



А.В. Вураско
А.К. Жвирблите
А.Р. Минакова
Б.Н. Дрикер
Э.В. Мертин

**ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОНА
ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОМ
МЕТОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Екатеринбург
2012

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Кафедра химии древесины и технологии ЦБП

А.В. Вураско
А.К. Жвирблите
А.Р. Минакова
Б.Н. Дрикер
Э.В. Мертин

**ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОНА
ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОМ
МЕТОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Методические указания
к лабораторным, курсовым и выпускным квалификационным
работам для бакалавров и магистров всех форм обучения
инженерно-экологического факультета
по направлениям 240100.62, 240100.68 «Химические технологии»,
261700.62 «Технология полиграфического
и упаковочного производства»

Екатеринбург
2012

Электронный архив УГЛТУ

Печатается по рекомендации методической комиссии
факультета ИЭФ. Протокол № 2 от 26 октября 2011 г.

Рецензент – канд. хим. наук доцент Н.Н. Гулемина

Редактор Черных Л.Д.

Оператор компьютерной верстки Упорова Т.В.

Подписано в печать 20.09.12

Печать плоская

Заказ №

Формат 60x84 1/16

Печ. л. 1,63

Поз. 71

Тираж 100 экз.

Цена 8 р. 76 к.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ

Отдел оперативной полиграфии УГЛТУ

ВВЕДЕНИЕ

Цель учебно-исследовательских и лабораторных работ заключается в практическом усвоении основ технологии получения технической целлюлозы при проведении варок недревесного растительного сырья окислительно-органо-со- левентным способом в лабораторных условиях. При проведении лабораторного практикума студенты готовят варочные растворы, анализируют их на стадиях подготовки и после варки, исследуют качество полученной технической целлюлозы.

ТРЕБОВАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ, НАПИСАНИЮ ОТЧЕТОВ И ЗАЩИТЕ РАБОТЫ

При подготовке к лабораторной работе необходимо изучить теоретическую часть работы, сформулировать цель и задачи.

Перед началом лабораторной работы при собеседовании с преподавателем или инженером студент обязан:

- предоставить для обсуждения план работы, который детально составлен в соответствии с методикой работы и зафиксирован в рабочем журнале;

- обосновать все расчеты и соответствующие перерасчеты с учетом количеств веществ и объемов растворов, необходимых для наработки продукта, чтобы можно было использовать его в последующих методиках;

- пояснить химизм процессов и написать реакции, лежащие в основе всех процессов, проводимых при осуществлении методов анализа.

В отчете по лабораторной работе фиксируются все записи, касающиеся промежуточных и конечных результатов синтеза и анализа (например, данные о выходе продукта до сушки, после сушки, результаты титрований и т.д.).

При защите отчета студент должен изложить не только суть данного метода анализа и обосновать конечный результат эксперимента, но также дать исчерпывающие ответы на вопросы коллоквиума.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. МЕТОДЫ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ

Получение целлюлозы основано на том, что лигнин значительно легче целлюлозы, разрушается многими химическими реагентами. Выделение целлюлозы из древесного или другого растительного сырья называется процессом варки. В связи с тем, что лигнин является основным сопутствующим элементом, подвергаемым удалению, процесс варки называется делигнификацией.

В основу классификации методов делигнификации положены свойства и вид применяемых химикатов. Исходя из этого, все известные методы делят на группы: *кислотные, щелочные, окислительные, ступенчатые, комбинированные и органосольвентные.*

К *кислотным методам* относят сульфитный (рН менее 3), бисульфитный (рН от 3,5 до 5), моносульфитный (рН более 7), нейтрально-сульфитный (рН около 7) и щелочно-сульфитный (рН 8...10). Основными реагентами служат диоксид серы, сернистая кислота H_2SO_3 , ее кислые (бисульфиты) и средние (сульфиты) соли. В качестве катиона используют Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ .

К *щелочным методам* относятся натронный и сульфатный. Натронный используется редко и главным образом для варки лиственных пород. При сульфатной варке реагентом является смесь едкого натра и сульфида натрия ($NaOH+Na_2S$).

К *окислительным методам* относятся окислительная в водной среде, кислородно-щелочная, гидроксипероксидно-щелочная и азотнокислая делигнификации.

К *ступенчатым методам* относят двухступенчатые варки (бисульфитно-сульфитная, моносульфитно-сульфитная, моносульфитно-бисульфитная и бисульфитно-моносульфитная), в которых на разных ступенях процесса используются сульфитные варочные растворы с различным значением рН. В эту же группу входит двухступенчатый сульфитно-сульфитный способ, в котором на обеих ступенях процесса применяется сульфитная варочная кислота, но с различным содержанием основания. Существуют также варианты трехступенчатых варок с применением сульфитных варочных реагентов.

В число *комбинированных* сульфитных методов входят сульфитно-щелочные процессы, в которых сульфитный или бисульфитный способ используется лишь в первой или же в двух первых ступенях, а в последней ступени применяется какой-либо щелочной способ делигнификации – сульфатный, натронный, содовый. К комбинированным методам варки

относятся двухступенчатые сульфитно-сульфатный, сульфитно-содовый, бисульфитно-содовый, трехступенчатый бисульфитно-сульфитно-содовый и некоторые другие разновидности. К комбинированным методам также относится двухступенчатый натронно-сульфитный способ, при котором щелочной реагент (NaOH) применяется в первой ступени варки, а сульфитная кислота – во второй.

Органосольвентные методы относятся к нетрадиционным способам делигнификации растительного сырья, имеют свою классификацию и ряд преимуществ перед традиционными методами.

К преимуществам органосольвентных методов относят:

- 1) исключение из цикла производства токсичных серосодержащих соединений при варке целлюлозы;
- 2) возможность перехода на способы отбелки с почти полным (ECF) или полным (TCF) отказом от хлорсодержащих соединений;
- 3) проведение процесса делигнификации в мягких условиях с получением качественной целлюлозы;
- 4) упрощение регенерации варочных растворов, не содержащих значительного количества минеральных веществ;
- 5) возможность создания замкнутых процессов без загрязнения окружающей среды вредными выбросами;
- 6) возможность относительно низких капиталовложений и обеспечение рентабельности предприятий малой и средней мощности.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫХ МЕТОДОВ ВАРКИ

Первые научные исследования по выделению целлюлозы органическими растворителями были проведены еще в 30-х годах XX века. Варки с органическими растворителями, или органосольвентные варки (от англ. organic solvent – органический растворитель), могут осуществляться без дополнительных химических реагентов.

Большинство варок с использованием органических растворителей проводится в водноорганической среде с образованием бинарных водноорганических смесей. Растворители, используемые для делигнификации, относятся к различным классам органических соединений (одноатомные и многоатомные спирты, фенолы, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, кетоны, амины, сульфоксиды) и существенно различаются по своим свойствам и характеру взаимодействия с компонентами древесины. Классификация окислительных и органосольвентных способов варки представлена на рис. 1.

При органосольвентных варках из органических кислот чаще всего используют уксусную и муравьиную кислоты, которые обеспечивают высокий выход технической целлюлозы за счет мягких условий делигнификации и позволяют исключить применение хлорсодержащих соединений в процессе отбелки целлюлозы.

Окислительные варки проводят в водной, щелочной или кислой средах. В качестве окислителей используют молекулярный кислород, пероксид водорода или азотную кислоту различной концентрации.



Рис. 1. Классификация и взаимосвязь окислительных и органосольвентных методов варок

Более перспективным является объединение двух процессов: органосольвентного и окислительного, в этом случае делигнификация осуществляется органическими надкислотами. Надкислоты образуются при взаимодействии органической кислоты с пероксидом водорода и являются селективными окислителями лигнина. Окислительно-органосольвентные способы делигнификации обладают всеми преимуществами органосольвентных и окислительных способов, позволяя проводить процесс при атмосферном давлении и температуре ниже 100 °С, а также получать целлюлозу, не требующую дополнительной отбелки.

