

УДК 634.0.861.16

И. И. Савина, А. Д. Алексеев, М. В. Латош, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ЩЕЛОЧНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Развитие целлюлозно-бумажной промышленности в настоящее время возможно только при условии обязательного учета экологических проблем, и, естественно, наиболее радикальным их решением является создание технологических процессов с замкнутым циклом производства, исключающим или предельно сокращающим загрязнение окружающей среды.

В этой связи самыми перспективными представляются окислительные методы делигнификации, которые не дают вредных выбросов и обеспечивают более высокий по сравнению с тривиальными методами выход целлюлозы. Среди используемых окислителей немаловажным преимуществом перед молекулярным кислородом и озоном обладает перекись водорода: она неограниченно растворяется в варочном щелоке, свободно диффундирует внутрь щепы и не требует высокого давления для осуществления процесса окисления.

Перекись водорода в щелочной среде уже несколько десятилетий используется для отбеливания древесной массы, хлопкового и льняного волокна [1], но в качестве делигнифицирующего реагента исследована недостаточно. В настоящей работе имелось в виду более полно изучить действие перекиси на лигнин, с тем чтобы найти оптимальные условия его окислительной деструкции и растворения.

Исходным сырьем служила древесина тополя. Для опытов использована фракция опилок размером 0,16—0,20 мм, предварительно проэкстрагированных спиртобензолом (1:2) в течение 48 ч. Обработку опилок перекисью водорода осуществляли в двугорлой колбе из стекла «пирекс», снабженной обратным холодильником и фильтрующим устройством для отбора проб варочной жидкости. Опилки (5 г) помещали в колбу, заливали варочным раствором (модуль 1:20) и термостатировали. Перекись водорода либо уже присутствовала в варочной жидкости, либо вводилась при достижении требуемой температуры. Образцы варочного раствора, отбираемые через определенное время, анализировали на содержание перекиси водорода и лигнина. Концентрацию последнего оценивали по разности между оптической плотностью варочного раствора при 274 нм и поглощением раствора перекиси водорода известной концентрации с помощью предварительно построенного калибровочного графика. Содержание лигнина в древесных остатках определяли сернокислотным методом в модификации Комарова, а карбоксильных групп — по [2].

Для нахождения оптимальных условий делигнификации древесины было изучено влияние pH, температуры и концентрации перекиси водорода на процесс растворения лигнина.

Повышение pH перекисного раствора приводит к увеличению скорости и глубины делигнификации (рис. 1). В значительной мере растворение лигнина ускоряется при окислении древесины в щелочной среде ($\text{pH} > 8$), достигая максимума при pH 11,5—12. При этом, чем выше pH, тем селективнее становится действие перекиси: при pH 10,2 за 1 ч в раствор перешло 68% лигнина и 21% углеводов, при pH 12,0 — около 90% всего лигнина и 23% углеводов.

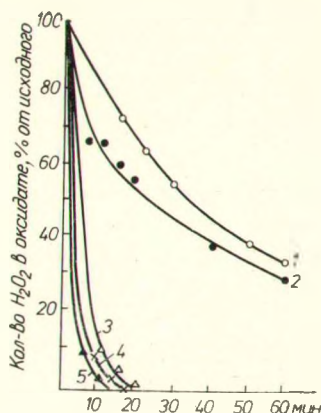
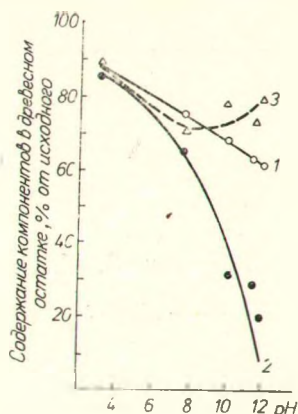


Рис. 1. Растворение древесины (1), лигнина (2) и углеводов (3) при нагревании древесины тополя с H_2O_2 в зависимости от pH. Температура $90^\circ C$, время 1 ч, начальная концентрация H_2O_2 4,5%.

