1$. Избыток силиката натрия обеспечивает стабильность раствора окислителя и ионный механизм реакции.

Как видно из рис. 2, частичная делигнификация целлюлозы происходит уже при 333 К (60°С): за 5 ч обработки удаляется $\sim 39\%$ лигнина. При повышении температуры интенсивность процесса делигнификации увеличивается и при 373 К (100°С) в целлюлозе остается только 13% первоначального количества лигнина.

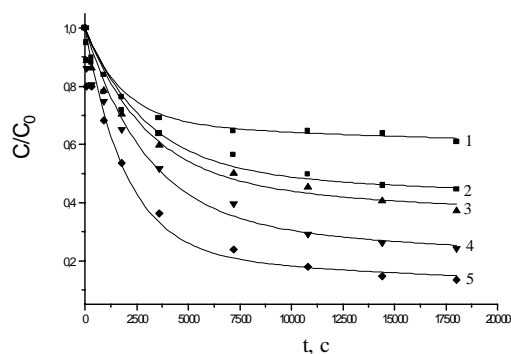


Рис. 2. Кинетические кривые процесса делигнификации сульфатной хвойной целлюлозы при отбелке пероксидом водорода: 1 – 333 К; 2 – 343 К; 3 – 353 К; 4 – 363 К; 5 – 373 К. $C_0=103$ перманганатные единицы.

Значения коэффициентов уравнения (1) представлены в табл. 2, аррениусова зависимость – на рис. 3.

Таблица 2

Параметры кинетического уравнения (1)

$$C/C_0 = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + A_0$$

для процесса делигнификации сульфатной целлюлозы

T, К	A_0	$(k_1 \pm \Delta k_1) \times 10^4 \text{ c}^{-1}$	A_1	$(k_2 \pm \Delta k_2) \times 10^5 \text{ c}^{-1}$	A_2	$(K_{эф} \pm \Delta K_{эф}) \times 10^4 \text{ c}^{-1}$	$\chi^2 \times 10^3$
333	0,56	$7,14 \pm 0,35$	0,30	$5,26 \pm 0,28$	0,13	$2,21 \pm 0,08$	0,15
343	0,40	$6,67 \pm 0,44$	0,42	$5,00 \pm 0,06$	0,18	$2,90 \pm 0,13$	3,85
353	0,32	$6,25 \pm 0,41$	0,49	$5,26 \pm 0,26$	0,20	$3,16 \pm 0,10$	4,31
363	0,19	$5,88 \pm 0,27$	0,58	$5,88 \pm 0,18$	0,23	$3,53 \pm 0,08$	7,00
373	0,05	$5,58 \pm 0,50$	0,71	$5,30 \pm 0,21$	0,24	$4,09 \pm 0,18$	2,91

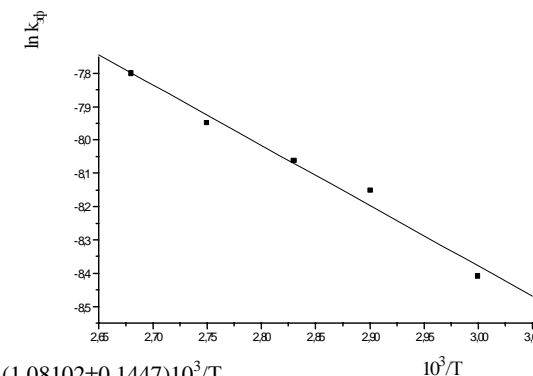


Рис. 3. Аррениусова зависимость.

Уравнение прямой:

$$\ln k_{эф} = (-2,9476 \pm 0,4103) - (1,08102 \pm 0,1447) 10^3 / T$$

$$E_{эф} = R \times b = 8,314 \times (1,08 \pm 0,14) = 8,99 \pm 1,20 \text{ кДж/моль}$$

По мере повышения температуры значения коэффициента A_0 , характеризующего «предельное» содержание лигнина в целлюлозе, уменьшается, значения коэффициента A_1 увеличиваются. Изменения значений коэффициента A_2 несколько сложнее: в интервале температуры 333...373 К его значения находятся в пределах 0,18-0,24, а при минимальной и максимальной температуре составляет 0,13. Можно допустить, что изменения значений коэффициентов A_0 , A_1 , A_2 характеризуют температурные изменения лигноцеллюлозной матрицы. Величина $K_{эф}$, при повышении температуры на 40 К увеличивается всего в 1,8 раза. Эффективная энергия активации $E_{эф} = 9,00 \pm 1,20$ кДж/моль, что соответствует диффузионно-контролируемым процессам.

