

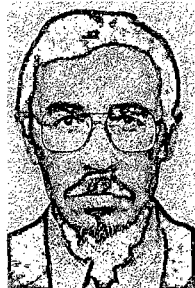
УДК: 630.813

*Т.Л. ЛУКАНИНА, Н. К. УДОВЕНКО, А.В. БУРОВ*С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

Луканина Татьяна Львовна родилась в 1959 г., окончила в 1981 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и общей химии С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 30 научных трудов в области органосольвентной делигнификации древесины.



Удовенко Нина Константиновна родилась в 1956 г., окончила в 1980 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, младший научный сотрудник кафедры комплексной химической переработки древесины С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 10 научных трудов в области органосольвентной делигнификации древесины.



Буров Анатолий Владимирович родился в 1948 г., окончил в 1971 г. Ленинградский технологический институт, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой комплексной химической переработки древесины С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 100 научных трудов в области органосольвентной делигнификации древесины.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕТАЛЛОВ НА ДЕЛИГНИФИКАЦИЮ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ ПРИ ВАРКЕ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Показано, что добавление металлов в варочную среду влияет на органосольвентную делигнификацию древесины ели. Предполагается, что это влияние связано с образованием гальванического элемента, в котором в качестве электродов служат добавленный металл и стенка автоклава.

It has been demonstrated that addition of metals in the cooking agent influences on the organosolvent delignification of spruce wood. It is presumed that this influence is connected with formation of galvanic element, where the added metal and digester walls serve as electrodes.

Реакции деструкции лигнина при органосольвентной делигнификации могут протекать как по ионному, так и по свободнорадикальному механизмам. Роль свободнорадикальных реакций при этом усиливается с повышением температуры и увеличением содержания органического растворителя в смеси вода-органический растворитель, используемой для делигнификации [4]. Образующиеся в ходе деструкции лигнина промежуточные активные частицы во избежание конденсации лигнина инактивируют, вводя в реакционную среду, например, либо нуклеофилы в случае ионных реакций, либо восстановители при свободнорадикальном механизме. Очень часто роль нуклеофилов выполняют молекулы растворителя. В качестве ингибиторов свободнорадикальных реакций могут выступать металлы, в частности, входящие в состав материала стенок оборудования (варочных котлов или автоклавов).

В отечественной практике чаще всего для их изготовления применяют сталь определенных марок (X18H12M2T, OX17H16M3T и др. [2]), содержащих в своем составе около 12 ... 18 % Cr, 2...16 % Ni. Такие сплавы обладают очень высокой коррозионной стойкостью по отношению к продуктам химических производств (различным органическим веществам, уксусной кислоте, растворам сульфитов и др. [3]). Дополнительную устойчивость им обеспечивают прочные многослойные оксидные пленки ($\text{FeO} \cdot \text{NiO}$, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4). Среди них основная роль принадлежит оксиду хрома (III), как наиболее термодинамически устойчивому оксиду ($\Delta H_f^0 \text{Cr}_2\text{O}_3 = -1135$ кДж/моль; $\Delta H_f^0 \text{NiO} = -239$ кДж/моль; $\Delta H_f^0 \text{FeO} = -272$ кДж/моль). Однако металлы, входящие в состав стали, оставаясь инертными, обладают определенной электрохимической активностью, оцениваемой величиной стандартного электродного потенциала φ^0 . Поэтому стенки автоклава, покрытые пленкой оксида хрома ($\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,74$ В; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44$ В; $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25$ В), при контакте с раствором могут создавать разность потенциалов ($\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{вос}}^0$) с любым полужелезным варочной системы. Восстановление хрома из (III) в (II) ($\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,41$ В) может произойти лишь при наличии сильного восстановителя, а при его отсутствии восстановлению может подвергаться любой другой элемент варочной системы. Экспериментально оценить ЭДС такой системы достаточно сложно, но с учетом неизбежности ее возникновения можно предположить, что дополнительное введение в исследуемый варочный раствор посторонних металлов изменит относительное значение ЭДС.

В ходе эксперимента металлы в количестве 1 % от массы абс. сухой древесины вводили в варочный раствор в виде порошка, освобожденного от оксидной пленки непосредственно перед варкой. Для этого были выбраны металлы с различными значениями стандартного потенциала: $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34$ В; $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 = -0,13$ В; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76$ В; $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0}^0 = -1,66$ В; $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = -2,36$ В. Вторым полужелезным в каждом случае является оксидная пленка хрома (III).

Делигнификацию древесины ели проводили 50 %-м водно-этанольным раствором уксусной кислоты (смесь содержала 50 % (объемных) уксусной кислоты, по 25 % этанола и воды; температура 185 °С, продолжительность 60 мин, модуль М6) в автоклавах (сталь марки Х18Н12М2Т) вместимостью 70 см³. При этом, древесина ели имела следующий химический состав (массовая доля, % от абс. сухой древесины):

Целлюлоза.....	45,1
Лигнин.....	25,6
Пентозаны.....	6,3
Вещества, экстрагируемые горячей водой.....	2,2
« этиловым эфиром.....	1,7

При этом степень делигнификации

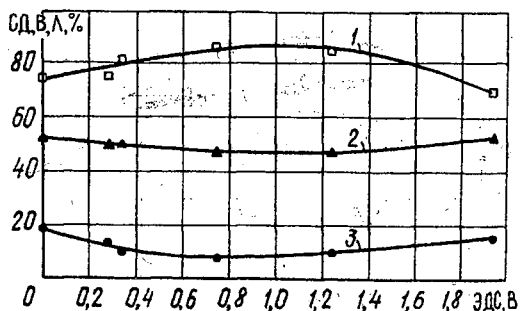
$$\text{СД} = \frac{L - L_a}{L} \cdot 100.$$

Вероятно, что сравнительная ЭДС системы вода-этанол при варке в обычных автоклавах из нержавеющей стали должна иметь стандартное значение, близкое к 0. Исходные данные по другим системам приведены в таблице.

