

На правах рукописи



ЛЕОНОВ ВАДИМ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

**ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ С ЦЕЛЬЮ
ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ
СЕРНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ**

05.21.03 Технология и оборудование химической переработки
биомассы дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2006

Работа выполнена на кафедре химии Югорского государственного университета

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Галочкин Александр Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Агеев Аркадий Яковлевич

доктор химических наук, профессор

Петров Лев Алексеевич

Ведущая организация:

Пермский государственный
технический университет

Защита состоится «2» марта 2006 г. в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.281.02 в Уральском государственном лесотехническом университете по адресу: 620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, ауд. 401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского государственного лесотехнического университета

Автореферат разослан «2» февраля 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат технических наук, доцент



Н.В. Куцубина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Важным возобновляемым источником органического сырья, роль которого постоянно возрастает по мере истощения запасов ископаемых ресурсов, является древесная биомасса. В России сосредоточено около 25% мировых запасов древесины и 40% из них находится в Сибири. Однако по эффективности использования древесного сырья Россия занимает одно из последних мест среди промышленно развитых стран. Решение проблем использования древесины и отходов деревоперерабатывающей промышленности базируется на применении экологически безопасных технологий производства продуктов химической модификации древесины без разделения ее на компоненты.

Продукты полимераналогичных превращений полиозной части древесины уже давно положительно зарекомендовали себя и активно используются в промышленности для решения важных технологических задач. Так, карбоксиметил- и сульфоалкилцеллюлоза являются эффективными регуляторами реологических свойств глинистых растворов, применяемых при бурении нефтяных и газовых скважин.

По-видимому, перспективным является получение производных целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, содержащих сульфатную группу ($R-OSO_3$), непосредственно из лигноуглеводных материалов (ЛУМ). Наличие сульфатной группы придает субстрату способность растворяться в воде с образованием вязких растворов и способствует снижению токсичности.

Сульфатные производные ЛУМ смогли бы заменить широко применяемые продукты химической модификации полисахаридов (например, карбоксиметилцеллюлоза – реагент для бурения нефтяных и газовых скважин). мировая добыча и производство которых из природных источников составляет сотни тысяч тонн в год.

Замена целлюлозы и других полисахаридов на ЛУМ позволяет не только снизить стоимость конечного продукта, но и избавиться от громадного количества отходов растительного происхождения.

Однако «жесткие» сульфатирующие реагенты (серная кислота, олеум, серный ангидрид), применяемые до сих пор для получения сульфатов различных гидроксилсодержащих соединений, малопригодны для сульфатирования таких ацидофобных гидроксилсодержащих субстратов, как ЛУМ. В этом случае возникает другая проблема, это поиск новых, более «мягких» реагентов и условий синтеза для сульфатирования.

Относительно малая изученность и практическая значимость реакции сульфатирования ЛУМ делает актуальной работу по выяснению общих закономерностей этого процесса.

Цель и задачи работы

Цель работы состоит в разработке экологически безопасной, экономически целесообразной научно-обоснованной технологии производства сульфатов ЛУМ, а также в установлении основных закономерностей процесса сульфатирования ЛУМ

различными реагентами, исследовании свойств продуктов сульфатирования и возможности их использования в качестве химических реагентов при бурении нефтяных и газовых скважин.

Для достижения обозначенной цели были поставлены и решались следующие задачи:

1) осуществить сульфатирование ЛУМ:

- а) серным ангидридом в среде N,N-диметилформаида (ДМФА) и 1,4-диоксана;
- б) диоксансульфотриоксидом в среде 1,2-дихлорэтана;
- в) фторсульфонатом натрия в спиртобензольной среде и среде пропанола-2;

2) исследовать возможность применения 5%-ного раствора хлорида лития в N,N-диметилацетамиде (ДМАА) и раствора N-оксида метилморфолина (N-ОММ) в N,N-диметилформаиде как сред для растворения древесины при проведении гомогенного сульфатирования древесины;

3) разработать аналитический способ контроля за глубиной протекания реакции сульфатирования;

4) изучить структуры и свойства продуктов сульфатирования древесины и ее компонентов методами ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии;

5) исследовать реологические свойства водных глинистых растворов, содержащих сульфо-эфиры ЛУМ;

6) разработать технологическую схему получения продуктов сульфатирования лигноуглеводных материалов;

7) оценить технико-экономические показатели производства сульфатов ЛУМ.

Научная новизна и практическая значимость работы

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность безотходного использования биомассы ЛУМ для сульфатирования с применением и без применения механохимической активации исходного сырья.

В настоящей работе впервые исследована реакция сульфатирования ЛУМ различными реагентами в суспензионной среде. Установлены основные закономерности сульфатирования ЛУМ и найдены условия его проведения. В результате изучения химического состава и свойств продуктов сульфатирования показано, что в процессе реакции сульфатируются все компоненты ЛУМ. На основании полученных результатов возможен научно обоснованный выбор сульфатирующих реагентов, систем и условий синтеза сульфатов ЛУМ.

Публикации и апробация работы

По теме диссертационной работы опубликовано 6 печатных работ, получено положительное решение о выдаче патента РФ на изобретение: «Способ получения водорастворимых сернокислых эфиров лигноуглеводных материалов». Результаты исследований докладывались на Всероссийских научных конференциях: «Интеграция науки, образования и производства для развития лесного хозяйства и лесопромышленного комплекса» (Воронеж, 2004); «Философия науки и техники» (Барнаул, 2004); «V конференция молодых специалистов организаций, осуществляющих виды деятельности, связанной с использованием участками недр на территории ХМАО – Югры» (Ханты-Мансийск, 2005).

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 165 страницах машинописного текста, состоит из трех глав и четырех приложений.

Первая глава – «Сульфатирование древесины и ее компонентов», в которой обобщены и обсуждены имеющиеся в литературе сведения о реакции сульфатирования ЛУМ и его компонентов, строение и свойства некоторых сульфатирующих агентов, приведено обоснование выбора реагентов для проведения сульфатирования ЛУМ. Вторая глава – экспериментальная часть. В третьей главе, состоящей из шести разделов, представлены результаты работы, их обсуждение.

Диссертация содержит 35 таблиц и 25 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Сульфатирование древесины серным ангидридом в различных средах

Реакцию сульфатирования ЛУМ комплексно связанным серным ангидридом проводили в растворителях – ДМФА, 1,4-диоксане и трифторуксусной кислоте (ТФУК).

Реакция сульфатирования ЛУМ изучена на примере сульфатирования древесины берёзы комплексом SO_3 -ДМФА в ДМФА при 60°C , в течение 60 мин. Из таблицы 1 видно, что содержание сульфатных групп (СГ) и растворимость в воде сульфата древесины берёзы зависит от количественного соотношения древесина : SO_3 . С увеличением количества серного ангидрида содержание СГ увеличивается.

Таблица 1

Результаты сульфатирования древесины берёзы в ДМФА

Кол-во SO_3 , моль	СГ, %	Растворимость в воде, %
0,30	$11,3 \pm 0,3$	20 ± 1
0,60	$12,1 \pm 0,3$	44 ± 1
0,90	$14,4 \pm 0,3$	-
1,20	$15,4 \pm 0,3$	46 ± 1

Примечание: $T = 60^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч, степень измельчения (α): 0,69

Таблица 2

Влияние температуры синтеза на свойства сульфатов древесины

T, $^\circ\text{C}$	СГ, %	Растворимость, %		$\eta_{\text{отн}}$
		H_2O	(1%) NaOH	
30	$3,5 \pm 0,1$	30 ± 1	30 ± 1	$0,80 \pm 0,02$
40	$11,2 \pm 0,1$	56 ± 1	61 ± 2	$0,96 \pm 0,01$
50	$14,4 \pm 0,2$	82 ± 1	74 ± 1	$0,92 \pm 0,02$
60	$15,0 \pm 0,3$	91 ± 1	95 ± 1	$0,86 \pm 0,02$
70	$19,1 \pm 0,3$	67 ± 2	79 ± 1	$1,08 \pm 0,01$

Примечание: $\tau = 1$ ч, соотношение реагентов 1 : 1, $\alpha = 0,69$

Продукты, полученные в аналогичных условиях, но при температуре кипения ДМФА, хуже растворяются в воде, чем аналогичные продукты, полученные при температуре 60°C . Очевидно, высокая температура проведения синтеза приводит к получению большого количества конденсированных продуктов.