Однако, эта величина $E_{эф}$ соответствует только начальному моменту времени (когда скорость максимальна), поскольку есть зависящая от температуры часть остаточного лигнина, который не реагирует вообще (A_0). Следовательно, реакционная способность остаточного лигнина не может быть однозначно охарактеризована одной или двумя (для двух компонентов) монохронными константами. Лигнин неоднороден

не только по структуре, но и по реакционной способности в процессах окислительной делигнификации.

Как видно из кривых процесса делигнификации (см. рис. 2), в начале процесс протекает быстро, затем замедляется, и кривая выходит на плато при глубинах превращения, зависящих от температуры. Это можно интерпретировать как кинетическую остановку процесса делигнификации, указывающую на полихронность процесса, которая связана с неоднородностью физических и химических свойств системы в различных областях клетки.

2. Полихронная кинетика процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы

Параметры полихронной кинетики процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы рассчитаны на основе экспериментальных данных полученных для описания кинетики делигнификации целлюлозы гидропероксид-анионами по уравнению первого порядка.

Основные положения этой теории отвечают уравнению (3):

$$n(t, T) = n_0 \int_{\ln K_{\min}}^{\ln K_{\max}} f(\ln K) G(K, t) d \ln K \approx n_0 \int_{\ln K_{\min}}^{\ln K^*} f(\ln K) d \ln K \quad (3)$$

где $n(t, T)$ – количество частиц, которые через время t в основном вступят в реакцию при температуре T ;

$f(\ln K)$ – функция распределения;

$G(K, t)$ – функция, описывающая кинетику процесса в изокинетической зоне, где $K \approx \text{const}$;

E – энергия активации;

K – предэкспоненциальный множитель;

$K(E) = K_0 \exp(-E/RT)$ – константа скорости.

В простейшем случае G имеет вид $G_1 = \exp(-K_1 t)$

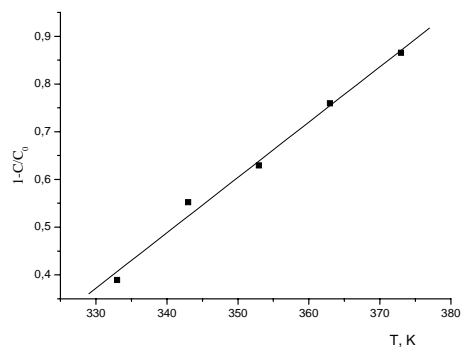


Рис. 4. Зависимость предельной степени превращения (θ_{∞}) от температуры процесса (T).

Вид зависимости (рис.4) « $\theta=(1-C/C_0)-T$ » близок к прямой, что свидетельствует о равномерном (прямоугольном) распределении ансамблей макромолекул лигнина по ($\ln K$).

Если $f(\ln K)$ имеет почти «прямоугольную форму» на интервале $\{\ln K_{\min}, \ln K_{\max}\}$, то при условии «сильной полихронности» (когда $tK_{\min} \ll 1$; $tK_{\max} \gg 1$), а параметр неэквивалентности $S = \ln K_{\max}/K_{\min} > 1$):

$$C(t, T)/C_0 = [\ln K_{\min}/K_{\max}]^{-1} \ln K_{\min} t \quad (3)$$

Большинство экспериментальных точек удовлетворительно спрямляются в координатах « $C/C_0 - \ln t$ ». На рис. 5 приведены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых процесса делигнификации.

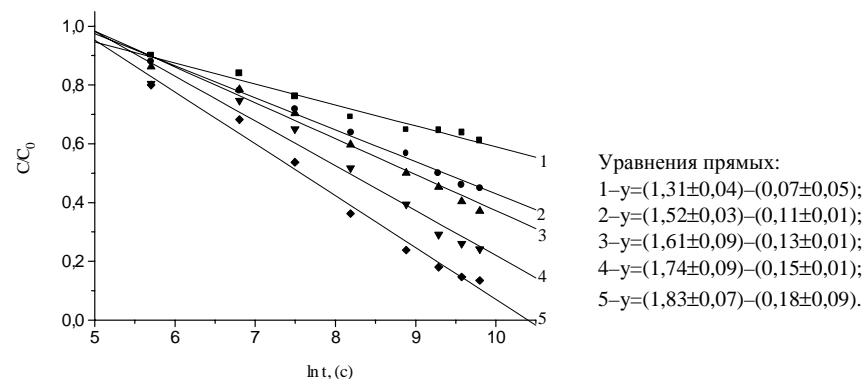


Рис. 5. Анаморфозы кинетических кривых процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы при отбелке пероксидом водорода в координатах уравнения полихронной кинетики: 1 – 333 К; 2 – 343 К; 3 – 353 К; 4 – 363 К; 5 – 373 К.