Рис. 2. Динамика расходования H_2O_2 при окислении древесины тополя ее растворами с pH 3,2 (1); 7,8 (2); 10,2 (3); 11,4 (4); 12,0 (5). Температура $90^\circ C$, начальная концентрация H_2O_2 4,5%.

Одновременно с увеличением скорости и селективности делигнификации при смещении в щелочную область резко возрастает и скорость разложения перекиси, которая спустя 10—15 мин уже не обнаруживается в растворе (рис. 2). Если учесть, что для расщепления пропановой цепи и раскрытия ароматического ядра 1 ФПСЕ лигнина достаточно 2 молей H_2O_2 [3], то для полной делигнификации древесины тополя необходимо перекиси в 10—15 раз меньше, чем взято для окисления. Поэтому кривые расходования перекиси при варке опилок (см. рис. 2, кривые 1—5) характеризуют не столько затраты ее на окисление древесины, сколько скорость разложения самой H_2O_2 .

Изучение динамики растворения лигнина показало, что в течение первых 20 мин он быстро переходит в раствор, после чего растворение лигнина замедляется и почти прекращается через 40—60 мин (рис. 3). Последнее, вероятно, обусловлено тем, что перекись полностью расходуется уже в начальный период варки. Растворение же лигнина продол-

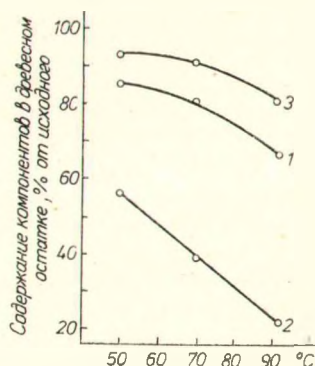
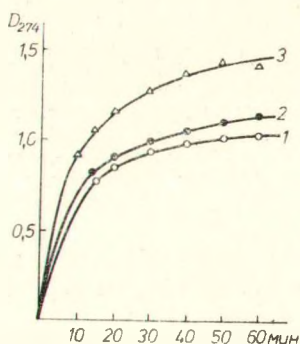


Рис. 3. Динамика растворения лигнина при нагревании древесины тополя с растворами H_2O_2 , имеющими pH 10,2 (1); 11,4 (2); 12,0 (3). Температура $92^\circ C$, начальная концентрация H_2O_2 4,5%.

Рис. 4. Растворение древесины (1), лигнина (2) и углеводов (3) при нагревании древесины тополя с H_2O_2 в зависимости от температуры. Время варки 1 ч, начальная концентрация H_2O_2 4,5%, pH 12,0.

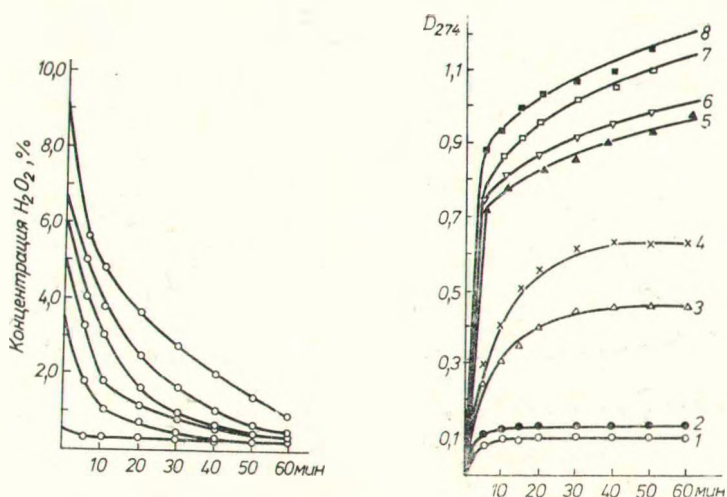


Рис. 5. Динамика расходования стабилизированной H_2O_2 при окислении древесины тополя в зависимости от ее начальной концентрации. Температура $90^\circ C$, концентрация сульфата магния 0,8% от H_2O_2 .