Использование 1,4-диоксана в качестве растворителя повышает степень протекания реакции сульфатирования, по всей вероятности, по той причине, что SO_3 с 1,4-диоксаном дает растворимый в избытке растворителя комплекс - диоксансульфотриоксид (в отличие от нерастворимого комплекса ДМФА- SO_3). Это увеличивает площадь соприкосновения реагентов и способствует проникновению сульфатирующего реагента внутрь лигноуглеводной матрицы.

Из экспериментальных данных, приведенных в таблице 2, установлено, что температура проведения процесса сульфатирования, при которой получается сульфат с высоким содержанием СГ (15,0%), составляет 60°C. При дальнейшем увеличении температуры содержание СГ продолжает увеличиваться, однако растворимость получаемых сульфатов снижается до 67 и 79% в воде и 1%-ном водном растворе NaOH соответственно, что вызвано увеличением вклада реакций конденсации основных структурных фрагментов лигнина, протекающих при более высоких температурах, чем реакции фрагментации и сульфатирования.

Таблица 3

Количество основных функциональных групп и фрагментов (n_x), приходящееся на одно ароматическое кольцо в препаратах лигнина из спектров ЯМР ^{13}C

Фрагменты и группы	Препараты лигнинов		Диапазон ХС ^{13}C (δ), м.д. и отнесение сигналов
	ДЛБ	СДЛБ	
C=O	0,004	0,191	220-200 C=O кетонов
C(O)H	0,011	0,049	200-185 C=O альдегидов
C(O)OH	0,007	0,216	185-164 C(O)O карбоновых кислот (ПМР)
C(O)O-	0,112	0,216	185-164 C(O)O в сложноэфирных связях
C _{ар} -O (1)	0,019	0,017	162-160 C-4 H, H'
C _{ар} -O (2)	1,478	0,689	160-150 C-3/C-5 S; C-4 G, G' (α C=O)
C _{ар} -O (3)	0,653	1,404	C-3/C-4 G, G'; C-3/C-5 S'; C-4 II
C _{ар} -O (4)	0,803	1,096	138-134 C-4 S, S' (S'- из спектров ПМР)
C _{ар} -C	1,787	2,692	142-125 C-1 S, S'; C-1 G, G'
CH _{ар} (1)	0,131	0,839	125-117 C-6 G, G'
CH _{ар} (2)	0,150	0,270	117-114 C-5 G, G'; C-3/C-5 H, H'
CH _{ар} (3)	0,142	0,266	114-110 C-2 G, G'
CH _{ар} (4)	0,417	0,008	108-105 C-2/C-6 S, S' (α C=O)
CH _{ар} (5)	1,221	0,049	105-103 C-2/C-6 S, S'
CHO _{алк} (1)	0,865	0,258	90-75 C _β в β-O-4
CHO _{алк} (2)	1,162	0,216	75-65 C _α в β-O-4
CH ₂ O _{алк} (1)	0,169	0,266	65-61 C _β в β-1
CH ₂ O _{алк} (2)	0,536	0,249	61-58 C _γ в β-O-4
CH ₃ O	1,835	0,814	58-54 C в Ar-OCH ₃
CH _{β-β}	0,061	0,042	54-52 CH _β в β-β, C _β в β-5
C _{алк}	4,168	1,147	45-5 CH, CH ₂ , CH ₃ алифатические
CHO _{углсводов}	0,039	0,011	103-90 аномерный атом углерода углеводов ($q_x = I_x / I_{\text{общ}}$)
f _a	0,401	0,722	164-102 f _a = I _{ар} / I _{общ}

Для описания структурных изменений, происходящих с лигнином в процессе сульфатирования, на основе методики количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C предложенной Г.А. Калабина с сотрудниками, проведен сравнительный анализ структуры сульфатированного серным ангидридом в среде 1,4-диоксана диоксанлигнина (СДЛБ) и структуры диоксанлигнина (ДЛБ), выделенного из древесины березы и еще не подвергнутого сульфатированию. Сопоставление проводилось для каждого типа наиболее часто встречающихся структурно-значимых типов связей.

Результаты расчетов (таблицы 3,4) показывают, что в ходе сульфатирования в препарате лигнина березы наибольшие изменения затрагивают сиригильные структурные фрагменты: их содержание уменьшается, в среднем, в 1,5 раза. Количество гваяцильных фрагментов возрастает. Сульфатирование препарата ДЛБ серным ангидридом ведет к значительному деметоксилированию образцов.

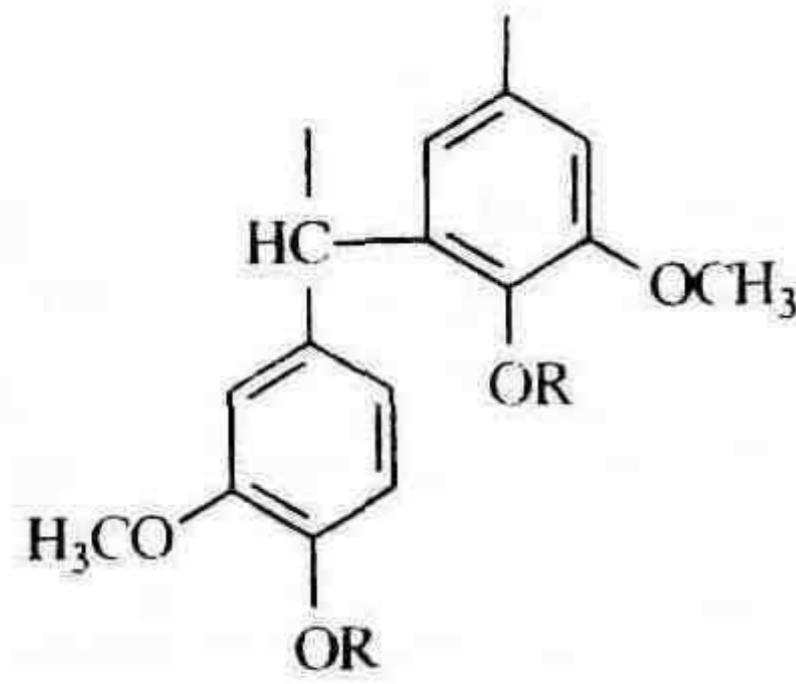
Таблица 4

Количество структурных фрагментов и связей в препаратах лигнина древесины березы, приходящееся на 100 ароматических колец