При горизонтальном рассечении семейства полулогарифмических анаморфоз в координатах « $C/C_0 - \ln t$ », по точкам, соответствующим $C(t, T)/C_0 = \theta$, где θ – содержание лигнина, соответствующее рассматриваемому участку кинетической кривой, получаем температурную зависимость « $\ln \tau_{\theta} - 1/T$ ».

Здесь τ_{θ} является характеристическим временем процесса в данной элементарной группе при данной степени удаления (θ) компонента и определяется как время, при котором кинетическая кривая для температуры T_i пересекается с осью $C/C_0 = \theta$.

Совокупность значений характеристических времен τ_{θ} в аррениусовых координатах « $\ln \tau_{\theta} - 1/T$ » позволяет получить для спектра констант скоростей исследуемого процесса наборы энергий активаций $E(\theta)$ и предэкспоненциальных множителей $K_0(\theta)$ (рис. 6), из которых можно получить обратные функции $\theta(E)$ и $\theta(\ln K_0)$, являющиеся фактически совместными интегральными функциями распределения для спектра кинетических констант изучаемого процесса (табл. 3).

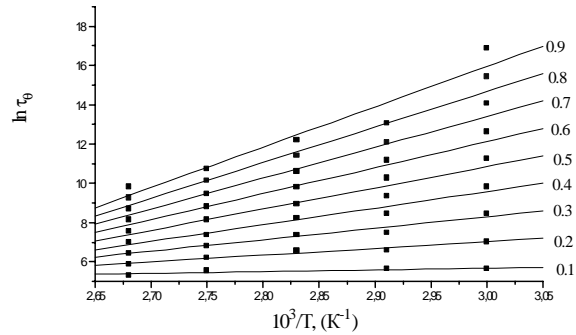


Рис. 6. Аррениусовская зависимость характеристических времен τ_0 для процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода при $\theta = 0,1 \dots 0,9$, соответственно.

Таблица 3

Распределение ансамблей макромолекул остаточного лигнина по энергиям активации и предэкспоненциальным множителям

θ	$\ln \tau = a + b E_{эф}$	$\pm a$	$\pm b$	$E_{эф}^1$, кДж/моль	$\ln K_{эф}^0 (c^{-1})$	R^*
0,1	$\ln \tau = 2,8 + 0,9 E_{эф}$	1,8	0,6	$8,2 \pm 5,1$	$-2,8 \pm 1,8$	0,836
0,2	$\ln \tau = -3,3 + 3,5 E_{эф}$	1,3	0,5	$28,7 \pm 3,7$	$3,3 \pm 1,3$	0,974
0,3	$\ln \tau = -9,3 + 5,9 E_{эф}$	2,1	0,7	$48,8 \pm 9,8$	$9,3 \pm 2,1$	0,978
0,4	$\ln \tau = -15,8 + 8,5 E_{эф}$	3,2	1,1	$70,3 \pm 9,3$	$15,8 \pm 3,2$	0,975
0,5	$\ln \tau = -21,6 + 10,8 E_{эф}$	4,4	1,6	$89,8 \pm 12,9$	$21,6 \pm 4,4$	0,970
0,6	$\ln \tau = -27,6 + 13,2 E_{эф}$	5,7	2,0	$110,1 \pm 16,7$	$27,6 \pm 5,7$	0,964
0,7	$\ln \tau = -33,7 + 15,7 E_{эф}$	7,1	2,5	$130,6 \pm 20,7$	$33,7 \pm 7,1$	0,963
0,8	$\ln \tau = -39,8 + 18,2 E_{эф}$	8,3	2,9	$154,6 \pm 24,4$	$39,8 \pm 8,3$	0,961
0,9	$\ln \tau = -45,8 + 20,6 E_{эф}$	9,7	3,4	$171,2 \pm 28,4$	$45,8 \pm 9,7$	0,960

R^* - коэффициент корреляции.

В табл. 4 приведены значения констант скоростей K_{max} , K_{min} , параметров кинетической неэквивалентности S , распределения макромолекул по эффективным энергиям активации для температур 333-373 К. Как видно из таблицы, повышение температуры обработки от 333 до 373 К приводит к углублению процесса окислительной делигнификации за счет уменьшения его полихронности, что видно из уменьшения значения S от 10,3 до 3,9. Это соответствует распределению молекул лигнина по энергии активации от 28,4 до 12,3 кДж/моль.

Полученные спектры эффективных энергий активаций ($E_{эф}$) и предэкспоненциальных множителей ($\ln K_{эф}^0$) процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы при отбелке стабилизированным пероксидом водорода распределяются в широкой области значений, которые отражают совокупность химических и физических факторов, играющих роль в процессе делигнификации, и характеризуют неоднородность свойств лигноцеллюлозной матрицы.