Новые направления в развитии методов получения целлюлозы связаны с использованием катализаторов и окислителей, ускоряющих процесс

удаления лигнина и повышающих содержание целлюлозы в конечном продукте. В качестве окислителей, способных делигнифицировать растительное сырье, часто используют экологически чистые реагенты [1]. В частности, таким реагентом может служить озон, который является сильным окислителем, и добавление которого при варке позволит интенсифицировать процесс делигнификации.

2.1. Растворители для окислительно-органо-со-львентных методов делигнификации

Растворитель в процессе окислительно-органо-со-львентной делигнификации является одновременно средой и химическим агентом. Варка целлюлозы должна обеспечить делигнификацию растительного материала. На этот процесс влияют различные морфологические, физико-химические и химические факторы. Особенностью химических реакций, приводящих к делигнификации, является то, что это гетерогенные реакции высокомолекулярных соединений, в которых большую роль играет доступность реакционных центров в структуре полимера. Растворитель способен воздействовать на комплекс всех процессов, приводящих к удалению лигнина. Изменяя с помощью органических растворителей состав и свойства варочной среды, можно оказать влияние на степень набухания и релаксационные характеристики полимерных компонентов клеточной стенки, на растворимость продуктов делигнификации, на процессы массопереноса и протекание химических реакций.

Современные знания по теории растворов не позволяют прогнозировать влияние природы растворителей на набухание и растворение полимеров. В особенности это касается смесей растворителей, одним из важнейших преимуществ которых является более высокая растворяющая способность в отношении веществ, плохо или совсем не растворимых в индивидуальных растворителях. В древесине ситуация осложняется тем, что разные по природе полимеры – лигнин и полисахариды – распределены в клеточной стенке с образованием взаимопроникающих полимерных сеток, скрепленных химическими связями и силами межмолекулярного взаимодействия [2]. Эти полимерные сетки ведут себя по-разному при контакте с растворителем. Так, древесина в некоторых органических растворителях набухает значительно хуже, чем в воде, но при добавлении отдельных из них к воде (например, этанола или ацетона) степень набухания возрастает по сравнению с чистой водой. Это можно объяснить изменением структуры чистых жидкостей при образовании смесей с водой и селективным набуханием полимеров древесины в компонентах смеси.

Обычно для оценки растворяющей способности растворителей по отношению к полимерам используют параметр растворимости, значение которого определяется энергией межмолекулярного взаимодействия в данном растворителе. Максимальная растворяющая способность наблюдается для растворителей с параметром растворимости около $11 \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5}$ [$22,5 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{0,5}$]. При этом, чем больше отличается параметр от этого значения, тем в большей степени должен быть разрушен лигнин для перехода в жидкую фазу.

Взаимодействие растворителя с растворяемым веществом приводит к сольватации растворяемого вещества молекулами растворителя, при этом важным является не только энергия межмолекулярного взаимодействия, но и его природа. В параметрах растворимости обычно выделяют составляющие, связанные с полярным взаимодействием, дисперсионным взаимодействием и водородной связью. При оценке растворяющей способности следует учитывать не только значение параметра растворимости, но и вклад в это значение отдельных составляющих. Для растворителей лигнина важную роль играют полярное взаимодействие и образование водородных связей. Полярность растворителей обычно оценивают по диэлектрической проницаемости, значение которой для индивидуальных растворителей может сильно различаться (от 2 до 180).

В щелочных процессах делигнификации образуются фрагменты лигнина в солевой форме, и вода как протонный растворитель с высокой диэлектрической проницаемостью растворяет эти лигнинные фрагменты. Введение органического растворителя в варочную среду изменяет ее диэлектрическую проницаемость и вязкость, оказывает влияние на процессы сольватации и, следовательно, изменяет растворимость лигнина и скорость транспортных процессов в среде.