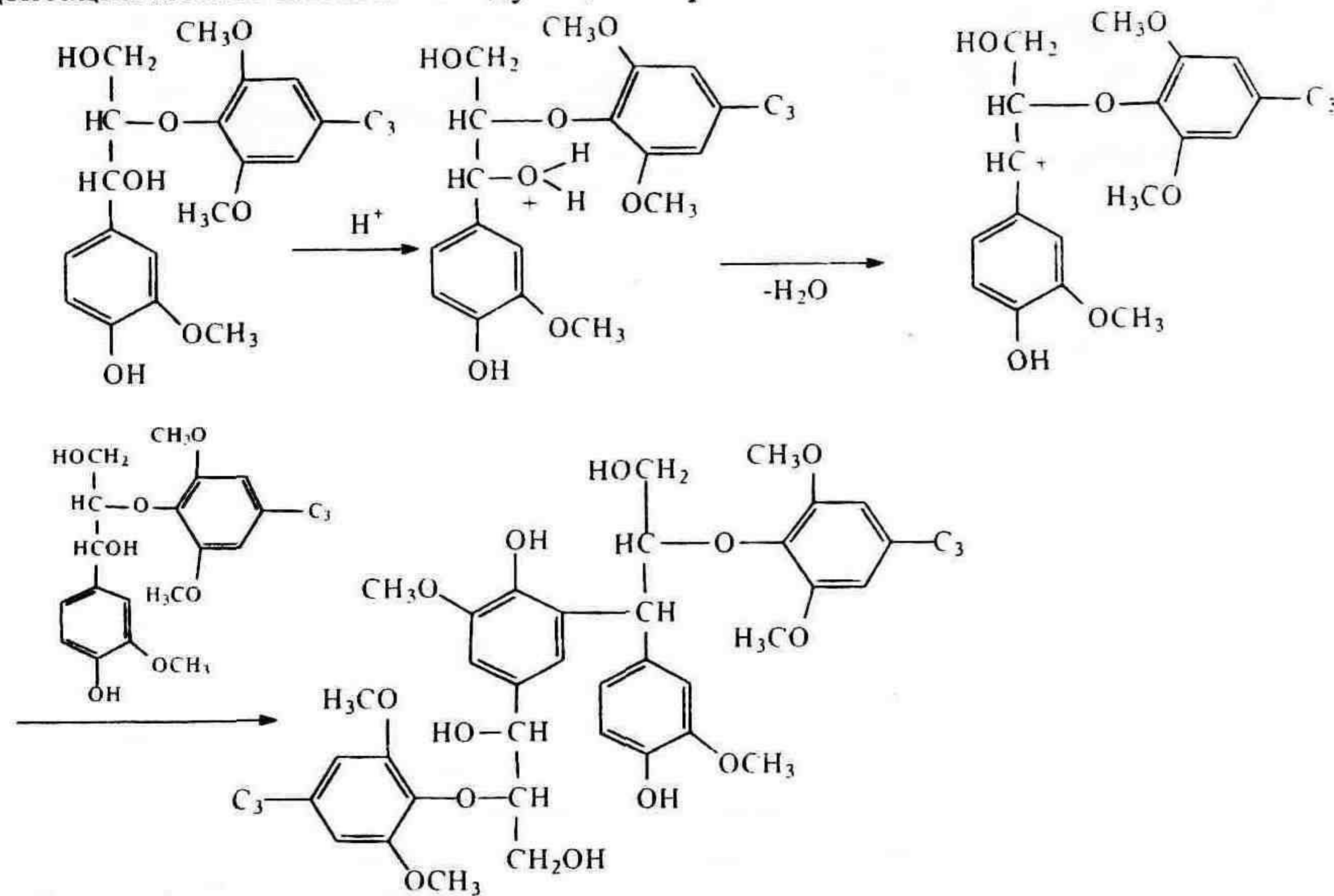
Фрагменты и связи	Препараты лигнина древесины березы	
	ДЛБ	СДЛБ
S + S' (S')	85	73
G + G'	14	27
H + H'	-	-
α -O-4 + β -O-4 + 4-O-5	62	53
\sum C _{ар} -O	295	321
\sum C _{ар} -O-C	74	193
\sum C _{ар} -C	179	269
\sum CH _{ар}	206	143
\sum OH _{ар}	38	47
\sum C _{боковых} цепей	261	191
\sum C _{β-β, β-1, β-5}	6	4
CH-O _{алк} + CH ₂ -O _{алк}	273	99

Алкил-арильные и арил-арильные C-C - связи

При сульфатировании лигнина в среде 1,4-диоксана реакции конденсации конкурируют с реакциями фрагментации и ведут к образованию новых связей C_{ар}-C. В ходе сульфатирования в препарате лигнина количество связей C_{ар}-C увеличилось в 1,5 раза. Уменьшение количества протонов ароматического кольца, по данным ЯМР ^1H и ^{13}C , подтверждает участие отдельных структурных фрагментов лигнина в конденсационных превращениях и сульфировании ароматических колец. Конденсация, по всей вероятности, ведет к образованию структур типа:



Верность данного предположения подтверждается и тем, что в кислой среде, по данным М.Я. Зарубина, лигнин может образовывать карбокатионы, которые в дальнейшем вступают в реакции конденсации. Итак, согласно исследованиям М.Я. Зарубина, проведенным на модельных соединениях лигнина, и данным ЯМР-спектров СДЛБ, полученными нами, образование С-С связей посредством реакции конденсации можно показать следующим образом:



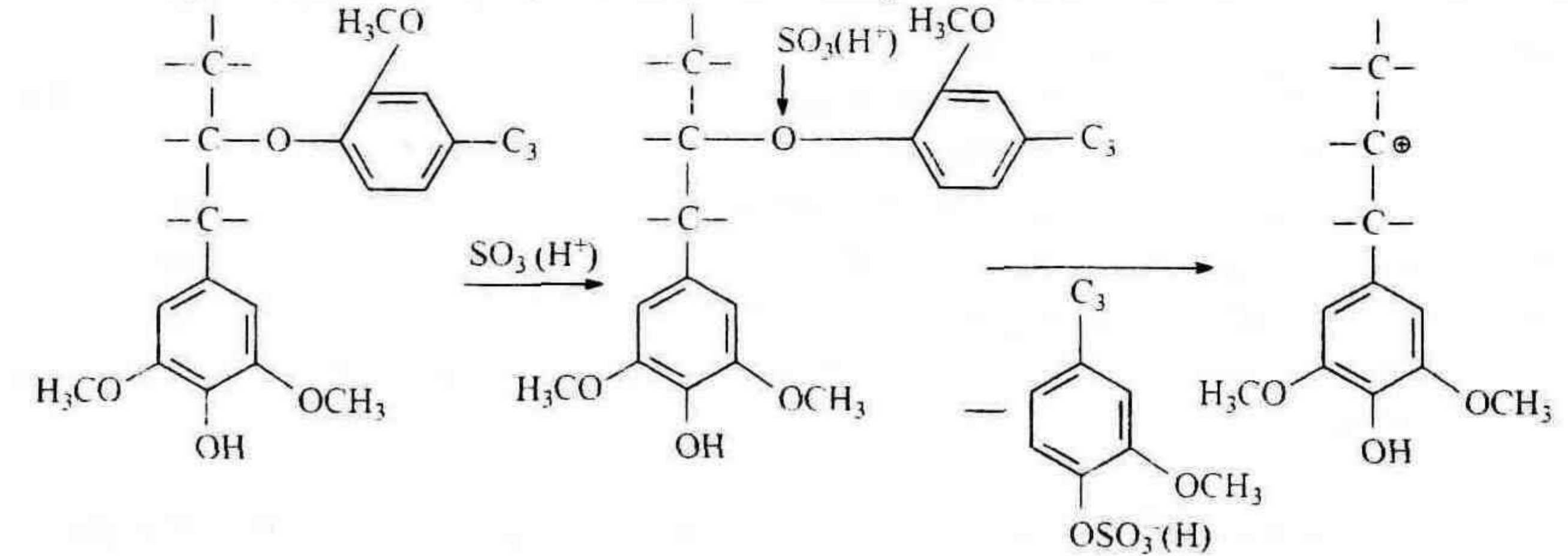
Полученные результаты и сделанные на их основании выводы подтверждаются проведенными ранее исследованиями по сульфатированию изолированного лигнина и его модельных соединений. Как показано В.С. Лисовой, по мере протекания сульфатирования возрастает роль вторичных процессов конденсации основных структурных фрагментов, приводящих к снижению растворимости сульфатов в реакционной среде и в водных растворах.

Арил-алкильные и арил-арильные простые эфирные связи

Известно, что расщепление простых эфирных связей сопровождается образованием фенольных структур. В результате сульфатирования в составе

препаратов лигнина наблюдается увеличение в 1,2 раза содержания фенольных гидроксильных групп при S- и G-кольцах. Следовательно, разрыв связей C_{ар}-O-C происходит в обоих типах колец.

Полученные нами данные свидетельствует о том, что фрагментация лигнина в процессе сульфатирования обусловлена реакциями разрыва связей α-O-4, β-O-4 и деметоксилирования, то есть разрыва связей C_{ар}-O-C_{ар}:



Количество метоксильных групп в препаратах в процессе сульфатирования снижается в 2,3 раза. Однако общее количество связей C_{ар}-O-C при сульфатировании препаратов лигнина несколько возрастает. Это может свидетельствовать об образовании новых связей C_{ар}-O-C и фрагментов, дающих сигналы в тех же диапазонах спектров ЯМР ¹³C, что и S и G - звенья.

Боковые цепи

Сумма атомов углерода боковых цепей, связанных с атомами кислорода, (C_{алк}O) уменьшается в процессе сульфатирования, в среднем, в 1,5 раза. Уменьшается и количество фрагментов CHO- и CH₂O- в 2,3 раза. Следовательно, уменьшение длины боковых цепей происходит за счет разрыва связей C_α-C_β и C_β-C_γ.

Таким образом, анализ спектров ЯМР ¹H и ¹³C исходных и сульфатированных препаратов лигнина древесины березы позволил на количественном уровне представить вклад каждой реакции в процессе сульфатирования лигнина серным ангидридом в среде 1,4-диоксана.