Таблица 4

Расчетные кинетические параметры процесса окислительной деструкции остаточного лигнина хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода

T, К	$K_{max} \times 10^3, c^{-1}$	$K_{min} \times 10^7, c^{-1}$	$S \pm \Delta S$	$\Delta E \pm \Delta(\Delta E),$ кДж/моль
333	3,1	1,1	$10,3 \pm 1,5$	$28,4 \pm 4,1$
343	3,4	6,6	$8,6 \pm 0,3$	$24,4 \pm 0,9$
353	3,7	36,0	$6,9 \pm 0,4$	$20,4 \pm 0,4$
63	4,0	180,0	$5,4 \pm 0,7$	$16,3 \pm 2,1$
373	4,3	820,0	$3,9 \pm 0,3$	$12,3 \pm 0,8$

Процесс делигнификации обычно лимитируется диффузионным выходом продуктов реакции из лигноцеллюлозной матрицы. При этом сильно завышенные значения $E_{эф}$ и $K_{эф}^0$ с линейной компенсационной зависимостью « $\ln K_{эф}^0 - E_{эф}$ » (рис. 7) появляются, благодаря так называемому компенсационному эффекту в полимерах при температурах близких к температурам размягчения матрицы, в том числе при переходе лигноцеллюлозной матрицы в вязко-эластичное состояние, когда «истинные» значения энергий активации (E), определяющие потенциальные барьеры диффузии, начинают уменьшаться с ростом температуры ($\partial E(T)/\partial T < 0$). При этом E и K_0 определяются согласно обобщенному уравнению Аррениуса – Воеводского:

$$E_{эф} = E - T(dE/dT); \lg K_{эф}^0 = \lg K_0 - (1/R)(dE/dT) \quad (4)$$

Таким образом, дано кинетическое описание процесса в широком временном (60-18000 с) и температурном (60-100 °С) интервалах при окислительной делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы при отбелке стабилизированным пероксидом водорода. Кинетические экспериментальные данные и подходы полихронной кинетики позволяют описать и прогнозировать процессы делигнификации в микронеоднородной лигноцеллюлозной матрице.

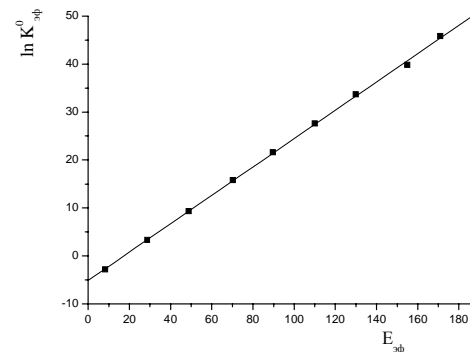


Рис. 7. Компенсационная зависимость

3. Активация остаточного лигнина сульфатной целлюлозы

В следующем разделе рассмотрено влияние различных активирующих обработок на кинетику делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы (известные работы выполнены с лиственной целлюлозой).

Кинетическими методами проведено сравнение обработок целлюлозы по схемам:

1. $[H_3O^+] - [HOO^-]$;
2. $[OH^+] - [HOO^-]$;
3. $[ClO_2] - [HOO^-]$.

Условия эксперимента.

I серия: обработку хвойной небеленой сульфатной целлюлозы на I ступени (ее концентрация 10%) проводили в сернокислой среде (рН 2,6) в течении 3 ч при температуре 373 К. Делигнификацию гидропероксид-анионами на II ступени проводили путем обработки образца стабилизированным пероксидом водорода в течении 2 ч при температуре 343-373 К. Расходы реагентов составляли: H_2O_2 – 3% от массы абсолютно сухой целлюлозы, NaOH – 1%; $Na_2SiO_3 \times 9H_2O$ – 5%.

II серия: обработку хвойной небеленой сульфатной целлюлозы проводили в сернокислой среде (рН 2,6) с добавкой окислителя-электрофила в количестве 1% (протонированная молекула пероксида водорода: $H_2O_2 \xrightarrow{+H^+} [H_3O_2]^+$) в течение 3 ч при температуре 373 К. Условия делигнификации гидропероксид-анионами такие же как и для первой серии.

III серия: обработку хвойной сульфатной целлюлозы на I ступени проводили диоксидом хлора с концентрацией 1% от массы абсолютно сухой целлюлозы в течении 1 ч при температуре 343 К. Условия делигнификации гидропероксид-анионами (II ступень) такие же как и для первой серии.

Как видно из рис. 8 доля лигнина, удаляемого на стадии окислительной (HOO^-) делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы, в результате активирующих обработок возрастает (а относительное содержание лигнина в целлюлозе снижается).

