

УДК 676.1.022

Э. И. ГЕРМЕР, Р. А. ГОРЕНКОВ

АО «Всероссийский научно-исследовательский институт бумаги»



Гермер Эмиль Исакович родился в 1937 г., окончил в 1962 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Всероссийского научно-исследовательского института бумаги. Имеет свыше 140 научных трудов по химии и технологии варки целлюлозы, в настоящее время занимается технологией, химией и катализом новых способов делигнификации древесины.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ 1, 10-ФЕНАНТРОЛИНА.

5. РОЛЬ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ДРЕВЕСИНЕ, В РЕАЛИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ 1, 10-ФЕНАНТРОЛИНА

Установлено, что ускоряющее действие 1, 10-фенантролина при кислородно-щелочной делигнификации древесины связано с наличием в ней металлов переменной валентности.

It has been stated that an accelerating action of 1, 10-phenanthroline at oxygen-alkali delignification of wood is bound up with the presence in it of metals with variable valence.

Каталитическое действие 1, 10-фенантролина (далее фенантролина) при кислородно-щелочной (КЩ) делигнификации древесины объясняется активацией структур протолигнина, связанных с металлами переменной валентности (МПВ), и кислорода в составе сложного комплекса общего вида $\text{Lign} - \text{M}^{n+} \dots \text{Phen} \dots \text{O}_2$ (где Lign — структура макромолекулы лигнина; M — металл переменной валентности; Phen — 1, 10-фенантролин) [1, 9]. Однако прямые экспериментальные доказательства такого механизма действия фенантролина пока отсутствуют.

Доказательством вышеупомянутого каталитического действия фенантролина могло бы явиться нивелирование его влияния на КЩ делигнификацию при удалении из древесины перед варкой МПВ.

Однако реализация такого простого, на первый взгляд, эксперимента достаточно сложна. Это связано с тем, что определенная часть МПВ исключительно трудно удаляется из древесины (и даже из целлюлозы). Полностью освободиться от них вообще практически невозможно. Например, после непрерывной обработки сульфитной целлюло-

зы в потоке 0,1 н. раствора HCl в течение 14 сут. оставалось железа, меди, марганца соответственно 11...18; 0,2...0,9; 0,2 мг на 1 кг целлюлозы [10]. Причем, содержание меди в этом случае находится в том же диапазоне, что и ее содержание в необработанной древесине. По данным [5, с. 177] оно составляет 0,1...1,0 мг/кг (максимальное из известных значений — около 2,5 мг/кг [2]).

Полностью удалить многие МПВ из древесины или целлюлозы не удается даже при использовании растворов сильных комплексообразователей (трилон Б, диэтилдитиокарбаматы щелочных металлов и др.) или чередовании обработок комплексообразующими соединениями и кислотами, а также при сильном измельчении (например, древесины до тонкой муки).

Трудно однозначно сказать чем это объясняется: образованием ли в процессе биогенеза особо прочных связей между некоторой частью МПВ и отдельными структурами лигнина и полисахаридов или малодоступностью определенной части компонентов древесной ткани? Мы склоняемся больше к первому из этих предположений.

Наши предварительные опыты по удалению МПВ из древесных опилок не привели к заметному снижению каталитического действия фенантролина. Мы объясняем это недостаточной эффективностью предобработки опилок, так как упомянутый выше принципиальный механизм его действия представляется нам наиболее вероятным, если основываться на известных механизмах каталитического действия комплексов фенантролина при оксигенировании широкого ряда органических соединений [4, 7].

Поэтому исследование повторили, во-первых, существенно усилив обработку для более полного удаления МПВ и, во-вторых, используя для нее (и для последующей КЩ делигнификации) не только обычные древесные опилки, но и эти же опилки, подвергнутые незначительной щелочной предобработке (см. методическую часть). При этом содержание лигнина в таких опилках стало выше примерно на 10 % отн., поскольку в процессе предобработки, как этого и следовало ожидать, преимущественно удалялись легкогидролизуемые гемицеллюлозы и экстрактивные вещества, а не лигнин. Цель предварительной обработки — увеличить проницаемость древесной ткани для реагентов, используемых при удалении из нее металлов.