Таблица 5

Влияние соотношения реагентов на свойства сульфатов древесины

Кол-во SO ₃ , моль	СГ, %	Растворимость, %		η _{отн}
		H ₂ O	(1%) NaOH	
0,25	4,1±0,2	15±1	22±3	0,98±0,02
0,50	8,9±0,2	17±1	27±1	1,02±0,02
0,75	11,2±0,2	47±1	51±2	1,05±0,01
1,00	15,0±0,3	91±1	95±1	0,87±0,02
1,25	21,8±0,3	95±2	97±1	1,08±0,02

Примечание: T = 60°C, τ = 1 ч

Увеличение количества сульфатирующего реагента (таблица 5) приводит к увеличению содержания СГ в продуктах от 4,1 до 21,8%, что, в свою очередь, обуславливает увеличение их растворимости до 95 и 97% в воде и водном растворе NaOH соответственно. Отметим, что по сравнению с продуктами, полученными в среде ДМФА, продукты сульфатирования древесины березы в среде 1,4-диоксана в идентичных условиях характеризуются большей растворимостью в воде и водно-щелочных растворах.

Проведение сульфатирования в среде трифторуксусной кислоты позволяет не только сократить продолжительность синтеза, но и получить более однородные по структуре продукты. В таблице 6 показано влияние количества SO_3 на свойства получаемых сульфатов. Содержание СГ увеличивается с увеличением количества серного ангидрида, растворимость полученных сульфатов также закономерно увеличивается с 34 до 92% в воде с увеличением количества серного ангидрида от 0,30 до 1,40 моль.

Таблица 6

Влияние количества SO_3 на свойства сульфатов древесины осины

Кол-во SO_3 , моль	СГ, %	Растворимость, %		$\eta_{0,11}$
		H_2O	(1%) NaOH	
0,30	5,9±0,2	34±1	22±1	1,05±0,02
0,50	7,2±0,2	58±1	48±1	0,97±0,01
1,00	10,6±0,2	79±1	80±1	1,08±0,02
1,40	13,0±0,3	92±1	99±2	0,97±0,02

Примечание: $T = 0^\circ C$, $\tau = 1$ ч, $\alpha = 0,05$

Уже в течение 15 мин синтеза в среде ТФУК получается низкозамещенный продукт (4,6% СГ). Отметим его достаточно высокую растворимость в воде (52%). Дальнейшее увеличение продолжительности синтеза способствует увеличению содержания СГ, а также растворимости сульфатов в воде и 5%-ном водно-щелочном растворе до 58 и 48% соответственно. Относительная вязкость водно-щелочных растворов продуктов сульфатирования имеет значение 0,97 и не зависит от продолжительности синтеза (таблица 7). Предварительная механическая активация древесины значительно интенсифицирует процесс сульфатирования, содержание СГ в продуктах сульфатирования древесины увеличивается с 12,7 до 27,3% с увеличением степени измельчения от $\alpha=0,08$ до 0,22 ($T = 0^\circ C$, соотношение реагентов 1:0,5, $\tau = 1$ ч).

Сравнивая свойства сульфатов ЛУМ, полученных различными способами, нельзя не отметить тот факт, что сульфаты, полученные в среде ТФУК, имеют значительно более высокую растворимость в воде и водно-щелочных растворах.

Очевидно, что применение в качестве среды ДМФА и 1,4-диоксана не способствует равномерному сульфатированию по всему древесному волокну, т.к. большая часть гидроксильных групп остается связанной прочными водородными связями в лигнингемицеллюлозную сетку, трудно разрушаемую диффундирующим в волокно реагентом. В случае использования в качестве растворителя ТФУК часть

водородных связей разрушается и сульфатирующий агент свободно диффундирует внутрь древесного волокна, даже при отсутствии механического измельчения.

Таблица 7

Влияние продолжительности синтеза на свойства сульфатов древесины осины

τ , мин	СГ, %	Растворимость, %		$\eta_{0,11}$
		H_2O	(5%) NaOH	
15	4,6±0,2	52±1	38±1	0,97±0,02
30	5,1±0,2	-	40±1	0,97±0,02
45	5,8±0,3	55±1	45±1	0,97±0,02
60	7,2±0,2	58±1	48±1	0,97±0,01

Примечание: $T = 0^\circ C$, соотношение реагентов 1:0,5, $\tau = 1$ ч, $\alpha = 0,05$

Рентгенодифрактометрическое исследование сульфатов древесины осины, полученных в среде ТФУК, показало изменение структуры древесины после ее модификации. Имеет место значительное снижение структурного порядка в древесине (два четких рефлекса при значениях 2θ 20,2 и 25,1° преобразуются в один малоинтенсивный широкий рефлекс с максимумом при $2\theta = 25,0^\circ$). Это изменение упорядоченности происходит в неодинаковой степени для сульфатов, полученных в разных средах. Так, на рентгенодифрактограмме сульфатов древесины березы, полученных в среде ДМФА, с содержанием СГ 4,1% значительных изменений относительно исходной древесины не происходит.

Таким образом, проведение модификации в среде ТФУК затрагивает как неупорядоченную, так и упорядоченную структуры целлюлозы. Действие самой ТФУК приводит к глубокому набуханию древесины, в результате которого обеспечивается доступ сульфатирующих агентов в упорядоченные участки целлюлозных микрофибрилл древесного волокна.

С целью более полного изучения реакции сульфатирования ЛУМ комплексосвязанным серным ангидридом проведено исследование сульфатирующей способности предварительно полученного комплекса серного ангидрида и 1,4-диоксана в среде инертного разбавителя 1,2-дихлорэтана.

Изучалось влияние количества реагента, температуры, продолжительности синтеза и продолжительности измельчения ЛУМ на состав и физические свойства полученного продукта. Содержание СГ в продуктах сульфатирования древесины березы составляло от 3,7 до 35,1%. Максимальная растворимость продукта в воде достигала 80%, в водно-щелочном растворе – 85%. Относительная вязкость щелочных растворов изменялась от 0,90 до 1,08.

Влияние природы ЛУМ прослеживается на следующих результатах. Продукты, полученные из ЛУМ с более высоким содержанием углеводной части (солома пшеницы и береза бородавчатая), содержат меньшее количество СГ (до 24,9%), но лучше растворяются в воде (до 59%) и водном растворе гидроксида натрия (до 65%). Продукты, полученные из сырья с большим содержанием лигнина (костра льна и сосна обыкновенная) отличаются меньшей растворимостью в воде (до 50-60%), но

большим содержанием СГ (до 35,1%).

Сульфатирование древесины фторсульфонатом натрия

Фторсульфонат натрия как сульфатирующий агент является более селективным по сравнению с другими производными серного ангидрида и направляет реакцию исключительно по гидроксильным группам ЛУМ.

Сульфатирование проводилось суспензионным способом в спиртобензольной среде и среде пропанола-2 по аналогии с реакциями сульфатирования и карбоксиметилирования целлюлозы и древесины.

Сульфатирование ЛУМ осуществляли в две стадии согласно следующей схеме:



На первой стадии к ЛУМ, суспендированному в спиртобензольной среде или пропаноле-2, добавляли водный раствор гидроксида натрия, на второй стадии небольшими порциями вносили фторсульфонат натрия.

Температурный режим оказывает существенное влияние на растворимость и относительную вязкость водно-щелочных растворов сульфатов древесины (таблица 8). Так, полученные в интервале температур 50-70°C продукты характеризуются большими значениями растворимости. Действительно, процесс сульфатирования фторсульфонатом натрия при 20-40°C практически не протекает. Повышение температуры способствует более интенсивному разрушению ЛУМ.

Таблица 8

Влияние температуры синтеза на свойства продуктов сульфатирования древесины

Т, °С	СГ, %	Растворимость, %		$\eta_{\text{отн}}$
		H ₂ O	(5%) NaOH	
20	следы	14±1	16±1	1,00±0,02
50	14,4±0,2	70±1	59±1	1,08±0,02
60	11,8±0,2	79±1	56±1	1,03±0,03
70	12,1±0,2	82±1	73±1	0,93±0,02
80	11,9±0,2	77±1	67±1	1,05±0,02
90	11,3±0,2	79±1	50±2	1,03±0,02

Примечание: соотношение реагентов 1 : 1, $\tau = 3$ ч, $\alpha = 0,69$

Продолжительность синтеза во многом определяет свойства продуктов сульфатирования. При продолжительности сульфатирования 12 ч получается продукт с максимальным содержанием СГ (20,5%) и растворимостью в воде 76%. Более продолжительное сульфатирование нецелесообразно, при этом содержание СГ и растворимость получаемых сульфатов начинают уменьшаться.