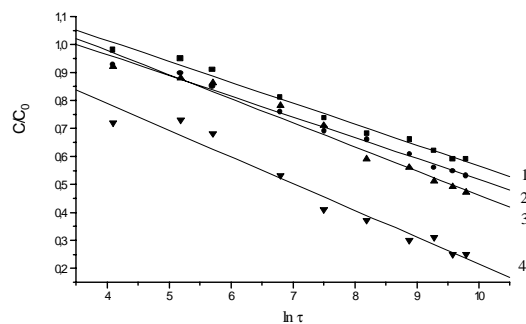


Рис. 8. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода с различной предварительной активацией.

Обозначения: 1 – HOO^- ; 2 – $H_3O^+ - HOO^-$; 3 – $OH^+ - HOO^-$; 4 – $ClO_2 - HOO^-$.

При этом предварительное воздействие слабым раствором серной кислоты по схеме 1 углубляет процесс на 10%, по схеме 2 – на 20%, обработка диоксидом хлора с расходом 1% (от целлюлозы) углубляет процесс делигнификации HOO^- на 58%.

Кинетические кривые процесса окислительной делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы после различных предварительных активирующих обработок были обработаны по методу полихронной кинетики. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Расчетные кинетические параметры процесса окислительной деструкции остаточного лигнина хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода с предварительной активацией различного вида

Вид активации	$K_{max}, \times 10^3$ c^{-1}	$K_{min}, \times 10^7$ c^{-1}	$S \pm \Delta S$	$E \pm \Delta E$, кДж/моль
-	4,1	0,1	$12,8 \pm 0,6$	$41,4 \pm 2,0$
H_2SO_4	6,9	3,3	$9,9 \pm 0,6$	$30,7 \pm 0,1$
$H_2SO_4 + H_2O_2$	6,2	8,5	$8,9 \pm 0,7$	$27,6 \pm 2,1$
ClO_2	41,0	412,0	$6,9 \pm 0,1$	$21,4 \pm 2,3$

Как видно, предварительная активация как H_2SO_4 , так и ClO_2 приводит к незначительному изменению K_{max} – максимальной константы скорости процесса окислительной деструкции лигнина. Значения K_{max} находятся в пределах $(4,1-41,0) \times 10^3 c^{-1}$. Эффект активации заключается в более глубоком протекании процесса в основном за счет уменьшения полихронности процесса (S уменьшается от 12,8 до 6,9). При этом предварительная кислотная обработка при рН=2.6 приводит к незначительному уменьшению параметра кинетической неэквивалентности S . Воздействие на остаточный лигнин диоксидом хлора вызывает существенное уменьшение полихронности процесса делигнификации HOO^- и увеличение начальной скорости растворения лигнина – максимальная константа возрастает на порядок. Активация диоксидом хлора позволяет в 4 раза снизить остаточное содержание лигнина в целлюлозе после ступени обработки пероксидом водорода при минимальной деструкции целлюлозы. Это ускорение можно объяснить (на основе известных литературных данных) значительной деструкцией остаточного лигнина и увеличением в нем содержания структур с сопряженными и несопряженными карбонильными группами в результате реакции с ClO_2 .

Обработка хвойной целлюлозы по схеме $ClO_2 - HOO^-$ на стадии исследования кинетических закономерностей процесса делигнификации одновременно выявила весьма существенное повышение белизны хвойной сульфатной целлюлозы за 2 стадии обработки – до 86%, что значительно, на 17% белизны выше, чем при использовании на первой стадии пероксида водорода в кислой среде. В любом окислительном процессе, в т.ч. при отбелке целлюлозы, существует кооперация между воздействием электрофильных и нуклеофильных частиц на

остаточный лигнин. Поскольку, согласно концепции о комплементарности стадий отбелки такая кооперация может существовать и между ступенями обработок электрофильными и нуклеофильными реагентами, то можно было ожидать, что существуют оптимальные соотношения между эквивалентными расходами окислительных реагентов по ступеням обработок (например $\text{ClO}_2 - \text{HOO}^\cdot$). Поэтому далее мы провели детальное изучение и разработку самой короткой схемы отбелки хвойной сульфатной целлюлозы, включающей всего две стадии обработки – диоксидом хлора и пероксидом водорода.

4. Отбелка хвойной сульфатной целлюлозы по схеме $\text{ClO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$

В данном разделе было показано:

1. Оптимальная форма реагента на стадии обработки пероксидом водорода – это гидропероксид-анион HOO^\cdot .

2. Установлены оптимальные соотношения расходов реагентов (по окислительным эквивалентам и по массе в собственных единицах), необходимые для получения максимальной белизны целлюлозы.

3. Установлено влияние соотношения расходов реагентов на деструкцию целлюлозы при отбелке.