Кроме того, опилки, прошедшие щелочную предобработку, после отмывки щелочного раствора не высушивали, а подвергали во влажном состоянии удалению металлов. Это исключало слипание внутренних пор, что дополнительно увеличивало проницаемость древесной ткани.

Удаление металлов из опилок, не прошедших щелочную предобработку, осуществляли по схеме «трилон Б — HCl — трилон Б» с длительной обработкой растворами указанных веществ и тщательной диффузионной промывкой между ступенями. При удалении металлов из опилок, прошедших щелочную предобработку, первая ступень исключалась (см. методическую часть).

Далее и те и другие опилки подвергали КЩ варке: каждый вид делигнифицируемого материала варили одинаковое время в совершенно идентичных условиях с добавкой фенантролина и без нее (контрольная варка). О наличии или отсутствии действия фенантролина судили по величине ΔK , являющейся разностью между числами Каппа целлюлозы, полученной в результате КЩ варки одних и тех же опилок без добавки и с добавкой фенантролина. Чем меньше ΔK , тем ниже каталитическое действие фенантролина.

В таблице приведены результаты упомянутых выше варок. Они показывают, что эффективность действия фенантролина при варке осиновых опилок после удаления из них металлов снизилась на 37 %

Результаты кислородно-щелочных варок с добавкой (знаменатель) и без добавки (числитель) 1, 10-фенантролина

Но- мер вар- ки	Опилки	Продол- житель- ность варки при тем- пературе 150 °С, мин	Выход целлюло- зы. % от массы абс. су- хой дре- весины	Число Каппа	ΔK
1, 2	Осиновые	115	$\frac{65,8}{61,3}$	$\frac{45,8}{18,4}$	27
3, 4	То же после удаления металлов	115	$\frac{62,2}{59,8}$	$\frac{46,2}{28,7}$	17
5, 6	То же преобработанные* после удаления металлов	90	$\frac{63,1}{62,0}$	$\frac{38,7}{37,5}$	1
7, 8	Еловые	90	$\frac{64,7}{64,5}$	$\frac{89,4}{79,8}$	10
9, 10	То же преобработанные* после удаления металлов	160	$\frac{\dots}{62,9}$	$\frac{47,5}{43,3}$	4

* Перед удалением металлов из опилок их подвергали неглубокой щелочной обработке для повышения проницаемости древесной ткани.

(сравнить ΔK у варок 1, 2 и 3, 4), а при наличии преобработки, позволяющей ожидать более полное удаление металлов, фенантролин вообще не оказал ускоряющего действия на их КЩ делигнификацию — число Каппа целлюлозы в варках с добавкой фенантролина и без нее фактически одинаковое (варки 5 и 6).

Для исходных еловых опилок величина ΔK относительно невелика — всего 10 (варки 7, 8). Поскольку сравниваемые варки были прекращены до достижения достаточно глубокой степени делигнификации, то, естественно, что чем меньше удалено лигнина в процессе варки, тем меньше проявляется эффективность действия фенантролина. (Максимальное значение $\Delta K = 25 \dots 30$ достигается при степени делигнификации древесного остатка в катализированной варке около 90 % [8], что в случае варки древесины ели это соответствует 25...30 ед. Каппа при степени провара древесного остатка в соответствующей контрольной варке 50...60 ед. Каппа.) Поэтому, чтобы получить древесные остатки меньшей жесткости, КЩ варки преобработанных опилок, из которых удалены металлы, проводили более продолжительное время (варки 9, 10). Необходимо отметить, что при варке аналогично обработанных осиновых опилок (варки 5, 6) каталитическое действие фенантролина практически полностью отсутствовало. Полученное в данном случае $\Delta K = 4$ также находится почти на пределе того значения, которое можно интерпретировать как значимую величину, а не просто как допустимую разницу в параллельных варках.