Итак, нами подобраны условия (50-90°C, продолжительность 3-15 ч, механохимическая активация сырья) сульфатирования древесины березы в среде пропанола-2, при которых образуются продукты с комплексом необходимых свойств (высокая растворимость в воде – 86%, в водно-щелочных растворах – 73%).

Содержание СГ в продуктах 11,3-21,4%.

При изучении реакции сульфатирования древесины в спиртобензольной среде ее состав соответствовал (по массе) 55% этанола и 45% бензола (аналогия с сульфатированием целлюлозы фторсульфонатом натрия).

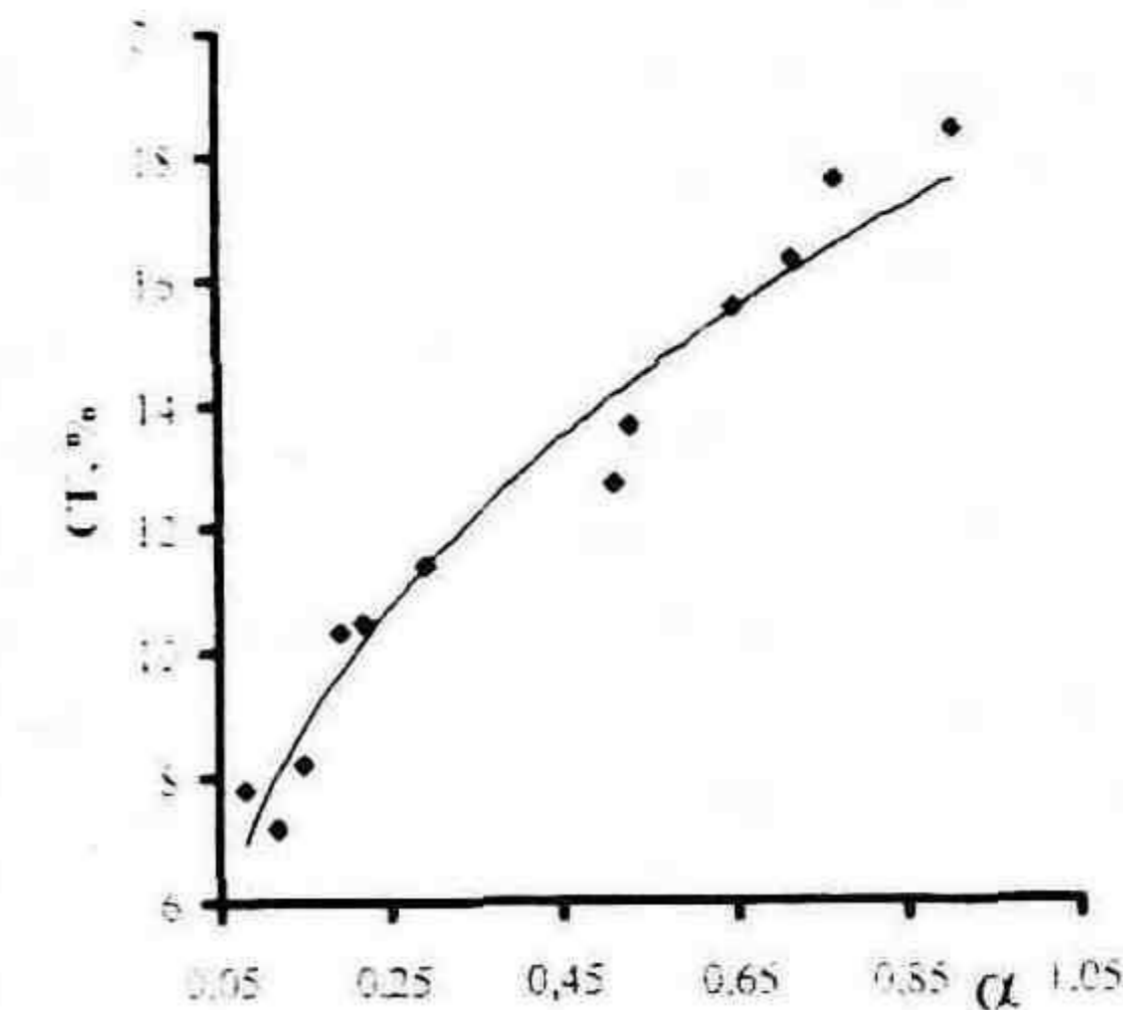


Рис. 1. Зависимость содержания СГ от степени измельчения древесины осины

Из представленной на рисунке 1 зависимости содержания СГ от степени измельчения видно, что процесс сульфатирования препаратов с степенью измельчения $\alpha=0,08; 0,12; 0,15; 0,19$ осложняется стадией диффузии фторсульфоната внутрь еще имеющих в древесине кристаллических участков целлюлозы. С увеличением степени измельчения глубина процесса сульфатирования заметно возрастает, вследствие разрушения плотной упаковки макромолекул. Растворимость продуктов сульфатирования увеличивается от 50 до 84% в воде и уменьшается относительная

вязкость одновременно с уменьшением СП древесной целлюлозы.

Исследование влияния соотношения реагентов древесина : фторсульфонат натрия показывает, что соотношение реагентов древесина : фторсульфонат натрия, равное 1,0 : 2,0 приводит к получению наиболее высокорастворимого продукта. Содержание СГ увеличивается до 17,8%, растворимость в воде и водно-щелочном растворе до 85 и 90% соответственно.

Продукты сульфатирования, полученные в спиртобензольной среде, имеют большую растворимость в воде и водно-щелочном растворе, чем сульфаты древесины, полученные в среде пропанола-2, при практически одинаковом содержании СГ.

ИК-спектр сульфатированной фторсульфонатом натрия древесины осины имеет характеристичные полосы поглощения, ответственные за колебания гидроксильных групп в области 3200–3600 см⁻¹, однако сильно уменьшается их интенсивность, что свидетельствует о достаточно высокой степени сульфатирования.

Гомогенный синтез сульфо-эфиров древесины

Решение проблем сульфатирования, обусловленных особенностями надмолекулярной структуры древесины, становится возможным при проведении процесса в реакционных смесях, способных растворять и ЛУМ, и продукт модификации. Химическая модификация ЛУМ в гомогенной среде должна способствовать стерическому нивелированию гидроксильных групп древесины и создавать условия к взаимодействию практически всех структурных единиц полимеров с низкомолекулярными реагентами в растворе, в котором ассоциаты макромолекул отделены друг от друга молекулами растворителя.

В качестве возможных сред для проведения сульфатирования нами был сделан выбор в пользу двух – 5%-ного раствора хлорида лития в ДМАА и раствора N-оксида метилморфолина в ДМФА как наиболее часто используемых растворителей целлюлозы.