Вначале были изучены две схемы отбелки целлюлозы, по реагентам (химикатам) обе можно отобразить как $\text{ClO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$, а по действующим частицам $\text{ClO}_2\text{-HO}_2^\cdot$ и $\text{ClO}_2\text{-(H}_2\text{O}_2\rightarrow\text{O}_2)$. Первая схема реализуется технически добавкой силиката натрия на второй стадии обработки, а вторая схема подразумевает радикальный путь разложения пероксида водорода (в т.ч. до синглетного кислорода и кислорода) в отсутствие стабилизатора. При обработке небеленой целлюлозы преимущество имела первая схема. Результаты исследования показали, что применение стабилизированного раствора пероксида водорода на второй ступени, т.е. первая схема $\text{ClO}_2\text{-HO}_2^\cdot$ позволяет получить менее деструктированную (СП на 100-150 ед. больше) и значительно (на 7-8%) более белую целлюлозу (табл. 6).

Условия первой ступени обработки при этом были следующими: расход диоксида хлора 2,0% от массы абсолютно сухой целлюлозы, концентрация суспензии целлюлозы 10%, продолжительность 120 мин, температура 60°C.

Условия второй ступени: расход пероксида водорода 2,1% от массы абсолютно сухой целлюлозы, гидроксида натрия 1,3%, силиката натрия – 5%, H_2O – концентрация суспензии хвойной целлюлозы 20% (лиственной – 15%), продолжительность 120 мин, температура 100°C. Во втором варианте обработки кроме пероксида водорода с тем же расходом использовали гидроксид натрия (4% от целлюлозы), силикат натрия не добавляли.

Как видно из табл. 6 максимальная белизна достигает 85% для лиственной и почти 86% – для хвойной целлюлозы (хвойную обрабатывали здесь при большей концентрации массы – см. условия выше).

Таблица 6

Результаты отбелки сульфатной целлюлозы по схемам $\text{ClO}_2\text{-HO}_2^\cdot$ и $\text{ClO}_2\text{-(H}_2\text{O}_2\rightarrow\text{O}_2)$

№ п/п	Первая ступень, расход ClO_2	Вторая ступень, расходы реагентов*			Показатели целлюлозы			
		Расход H_2O_2	Расход NaOH	Расход $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$	Белизна, %	СП	Жесткость, перм. единицы	Выход, %
1	Исходная хвойная 26 ед. Каппа				28,0	1260	103	-
2	2,0	2,1	1,2	5,0	85,9	960	2,6	95,3
3	2,0	2,1	4,0	-	77,5	850	4,0	94,0
4	Исходная лиственная 16 ед. Каппа				33,0	1170	75	-
5	1,6	2,0	1,2	5,0	85,0	950	2,2	98,1
6	1,6	2,0	4,0	-	78,1	870	2,4	96,5

*) Суммарный расход окислителей в эквивалентах активного хлора составил 9,7% при обработке хвойной целлюлозы (№№ 1-3) и 6,6% - лиственной (№№ 4-6).

Расход диоксида хлора на первую делигнифицирующую ступень обработки сульфатной целлюлозы (как хвойной так и лиственной) лучше оценить в удельных расходах, например, на одну единицу Каппа. Это (в первом приближении) позволит оценивать расходы реагентов на обработку целлюлозы различной жесткости.

Оптимальное соотношение реагентов (диоксид хлора – пероксид водорода) по ступеням обработки устанавливали при неизменном суммарном расходе окислителей по активному хлору, равному 9,7% для хвойной целлюлозы (табл. 7).

Таблица 7

Результаты отбелки хвойной сульфатной целлюлозы (103 перм. ед, 26 ед Каппа) по схеме $\text{ClO}_2\text{-HO}_2^\cdot$

Первая ступень - ClO_2			Вторая ступень - H_2O_2		Показатели целлюлозы			
Удельный расход % ClO_2 / ед. Каппа	расход ClO_2 , %	Расход в экв. акт. хлора, %	Расход H_2O_2 , %	Расход в экв. акт. хлора, %	Белизна, %	СП	Жесткость, перм. единицы	Выход, %
0,067	1,75	4,60	2,44	5,09	83,2	890	4,3	95,0
0,077	2,00	5,26	2,13	4,45	85,9	960	2,6	95,3
0,096	2,50	6,58	1,50	3,13	84,0	1000	2,3	95,3
0,106	2,75	7,23	1,18	2,46	83,8	1040	2,3	95,3
0,120	3,12	8,21	0,72	1,50	81,4	1110	2,2	95,7

Примечание: отбелка при постоянном суммарном расходе окислителей 9,7% активного хлора от массы абсолютно сухой целлюлозы

Показатель белизны целлюлозы имеет максимум при эквивалентной доле диоксида хлора около 55% от общего расхода окислителей. Максимальная белизна составляет 85,9%. Повышение доли диоксида хлора способствует повышению степени полимеризации целлюлозы, которое весьма заметно (890-1110), и незначительному увеличению выхода беленой целлюлозы 95,0-95,7%. На жесткости целлюлозы влияние расхода сказывается мало (4,3-2,2 перм. единицы), поскольку лигнина в целлюлозе практически не остается.