Для того, чтобы сделать окончательный вывод, необходимо убедиться, что в процессе обработки, удаляющей из опилок МПВ, с лигнином не произошли какие-либо значительные инактивационные изменения, которые могли бы быть причиной отмеченной выше нивелировки действия фенантролина при КЩ варке.

Из данных таблицы видно, что такие изменения отсутствуют — число Каппа целлюлозы от некатализированной варки исходных осиновых опилок и тех же опилок, из которых удалены металлы, фактически одинаково при равной продолжительности делигнификации (варки 1 и

3). Это говорит о том, что даже продолжительная кислотная обработка при комнатной температуре не приводит к инактивации лигнина в древесине, что согласуется с положениями работы [6, с. 271].

Некоторое снижение выхода целлюлозы от варок опилок, из которых удалены металлы (сравнить варки 1 и 3, 2 и 4), вполне естественно и является следствием упомянутого выше процесса кислотности.

Нет также никаких оснований допускать какое-либо заметное воздействие на лигнин и трилона Б — второго компонента, использованного для удаления металлов из опилок (если не учитывать его роль в удалении из древесины МПВ, способных оказывать даже в следовых количествах ощутимое влияние на окисление фенольных соединений и, следовательно, лигнина [3, с. 8]).

Что касается щелочной предобработки опилок, то она, несколько стабилизируя полисахаридную часть древесины, лишь способствовала (как и следовало ожидать) ускорению последующей КЩ делигнификации. Это свидетельствует об отсутствии инактивации лигнина и в данном случае.

Таким образом, выполненные эксперименты однозначно показали, что ускоряющее действие фенантролина на КЩ делигнификацию древесины связано с наличием в ней именно металлов, вероятнее всего металлов переменной валентности, большинство из которых образует с фенантролином (в отличие от кальция, магния и подобных им) весьма стабильные комплексы, способные катализировать окисление многих органических соединений, в том числе и ароматических.

Методическая часть

Щелочная предобработка опилок (размер приблизительно 2 мм) проводилась в стальном автоклаве раствором NaOH (концентрация 26 г/л) при гидромодуле 6. Время подъема температуры от комнатной до 150 °С (осина) и 160 °С (ель) соответственно за 37 и 43 мин. После предобработки осиновые опилки имели число Каппа 129 (примерно 23 % лигнина), а еловые — 163 (примерно 30 % лигнина).

Удаление металлов из исходных опилок проводили в три ступени; из опилок, подвергнутых щелочной предобработке — в две, начиная со второй. 1-я ступень — обработка раствором трилона Б (концентрация 10 г/л) при гидромодуле 50 в течение 48 ч с последующей трехкратной диффузионной промывкой бидистиллятом после обычной промывки на воронке Бюхнера; 2-я ступень — обработка 0,5 н. HCl, гидромодуль 50, продолжительность 244 ч с последующей трехкратной диффузионной промывкой бидистиллятом в течение 48 ч; 3-я ступень — аналогична 1-й ступени, но ее продолжительность 335 ч с последующей трехкратной диффузионной промывкой бидистиллятом в течение 240 ч.

Кислородно-щелочные варки проводили парами в двух стальных автоклавах вместимостью 130 мл каждый, помещенных в глицериновую баню, установленную на площадку с возвратно-поступательным движением в горизонтальной плоскости (76 двойных перемещений в 1 мин). Условия варки: 2 г абс. сухих опилок; концентрация NaOH (квалификация о.с.ч.) 7,5 г/л; гидромодуль 30; температура бани 150 °С. Кислород закачивали однократно перед варкой до давления 2,94 МПа. 1, 10-фенантролин (фирма «Хемапол», ЧССР) добавляли в количестве 0,5 % от массы абс. сухой древесины в расчете на основное вещество ($C_{12}H_8N_2$) в виде $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ (ч. д. а.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Гермер Э. И. Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью о-фенантролина. 4. Влияние pH варочного про-