2.2. Сырье для окислительно-органо-сольвентных методов делигнификации

При получении целлюлозы окислительно-органо-сольвентными методами в качестве сырья можно использовать хвойные и лиственные породы, а также недревесное растительное сырье. Для переработки древесины используют трех- и двухступенчатые способы варки, позволяющие получать легкобелимую целлюлозу из щепы лиственных (береза) и хвойных (сосна) пород с последующей стадией бесхлорной отбелки. Для переработки недревесного растительного сырья достаточно одной ступени без дополнительной отбелки.

Чаще всего в качестве недревесного растительного сырья используют отходы сельского хозяйства, такие как солома, шелуха хлебных

и крупяных злаков, которые в настоящее время не находят квалифицированного применения. К достоинствам этого сырья относятся ежегодная возобновляемость, экологическая чистота, невысокая стоимость, возможность переработки любыми способами делигнификации.

Отличительными особенностями недровесного сырья являются высокая зольность, в некоторых случаях высокое содержание красителей и пигментов (например, солома и шелуха гречихи), что создает проблемы при его переработке.

При переработке недровесного сырья щелочными методами диоксид кремния переходит в отработанный варочный раствор (черный щелок) и при регенерации щелоков откладывается в виде солей на выпарном оборудовании, снижая его производительность. Окислительно-органо-сольвентные процессы протекают, как правило, в кислой среде, поэтому почти весь диоксид кремния остается в целлюлозе и удаляется из нее при щелочной отбелке. Наличие диоксида кремния в сырье и технической целлюлозе при любом способе делигнификации нежелательно, поэтому целесообразно предварительное извлечение SiO_2 с последующей делигнификацией обескремненного сырья.

Также можно удалять пигменты и красители при переработке интенсивно окрашенного сырья – гречишной соломы и шелухи. Предварительная обработка дает возможность снизить расход пероксикарбонновых кислот при получении технической целлюлозы и обеспечить реверсию белизны.

2.3. Общая схема получения целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом

В настоящее время наиболее проработанным вариантом варок с использованием пероксикарбонновых кислот является способ MILOX, разработанный в Финляндии. Название способа MILOX происходит от сочетания нескольких начальных букв двух из трех английских слов – «milieu oxidative» (чистая окислительная среда), отражающих цель и сущность этого способа [3].

При окислительно-органо-сольвентном методе варки технологический цикл включает следующие основные стадии: подготовка раствора для варки, подготовка сырья в виде древесной щепы или сечки из однолетних растений, варка растительного сырья в одну (для недровесного растительного сырья), две или три (для древесного сырья) ступеней, промывка полученной целлюлозной массы, регенерация отработанного варочного раствора и промывных вод, сортирование и очистка полученной целлюлозы, сушка целлюлозы.

Подготовленное сырье подается на варку в варочный реактор или аппараты непрерывного действия. В процессе окислительно-органо-сольвентной варки активная часть варочного раствора в виде пероксисоединений взаимодействует с лигнином, фрагментируя его. Углеводы (целлюлоза и гемицеллюлозы) практически не подвергаются деструкции, обеспечивая высокий выход волокнистого полуфабриката.

Техническая целлюлоза остается в нерастворенном состоянии, распадается на отдельные волокна и является конечным продуктом варки. Сваренную массу промывают водой для отделения технической целлюлозы от варочного раствора. Промытая целлюлоза подвергается сортированию и очистке для удаления непроварившихся сучков, щепы, пучков волокон.

Отработанный варочный раствор содержит органические вещества, в основном низкомолекулярные фрагменты лигнина, смолы, жиры, воски, уксусную кислоту и воду. Основные активные агенты – пероксиуксусная кислота и пероксид водорода расходуются в процессе варки и не подлежат регенерации. Отработанный раствор освобождается от растворенных органических веществ и направляется на регенерацию уксусной кислоты.