На рис. 9 приведена зависимость белизны целлюлозы от доли диоксида хлора в общем расходе активного хлора (для второго образца хвойной сульфатной целлюлозы, жесткость та же, максимальная белизна 86,2%), на рис. 10 показано влияние доли диоксида хлора на степень полимеризации целлюлозы.

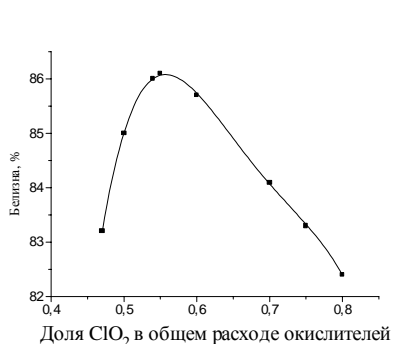


Рис. 9. Влияние эквивалентной доли диоксида хлора в общем расходе реагентов на белизну хвойной сульфатной целлюлозы

С повышением доли ClO₂ в суммарном расходе реагентов на отбелку степень полимеризации целлюлозы увеличивается прямо пропорционально. Аналогичным образом зависят от доли расхода диоксида хлора белизна и СП и сульфатной целлюлозы из лиственных пород.

На основе проведенных исследований разработан новый способ отбелки сульфатной целлюлозы. Способ защищен патентом РФ № 2075566.

Выводы

1. Изучена кинетика процесса окислительной делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы гидропероксид-анионами в температурном интервале 343-373 К. Установлено, что процесс носит полихронный характер, имеет кинетическую остановку, макромолекулы остаточного лигнина кинетически неоднородны, они характеризуются спектром значений энергий активации и спектром значений констант скоростей в пределах: $K=10^{17} \exp(-171 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ с}^{-1}$ до $K=10^2 \exp(-8 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ с}^{-1}$. Показано, что между $\ln K_{\text{эф}}^0$ и эффективной энергией активации наблюдается компенсационная зависимость.

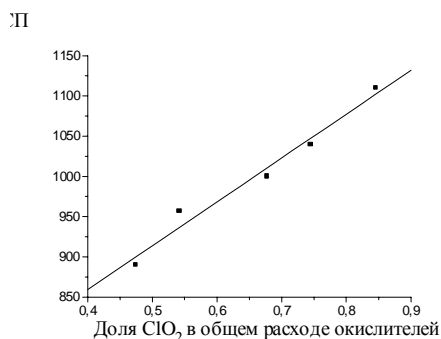


Рис. 10. Зависимость СП хвойной беленой целлюлозы от доли ClO₂

2. Кинетическая неэквивалентность активных центров, оцениваемая по параметру неэквивалентности $S=4+10$ и величине $E_{\text{эф}}$ для всех ансамблей макромолекул лигнина, с увеличением температуры уменьшается, что свидетельствует о температурной перестройке («размораживании») полимерной лигноцеллюлозной матрицы, сопровождающейся увеличением максимальной степени превращения, отвечающей стадии кинетической остановки процесса делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы.
3. Установлено, что процесс делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы под действием гидропероксид-анионов протекает глубже и избирательнее, чем под действием радикалов – интермедиатов разложения пероксида водорода (в отсутствие стабилизатора).
4. Показано, что кинетическая модель первого порядка позволяет оценить только начальную стадию процесса, имеющую диффузионный характер лимитирующей стадии с эффективной энергией активации около 9 кДж/моль.
5. Проведено сравнение формально-кинетических параметров процессов делигнификации сульфатной целлюлозы гидропероксид-анионами в схемах обработок: $[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{HOO}^\cdot], [\text{OH}^+] - [\text{HOO}^\cdot], [\text{ClO}_2] - [\text{HOO}^\cdot]$. Выявлено существенное снижение полихронности ($S=13+7$) процесса делигнификации, повышение степени превращения лигнина в 2,4 раза и увеличение начальной скорости растворения лигнина – максимальная константа K_{max} возрастает на порядок.
6. Установлено существование максимума на кривой зависимости белизны хвойной и лиственной сульфатной целлюлозы от доли диоксида хлора в общем расходе реагентов. Для достижения максимума белизны доля ClO₂ должна составлять около 0,55 – 0,60 (по окислительным эквивалентам).
7. Разработан способ отбелки сульфатной целлюлозы в две стадии с применением диоксида хлора и пероксида водорода. Показано, что оптимальная форма реагента на стадии обработки пероксидом водорода – это гидропероксид-анионы HOO[•]. Они обеспечивают сульфатной целлюлозе на 7-8% большую белизну, чем интермедиаты свободно-радикального разложения пероксида водорода. Для лиственной целлюлозы достигается степень белизны 84%, для хвойной целлюлозы – 86%, СП≈1000. Способ отбелки сульфатной целлюлозы защищен патентом РФ № 2075566.