Рис. 6. Динамика растворения лигнина при нагревании древесины тополя с растворами стабилизированной H_2O_2 , имеющими начальную концентрацию перекиси 0,5% (1); 1,1% (2); 3,3% (3); 5% (4); 6,1% (5); 7% (6); 9,6% (7); 10,3% (8). Температура $90^\circ C$, pH 12,0.

жается и далее вследствие деструкции образовавшихся гидроперекисных соединений и медленной диффузии макромолекул в раствор. Процесс в основном заканчивается через 1 ч от начала опыта, и поэтому в дальнейших экспериментах продолжительность варки составила 1 ч.

Повышение температуры, как и в процессах отбелки, интенсифицирует растворение древесных компонентов и приводит к более глубокой делигнификации (рис. 4). При этом несколько снижается селективность растворения лигнина. Более быстрый переход углеводов в раствор при повышении температуры перекисной обработки связан, как показали варки опилок при pH 12,0 без перекиси водорода, не столько с их лучшей растворимостью в горячей щелочи, сколько с более глубоким окислением полисахаридов, образованием кислых групп. Следует отметить, что все древесные остатки содержали карбоксильные группы, причем их количество увеличивалось с повышением pH и степени делигнификации. Так, целлюлоза, не содержащая лигнина, уже имела 4 COOH-группы на 100 ангидроглюкопиранозных звеньев (1,17%). Степень полимеризации ее нитрата составила 1280. Однако целлюлоза не растворялась полностью в железовиннонатриевом комплексе, что, возможно, является следствием сшивки макромолекул поперечными связями при окислении полисахаридов по радикальному механизму.

Влияние концентрации перекиси водорода на глубину делигнификации изучалось при температуре $90^\circ C$ и начальном pH варочной жидкости 10,5. Чтобы замедлить распад перекиси, ее стабилизировали введением 0,7—0,8% сульфата магния. Результаты опытов приведены на рис. 5—7.

Присутствие стабилизатора разложения перекиси существенно влияет на процесс окисления компонентов древесины, замедляя растворение как углеводов, так и лигнина. При этом концентрация H_2O_2 в растворе снижается не столь быстро, как без $MgSO_4$: время полупревращения перекиси увеличивается в 3—5 раз (см. рис. 5), что, однако, гораздо ниже эффекта стабилизации, достигаемого в отсутствие опилок (в 60—70 раз).

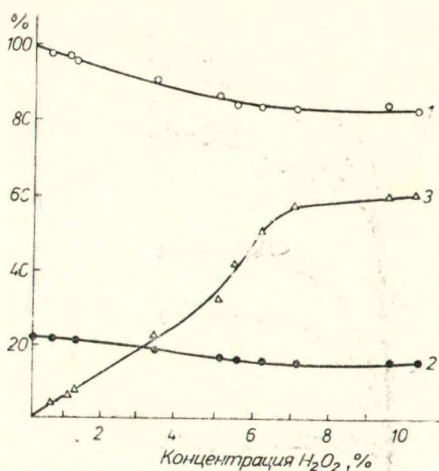
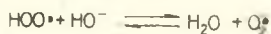
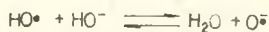


Рис. 7. Растворение компонентов древесины тополя при нагревании с растворами стабилизированной H_2O_2 различной концентрации. Температура $90^\circ C$, рН 10,5, продолжительность варки 1 ч: 1 — выход древесного остатка, % от исходной древесины; 2 — содержание лигнина в древесном остатке, %; 3 — степень делигнификации, рассчитанная по растворившемуся лигнину, % от лигнина в исходной древесине.