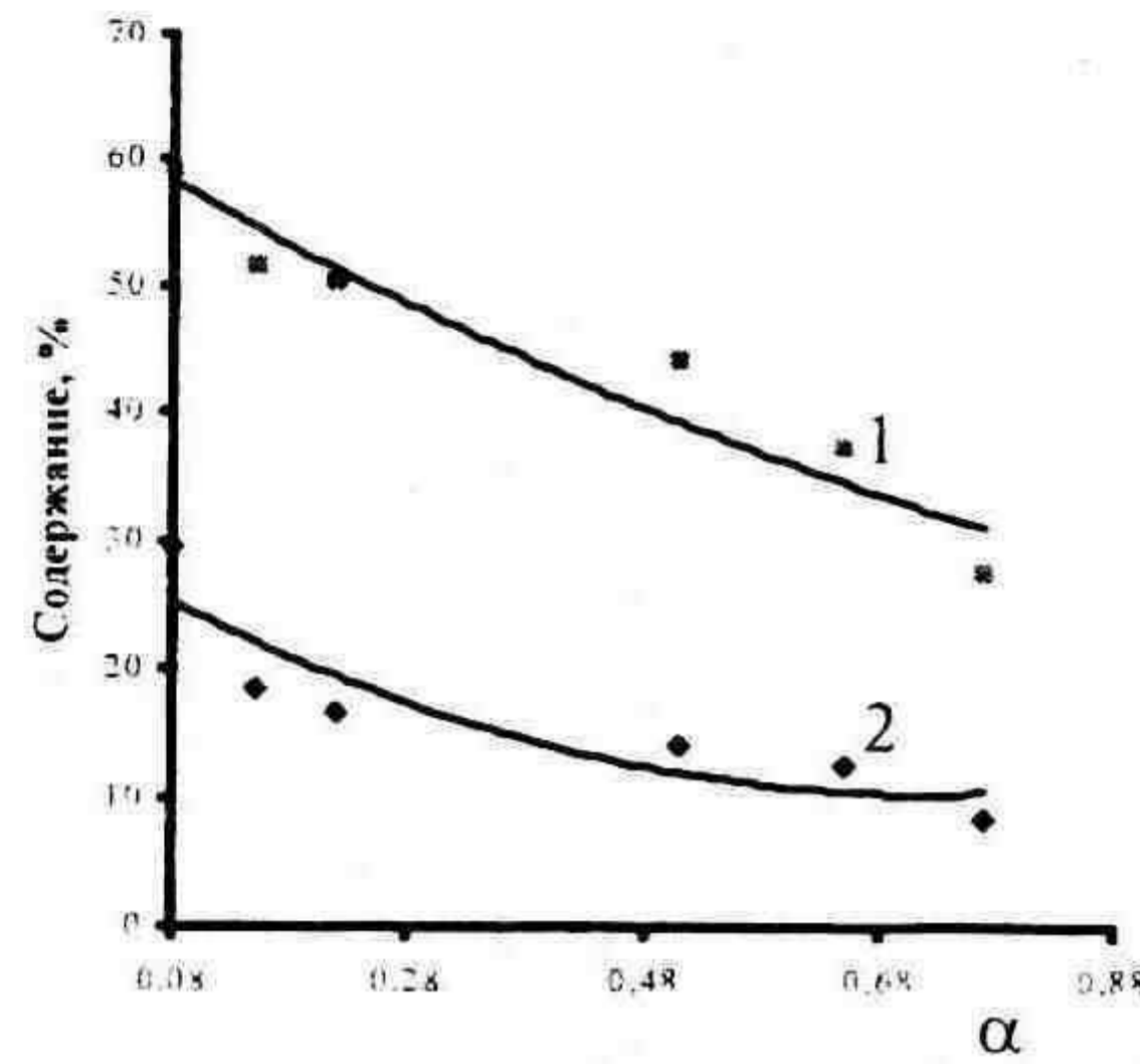


Рис. 2. Зависимость содержания целлюлозы (1) и лигнина (2) в нерастворенном остатке древесины осины от степени измельчения системы в системе ДМАА-LiCl

углеводной части, а не ароматической, поскольку она является менее доступной для модифицирующих реагентов.

Исследование древесины осины до и после выдерживания в растворе ДМАА-LiCl методом рентгенодифракционного анализа свидетельствует об изменениях в надмолекулярной структуре древесины. Выдерживание древесины осины в течение 1 ч при 50°C в системе ДМАА-LiCl приводит к снижению структурного порядка целлюлозы, что следует из значительного размывания и снижения интенсивности пиков при $2\theta = 20,1$ и $22,2^\circ$. Древесное волокно испытывает глубокое набухание, вызывающее перестройку его структуры, что должно способствовать проникновению в упорядоченные участки целлюлозных микрофибрилл реагентов-модификаторов.

Проведение сульфатирования в средах ДМАА-LiCl и N-ОММ-ДМФА включало две стадии. На первой стадии механически измельченную древесину помещали в колбу с одним из указанных растворителей и выдерживали систему при

Для оценки указанных систем как сред для растворения древесины и в качестве возможной среды для проведения сульфатирования было изучено влияние различных факторов на растворимость основных компонентов древесины в этой системе. Показано (рисунок 2,3), что определяющую роль играет степень механического измельчения древесины, приемлемой оказалась степень измельчения 0,83. Для целей проведения сульфатирования наиболее ценным является, тот состав среды, при котором в раствор переходит наибольшее количество

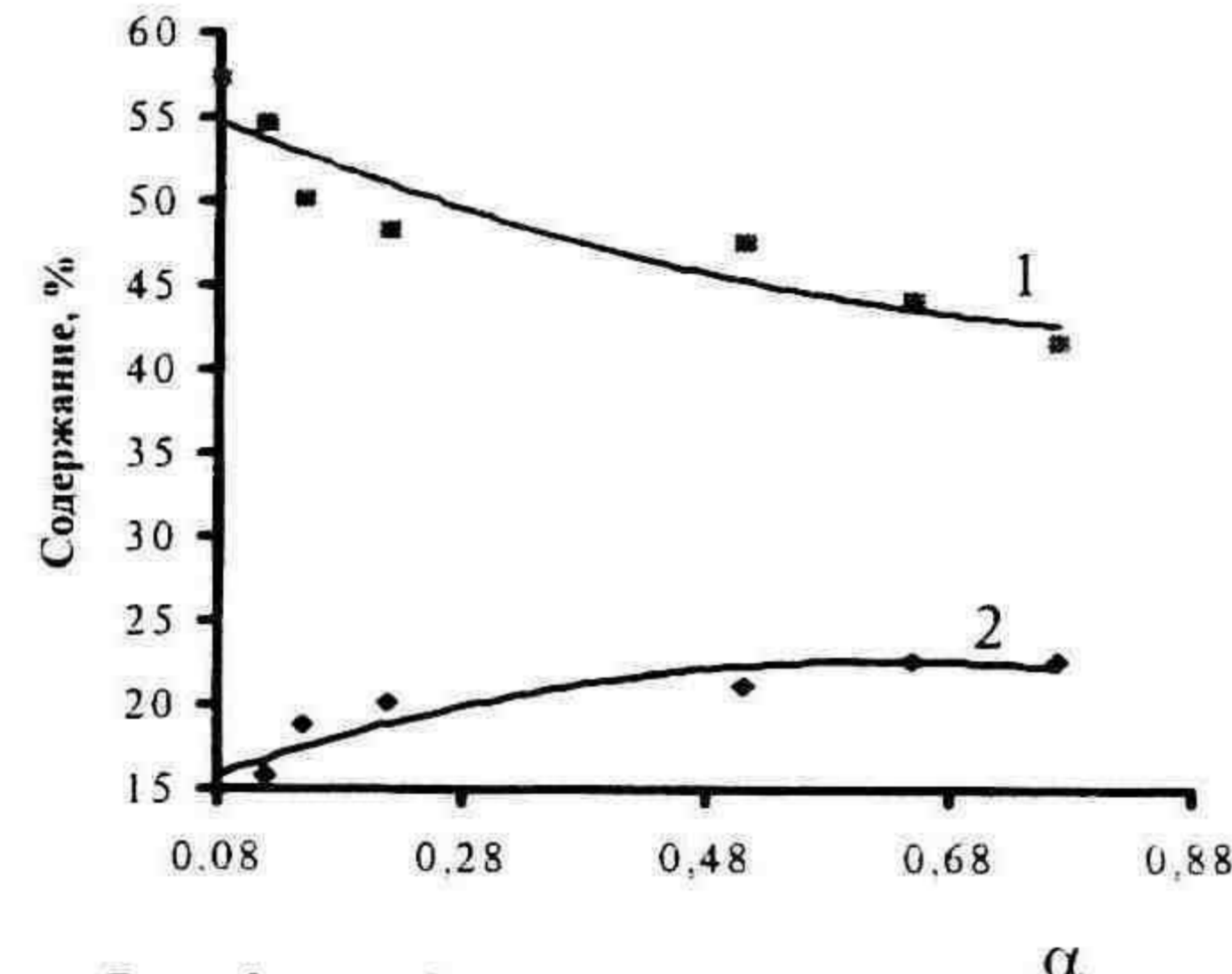


Рис. 3. Зависимость содержания целлюлозы (1) и лигнина (2) в нерастворенном остатке древесины осины от степени измельчения системы N-ОММ-ДМФА

определенной температуре, продолжительности и постоянном перемешивании. На второй стадии добавляли 99%-ную серную кислоту (по аналогии с исследованиями по сульфатированию целлюлозы).

По мнению Д.Д. Гриншпана и сотрудников, трудности проведения гомогенной модификации целлюлозы обусловлены отсутствием в реакционной среде свободных гидроксильных групп, т.к. они по большей части связаны с растворителем. Данный факт имеет место не только в отношении этерификации целлюлозы, прелварительные исследования по сульфатированию древесины в используемых нами средах подтверждают справедливость сделанных замечаний в отношении проведения гомогенного синтеза (таблица 9). Очевидно, что для повышения скорости этерификации необходимо разрушить образующийся комплекс целлюлоза-растворитель или в нашем случае ЛУМ-растворитель, что достигается введением в реакционную среду добавок, которые будут взаимодействовать с N-ОММ, образуя комплексные соединения.