Основные материалы диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Т.П. Щербакова, В.А. Демин. Кинетическое поведение остаточного лигнина сульфатной хвойной целлюлозы в процессах отбелки пероксидом водорода // Химия высокомолекулярных соединений, лесохимия и органический синтез. – Сыктывкар, 2002. – С. 121-128. (Труды Коми научного центра УрО Российской АН, № 167).
2. Т.П. Щербакова, В.А. Демин. Исследование реакционной способности лигнина хвойной сульфатной целлюлозы // Тез. докл. XXI всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – Московская обл., 2003.
3. Т.П. Щербакова, В.А. Демин. Отбелка хвойной сульфатной целлюлозы H₂O₂ // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77. – № 10. – С. 1735-1738.

4. Т.П. Щербакова, В.А. Демин, А.И. Михайлов. Полихронная кинетика окислительной делигнификации хвойной сульфатной целлюлозы пероксидом водорода // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77. - № 10. – С. 1739-1742.
5. В.А. Демин, Е.В. Герман, Т.П. Щербакова. Активация остаточного лигнина сульфатной целлюлозы в кислой среде // Тез. докл. 2-го всероссийского совещания: Лесохимия и органический синтез. – Сыктывкар, 1996. – С. 122.
6. А.Г. Донцов, В.А. Демин, Е.В. Герман, Т.П. Щербакова, Е.А. Фельде. Делигнификация небеленой сульфатной целлюлозы под действием окислителей // Лесохимия и органический синтез. – Сыктывкар, 1996. – С. 71-74. (Труды Коми научного центра УрО Российской АН, № 144).
7. В.А. Демин, Е.В. Герман, Э.И. Федорова, Л.А. Никулина, Н.Ф. Пестова, Т.П. Щербакова. Способ отбеливания сульфатной целлюлозы // Патент РФ № 2075566 опуб. БИ № 8, 1997 г.
8. Э.И. Федорова, Л.А. Никулина, В.А. Демин, Н.Ф. Пестова, Т.П. Щербакова. Отбеливание сульфатной целлюлозы без молекулярного хлора // Препринт серии "Научные рекомендации – народному хозяйству". – Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 1995. – 12 с.
9. Т.П. Щербакова, В.А. Демин, С.А. Симакова. Кинетика делигнификации сульфатной целлюлозы пероксидом водорода // Проблемы химии древесины и лесохимии. – Сыктывкар, 1997. – С. 68-72. (Труды Коми НЦ УрО РАН №156).
10. Т.П. Щербакова, В.А. Демин, М.В. Сазонов. Взаимосвязь белизны лиственной сульфатной целлюлозы и содержания в ней лигнина при отбеливании пероксидом водорода // Проблемы химии древесины и лесохимии. – Сыктывкар, 1997. – С. 73-77. (Труды Коми НЦ УрО РАН №156).
11. V.A. Demin, E.V. German (Udoratina), T.P. Scherbakova. Acid-Catalytic and Acid-Electrophilic Activation of Lignin before the Delignification by Hydrogen Peroxide // ELWP'98 (Portugal), Материалы конференции. С. 137-140.
12. Т.П. Щербакова, В.А. Демин. Исследование процесса поглощения перманганата небеленой сульфатной целлюлозой // Лесохимия и органический синтез. – Сыктывкар, 1996. – С. 236. (Тез. докл. 3-го всероссийского совещания).
13. Т.П. Щербакова, С.П. Кузнецов, В.А. Демин. Полихронная кинетика делигнификации сульфатной целлюлозы пероксидом водорода // Рынок и пути развития лесного комплекса. – Сыктывкар, 1996. – С. 156. (Тез. докл. научно-практической конференции)
14. В.А. Демин, Т.П. Щербакова. Избирательность окислительной деструкции лигнина сульфатной целлюлозы пероксидом водорода // Лесохимия и органический синтез. – Сыктывкар, 1996. – С.132. (Тез. докл. 2-го всероссийского совещания).

Сонскатель

Щербакова Щербакова Т.П.

Лицензия № 0047 от 10.01.1999

Заказ № 7

Тираж 100 экз.

Издательство Коми научного центра УрО РАН
167982, ГСП, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.