Динамика растворения лигнина, показанная на рис. 6, свидетельствует о том, что уже через 40 мин делигнификация прекращается, если для окисления использовать растворы перекиси с начальной концентрацией 5% и менее. Если же окисление проводить более концентрированным раствором перекиси, то делигнификация продолжается в течение 2 ч и более; при этом около половины растворяющегося лигнина переходит в раствор уже в течение первых 5 мин. В этот период, несмотря на бурное разложение H_2O_2 , концентрация ее еще высока. Изменение начальной концентрации перекиси с 5 до 6% резко интенсифицирует растворение лигнина, но дальнейшее повышение ее концентрации не оказывает существенного влияния на скорость делигнификации (см. рис. 7, кривая 3). Выход древесного остатка и содержание в нем лигнина за 1 ч обработки также почти не изменяются, хотя делигнификация в этом случае продолжается более 1 ч, так как вароч-

ный раствор еще содержит перекись. Следует отметить, что анализ лигнина по Комарову в древесных остатках, полученных интенсивной окислительной обработкой, дает завышенные результаты. Хлопьевидный негидролизующий остаток светло-коричневого цвета, вероятно, содержит и углеводную часть, поэтому кривая 3 на рис. 7, построенная на основании анализа растворившейся фракции лигнина, точнее отражает зависимость степени делигнификации от начальной концентрации окислителя, чем кривая 2, характеризующая содержание лигнина Комарова в древесном остатке.

При окислении древесины перекисью водорода наиболее глубоко делигнификация протекает при рН 11,5—12,0 (см. рис. 1). Объяснить это можно тем, что при увеличении значения рН равновесие в реакциях диссоциации гидроксильного и пергидроксильного радикалов по второй ступени все более смещается вправо:



Это установлено авторами работ [4, 5], где показано, что скорость прямой реакции при рН 12,0 на три порядка выше скорости обратной. Образующиеся ион-радикалы $O^{\cdot -}$ и $O_2^{\cdot -}$ менее энергично взаимодействуют с фенольными ядрами, чем радикал $HO\cdot$ [6, 7], но обладают большей нуклеофильностью. Следовательно, можно ожидать, что с увеличением значения рН расщепление ароматических ядер лигнина под действием H_2O_2 будет замедляться. Одновременно с этим усилится нуклеофильная атака гидроксильных и пергидроксильных радикалов на алифатические цепи лигнина, результатом которой будет фрагментация и растворение последнего.

Действительно, при окислении древесины раскрытия ароматических ядер лигнина не было обнаружено (оптическая плотность оксидатов не снижается — см. рис. 3 и 6 — даже при длительном окислении), хотя делигнификация древесины щелочным раствором перекиси водорода идет быстрее и глубже, если использовать ее растворы с pH 12,0. Таким образом, растворение лигнина при варке древесины с H_2O_2 в щелочной среде обусловлено, вероятно, главным образом окислительным расщеплением простых эфирных связей и в незначительной степени расщеплением ароматических ядер лигнина.

При найденном оптимуме условий (90°C ; 5% H_2O_2 ; 1 ч; pH 11,5—12,0) все же удается удалить до 70—90% протолигнина, если использовать техническую перекись без стабилизаторов ее разложения. При этом расход перекиси водорода составляет около 100% от абс. сух. древесины тополя, но основная масса ее непроизводительно теряется, распадаясь при нагревании в щелочной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кантер М. Я., Раскина И. Х. Беление целлюлозных материалов перекисью водорода. М., 1972. 58 с.
2. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л., Аким Э. Л., Коссович Н. Л., Емельянова И. З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. 411 с.
3. Gierer J., Imsgard L. The reactions of lignin with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media. — *Svensk papperstidn.*, 1977, а. 80, N 6, s. 510—518.
4. Rabani J., Matheson M. S. Pulse radiolytic determination of pK for hydroxyl ionic dissociation in water. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, vol. 86, N 15, p. 3175—3176.
5. Buxton G. V. Pulse radiolysis of aqueous solutions. Rate of reactions of OH^- with OH^- . — *Trans. Faraday Soc.*, 1970, vol. 66, N 7, p. 1656—1660.
6. Савельева О. С., Шевчук Л. Г., Высоцкая Н. А. Реакции замещенных фенолов с гидроксильными радикалами и их диссоциированной формой. — *Журн. орган. химии*, 1972, т. 8, вып. 2, с. 283—286.
7. Высоцкая Н. А. Реакционная способность радикалов $\text{HO}^\cdot$, $\text{O}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$ и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений. — *Успехи химии*, 1973, т. 48, вып. 10, с. 1841—1853.

Поступило 27 XII 1978