Влияние значения ЭДС созданной гальванической пары на результаты делигнификации представлено на рис.1. Добавка свинца ведет к созданию гальванической пары, в которой оба электрода инертны, поскольку в растворе отсутствуют ионы этих металлов. Это может привести к тому, что реакции между имеющимися в варочном растворе окислителями и восстановителями будут проходить несколько более интенсивно под действием искусственно созданной ЭДС. Хотя введенный металл сам не является

Добавляемый металл	Гальваническая пара		Разность стандартных потенциалов φ^0 , В	
	Анод	Катод	$\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0$	ЭДС
Без добавки	—	—	—	0
Свинец	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$	-0,13 (-0,41)	0,28
Цинк	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	-0,41 (-0,76)	0,35
Медь	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	+0,34 (-0,41)	0,75
Алюминий	$\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	-0,41 (-1,66)	1,25
Магний	$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	-0,41 (-2,36)	1,95

Рис. 1. Изменение свойств полуфабриката при различных значениях ЭДС: 1 – степень делигнификации (СД); 2 – выход (В); 3 – остаточный лигнин (Л)



донором электронов, он выступает в роли катода и может способствовать восстановлению других окисленных продуктов с большими значениями $\Phi_{\text{ок/вос}}^0$ (кислород, спирты, хиноны и др.). Результаты делигнификации свидетельствуют о том, что при участии свинца несколько снижаются выход полуфабриката (с 54,0 до 49,0 %) и содержание остаточного лигнина (с 18,5 до 13,0 %).

Добавка порошка цинка более ощутимо ускоряет окислительно-восстановительные процессы, так как более активный цинк становится поставщиком электронов, а вместо него могут окисляться лишь те ионы и молекулы, потенциал которых ниже, т. е. металлы. Восстановлению подвергаются элементы с более высоким, чем у хрома (III) потенциалом (органические вещества, кислород, оксид углерода (II) и др.). Более высокие значения ЭДС этой гальванической пары способствуют улучшению результатов варки, что отражается на повышении СД: (при использовании цинка СД = 81,3 %; свинца – 75,0 %, без добавок – 74,0 %).

Наибольший эффект проявляется при введении меди. Действие этой гальванической пары аналогично свинцовой, но она обладает более высоким (в 2,5 раза) значением ЭДС. Образцы полученного при этом полуфабриката имеют самое низкое содержание остаточного лигнина (около 7,6 %) и наибольшую СД (85,9 %).

Методом ИК-спектроскопии были исследованы образцы лигнинов, осажденных из отработанных варочных растворов пятикратным разбавлением водой. На рис. 2 представлены изменения относительных интенсивностей полос поглощения на спектрах выделенных лигнинов в области валентных колебаний гидроксильных ($3400 \dots 3425 \text{ см}^{-1}$) групп, несопряженных ($1715 \dots 1760 \text{ см}^{-1}$) и сопряженных ($1660 \dots 1675 \text{ см}^{-1}$) карбонильных групп [1], подтверждающие влияние ЭДС на окисление лигнина. Интерпретация полученных результатов требует дополнительных исследований. Тем не менее, можно отметить, что в образцах, выделенных из варочных растворов, содержащих медь, наблюдается максимальное количество фрагментов лигнина с сопряженными и несопряженными карбонильными группами.

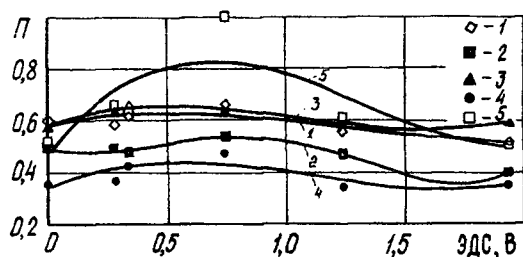


Рис. 2. Изменение относительного поглощения (Π) функциональных групп лигнина: 1 — 1640/1515; 2 — 1680/1515; 3 — 1715/1515; 4 — 1740/1515; 5 — 3400/1515 $\text{см}^{-1}/\text{см}^{-1}$

Попытка резко увеличить ЭДС при варке путем введения более активных металлов привела к ухудшению результатов, вероятно, за счет повышения скорости окислительного процесса самого гальванического полуэлемента. Так, в присутствии алюминия и магния снизилась относительная избирательность делигнификации по сравнению даже с цинком (селективность составила 39,8; 37,3 и 41,3 % соответственно). При этом более высокой избирательностью обладала система, содержащая медь (42,0 %).

Таким образом, показана возможность регулирования окислительно-восстановительных превращений в ходе органосольVENTной делигнификации древесины хвойных пород за счет добавки различных металлов. Установлено, что наиболее целесообразно проводить подобный варочный процесс в присутствии меди, основные преимущества которой — инертность по отношению к варочному раствору, возможность получать целлюлозу с более низким содержанием остаточного лигнина, высокая селективность делигнификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Лигнины/ Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. - М.: Лесн. пром-сть, 1975. - 630 с. [2]. Непенин Н.Н. Производство сульфитной целлюлозы. Т.1. - М.: Лесн. пром-сть, 1976. - 622 с. [3]. Теплотехнический справочник / Под общ. ред. В.В. Лукницкого - М.: Госэнергоиздат, 1957. - 728 с. [4]. Wood and Cellulosic Chemistry. - Ed. by D.N. - S. Hon and N. Shiraiishi. Marcel Dekker, New York, 1991.

Поступила 5 января 1999 г.