Таблица 9

Влияние продолжительности синтеза на свойства продуктов сульфатирования древесины осины

τ, ч	СГ, %	Растворимость, %		η _{отн}
		H ₂ O	(5%) NaOH	
0,5	3,3±0,1	50±1	23±1	1,00±0,02
1,0	4,2±0,1	61±1	28±1	1,01±0,02
1,5	6,6±0,2	59±1	40±1	1,02±0,02

Примечание: соотношение реагентов 1 : 6, T = 25°C, α = 0,83

Результаты синтеза сульфатов древесины осины в присутствии 2 моль сульфаминовой кислоты (NH₂SO₃H) в качестве добавки представлены в таблице 10.

Таблица 10

Влияние продолжительности синтеза на свойства сульфатов древесины осины в присутствии 2 моль сульфаминовой кислоты

τ, ч	СГ, %	Растворимость, %		η _{отн}
		H ₂ O	(5%) NaOH	
1,0	3,8±0,1	76±1	65±1	1,00±0,02
2,0	13,1±0,2	75±1	62±2	—
3,0	13,8±0,3	80±1	75±1	1,02±0,02
4,0	21,2±0,2	83±1	81±1	1,11±0,03
5,0	26,0±0,2	—	84±1	1,05±0,02

Примечание: соотношение реагентов 1 : 6, T = 25°C, α = 0,83

При исследовании влияния природы лигноуглеводного материала на основные свойства продуктов, необходимо отметить большее содержание СГ (27,3%), и относительную вязкость (1,20) сульфатов полученных из соломы пшеницы. Среди использованных для сульфатирования ЛУМ, образец, полученный из древесины

сосны, имеет самые низкие растворимость в воде (45%), и относительную вязкость водно-щелочного раствора (1,13).

Наличие сульфатированного лигнина в сульфатах ЛУМ полученных всеми приведенными способами, подтверждено исследованием водных растворов полученных продуктов методом УФ-спектроскопии.

В ИК-спектрах всех продуктов сульфатирования сохраняется полоса поглощения, ответственная за поглощение ОН-групп, однако становится более размыта или уменьшается ее интенсивность по сравнению со спектром исходного сырья. Полосы в области 1590 см^{-1} , 1270 см^{-1} свидетельствуют о присутствии лигнина в продуктах реакции. Появление в спектре полос в области 720 см^{-1} и 850 см^{-1} и уменьшение интенсивности в области $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ в спектрах сульфатов целлюлозы, дает основание говорить о преимущественном сульфатировании у C_2 и C_3 атомов целлюлозы.

ВЧ-кондуктометрический анализ продуктов сульфатирования

В процессе модифицирования лигноуглеводных материалов различными сульфатирующими агентами наряду с основными реакциями – сульфирования и сульфатирования – протекают реакции окислительной деструкции, конденсации и т.д., которые приводят к образованию новых функциональных групп, в том числе кислых. Отсюда возникает необходимость определения в продуктах сульфатных групп и других кислых групп.

В качестве титранта использовали водный раствор ацетата бария. Эталонным методом определения содержания серы в образцах сульфатированной древесины служил метод определения серы по Шонигеру. Средняя ошибка определения СГ составляет 0,1%.

В зависимости от способа сульфатирования древесины полученный продукт может содержать неорганические примеси, такие как Na_2SO_4 и H_2SO_4 , что затрудняет определение серы и соответственно СГ. Применение ВЧ-титрования позволяет количественно определить содержание СГ в присутствии неорганических примесей, что показано на примере титрования модельных смесей с Na_2SO_4 .

Практическая значимость продуктов сульфатирования ЛУМ

Продукты сульфатирования ЛУМ, полученные любым из предложенных способов, содержат в своем составе сульфатированную целлюлозу, полиозы и лигнин и могут быть использованы в качестве химических реагентов при приготовлении промывочных жидкостей для бурения нефтяных и газовых скважин. Проведенные испытания в лаборатории буровых растворов Югорского государственного университета позволяют сделать выводы, что продукты сульфатирования ЛУМ служат эффективными регуляторами реологических свойств промывочных жидкостей, изменяя величину динамического напряжения сдвига и условной вязкости раствора хакасского бентонита. Испытания проводились на образцах продуктов сульфатирования ЛУМ комплексносвязанным серным ангидридом (СГ 11,4%, растворимость в воде 50%, продукты неоднородные по структуре) и продуктов сульфатирования ЛУМ фторсульфонатом натрия (19,2% СГ, растворимость в воде 80%, продукты однородные по структуре). Как и можно было предполагать, добавка первых к раствору бентонитовой глины эффективно снижает

условную вязкость и напряжение динамического сдвига, а добавка вторых – значительно повышают указанные показатели промывочных жидкостей.

Таким образом, буровые реагенты на основе сульфатированной древесины обладают достаточно широким спектром действия, что позволяет рекомендовать их в качестве реагентов для приготовления промывочных жидкостей, используемых при бурении нефтяных и газовых скважин.

Технологические схемы получения буровых реагентов и технико-экономические показатели производства

Опираясь на результаты проведенных исследований процесса сульфатирования и свойств получаемых продуктов, можно выделить, по крайней мере, три способа получения сульфатов ЛУМ, целесообразных в перспективе для производства в промышленном масштабе:

- сульфатирование диоксансульфотриоксидом в среде 1,2-дихлорэтана;
- сульфатирование фторсульфонатом натрия в среде пропанола-2;
- сульфатирование серной кислотой в среде N-ОММ-ДМФА.

Получаемые этими способами сульфаты ЛУМ, по совокупности свойств удовлетворяют ряду требований предъявляемым к реагентам для бурения нефтяных и газовых скважин. Однако первый способ небезупречен в экологическом плане, хотя выгоден экономически, третий способ дорогой и не обеспечивает рентабельность производства, тогда как второй способ оказывается наиболее приемлемым экологически и экономически рентабельным. На рисунке 4 представлена блок-схема получения буровых реагентов на основе лигноуглеводных материалов с помощью фторсульфоната натрия в среде пропанола-2, составленная на основании проведенных экспериментов.

Исходное лигноуглеводное сырье (опилки) подается в вибрационную мельницу и измельчается до степени измельчения 0,83, далее сырье проходит химическую активацию 30%-ным раствором NaOH и сразу поступает в термостатированный реактор снабженный мешалками для непрерывного перемешивания реакционной массы и теплообменниками для поддержания необходимой температуры в реакторе. В реактор поочередно подаются реагенты необходимые для осуществления синтеза. Через определенный промежуток времени сульфатирования, реакционная масса направляется на фильтрационные установки, и после отделения продукт высушивается при 25°C до влажности 1-2% и поступает в устройство для фасования. Далее, расфасованный продукт направляется на склад готовой продукции.

В результате анализа структуры себестоимости продуктов сульфатирования лигноуглеводных материалов и карбоксиметилирования хлопковой целлюлозы, а также их сравнительной оценки можно сделать вывод, что получение сульфатов ЛУМ приведет к снижению материальных затрат на производство целевых продуктов в 2-6 раз по сравнению с процессом карбоксиметилирования целлюлозы.

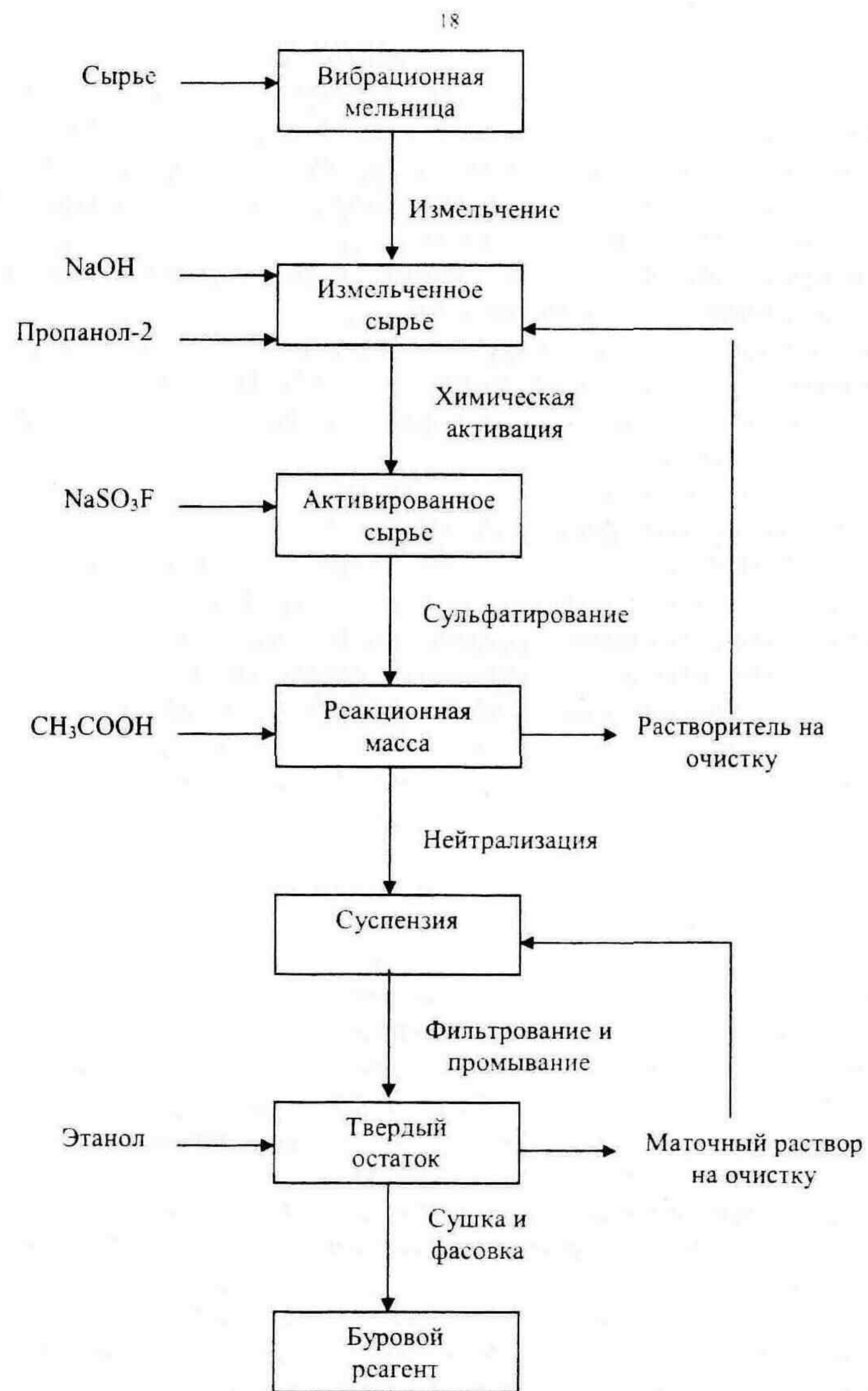


Рис. 4. Блок-схема получения буровых реагентов на основе лигноуглеводных материалов, сульфатированием фторсульфонатом натрия в среде пропанола-2

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено сульфатирование лигноуглеводных материалов – технологических отходов лесоперерабатывающих предприятий (древесина осины, березы, соломы пшеницы, костры льна и др.) различными реагентами. Получен ряд продуктов обладающих поверхностно-активными свойствами с содержанием сульфатных групп до 27,9% и растворимостью в воде и водном растворе гидроксида натрия до 96%, которые могут быть использованы для приготовления промывочных жидкостей для бурения нефтяных и газовых скважин.

2. Изучена реакция сульфатирования лигноуглеводных материалов комплексносвязанным серным ангидридом в среде ДМФА, 1,4-диоксана и диоксансульфотриоксидом в среде 1,2-дихлорэтана. Показано, что реакция сопровождается процессами деструкции лигноуглеводных материалов и конденсации лигнина, приводящими к увеличению растворимости продуктов в первом случае и уменьшению растворимости продуктов в воде и водно-щелочном растворе во втором.

3. Показано, что сульфатирование древесины осины серным ангидридом в среде трифторуксусной кислоты позволяет получать более однородные по структуре продукты по сравнению с продуктами, полученными в результате сульфатирования комплексносвязанным серным ангидридом.

4. Изучено взаимодействие лигноуглеводных материалов с фторсульфонатом натрия в спиртобензольной среде и среде пропанола-2. Установлено, что реакция протекает в основном, по гидроксильным группам компонентов лигноуглеводного комплекса. При этом продукты сульфатирования, полученные в спиртобензольной среде, лучше растворяются в воде, по сравнению с продуктами, полученными в среде пропанола-2.

5. Определена растворимость древесины осины и проведено ее гомогенное сульфатирование в смесях 5%-ного LiCl в N,N-диметилацетамиде и N-оксиде метилморфолина в N,N-диметилформамиде. Показано, что степень механического измельчения исходной древесины осины в значительной мере влияет на процесс растворения. Полученные сульфаты различных лигноуглеводных материалов отличаются высоким содержанием сульфатных групп до 27,9% и растворимостью в воде до 93%.

6. Предложена методика количественного определения содержания сульфатных групп в продуктах сульфатирования лигноуглеводных материалов методом высокочастотного кондуктометрического титрования в водных средах.

7. По результатам химического и спектрального анализа показано, что продукты сульфатирования лигноуглеводных материалов содержат в своем составе сульфозэфиры углеводной и ароматической части.

8. Проведены лабораторные испытания продуктов сульфатирования лигноуглеводных материалов в качестве компонентов промывочных жидкостей для бурения нефтяных и газовых скважин. Показано, что продукты сульфатирования лигноуглеводных материалов могут служить эффективными регуляторами реологических свойств буровых растворов.

9. Предложены технологические схемы получения сульфатированных лигноуглеводных материалов (буровых реагентов), обладающих комплексом необходимых свойств. Проведены технико-экономические расчеты производства сульфатов лигноуглеводных материалов. Показано, что получение сульфатов лигноуглеводных материалов влечет уменьшение материальных и энергетических затрат по сравнению с процессом карбоксиметилирования целлюлозы 2-6 раз.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. В.В. Леонов. Сульфатирование древесины берёзы комплексом SO_3 -диметилформамид (ДМФА) в среде ДМФА / В.В. Леонов, А.И. Галочкин, Н.Г. Сидорова // Интеграция науки, образования и производства для развития лесного хозяйства и лесопромышленного комплекса: Материалы докл. всерос. научно-практ. конф.-Воронеж.-2004.-С. 44-45.
2. В.В. Леонов. Философский анализ особенностей эмпирических исследований химической модификации лигноуглеводного сырья (древесины) / В.В. Леонов, А.И. Галочкин // Философия науки и техники: Материалы докл. всерос. научно-практ. конф.-Барнаул.- 2004.-С. 58-59.
3. В.В. Леонов. Гомогенный синтез сульфо-эфиров лигноуглеводных материалов, как перспективных реагентов для приготовления буровых растворов / В.В. Леонов, Е.Ю. Фурсова, А.И. Галочкин // V конференция молодых специалистов организаций осуществляющих виды деятельности, связанной с пользованием участниками недр на территории Ханты-Мансийского автономного округа — Югры: Материалы докл. всерос. научно-практ. конф.- Ханты-Мансийск.— 2005.-С. 57-58.
4. В.В. Леонов. О взаимодействии лигноуглеводных материалов с фторсульфонатом натрия / В.В. Леонов, А.И. Галочкин., И.В. Кузьмина // «Медицина, экология и здоровье»: Материалы докл. всерос. науч.-практ. конф.-Ханты-Мансийск.— 2005. - С. 246-249.
5. В.В. Леонов, А.И. Галочкин. Высокочастотный химический анализ продуктов сульфатирования лигноуглеводных материалов // Известия АлтГУ.— 2004. -№3.- С. 15-17.
6. Способ получения водорастворимых сернокислых эфиров лигноуглеводных материалов / В.В. Леонов, А.И. Галочкин, И.В. Кузьмина. Положительное решение о выдаче патента №2004121725/04(023365) от 01.06.2005, приоритет 15.07.2004.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах с заверенными подписями просим присылать ученому секретарю диссертационного совета Д 212.281.02 при Уральском государственном лесотехническом университете по адресу: 620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, ауд. 401.

Подписано в печать 27.12.2005

Формат 60 × 84 1/16

Усл. печ. Л 1.25

Слано в производство 31.01.2006

Бумага офсетная.

Гарнитура Таймс Нью Роман

Тираж 100 экз. Заказ № 362

Редакционно-издательский центр ЮГУ
628012, Ханты-Мансийск, ул. Чехова 16.