2.4. Химизм окислительно-органо-сольвентных варок

Рассматриваемые методы варок имеют ряд общих черт: наличие кислородосодержащего окислителя, органического растворителя в реакционной среде при pH 2...4, большое количество органического растворителя в варочной системе, оказывающего существенное влияние не только на технологию, но и на физико-химию протекающих процессов. Это позволяет рассматривать химизм делигнификации при органо-сольвентных варках с единых позиций.

Химизм делигнификации отражает особенности, характерные для одновременного действия на лигнин органического растворителя и окислителя. Фрагментация лигнина в процессе делигнификации растительного сырья с участием пероксикарбоновых кислот протекает по гетеролитическому механизму, предложенному Гирером. При этом активные центры фенилпропановых единиц лигнина (ФПЕ) атакуются катионами гидроксония (HO^+) – электрофильными частицами, образуемыми пероксикислотами в кислой среде.

1. Расщепление связи β -O-4. Связь β -O-4 является наиболее типичной из простых эфирных связей в макромолекуле лигнина. Механизм фрагментации представлен схемой (2). Образование структуры с α = β -связью возможно и через α -C карбоний-катион.

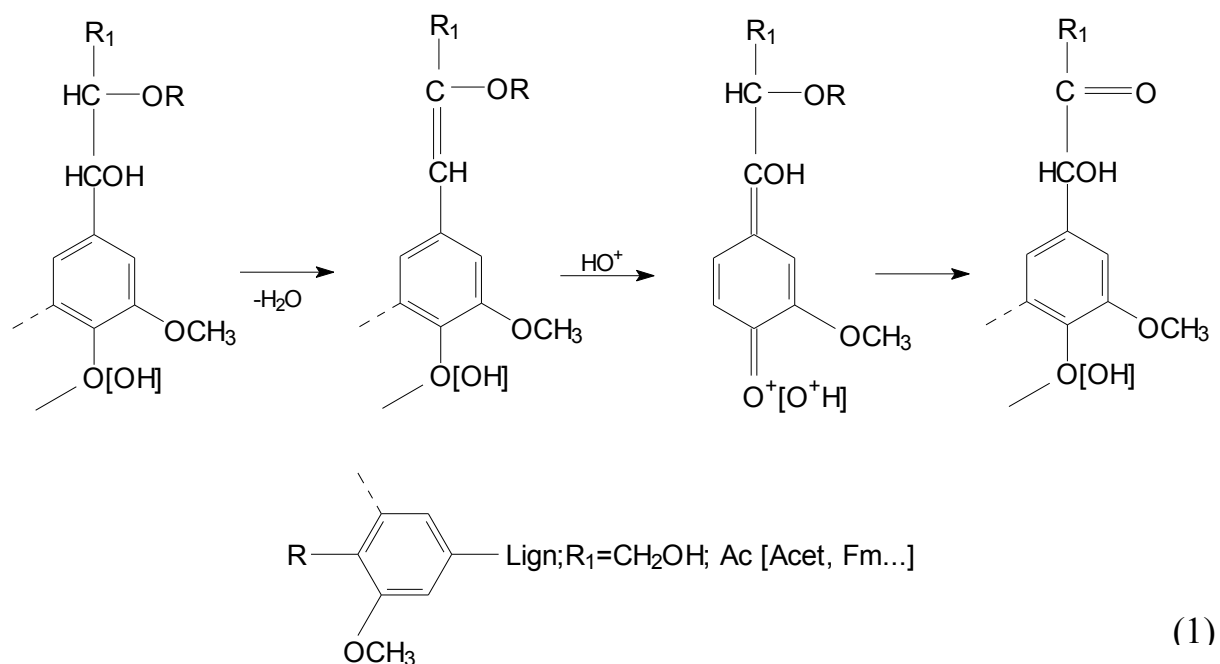


Схема механизма расщепления связи β -O-4

2. Расщепление 1- α -связи. Возможна фрагментация макромолекулы лигнина как результат вытеснения алкильной цепи (схема 2).

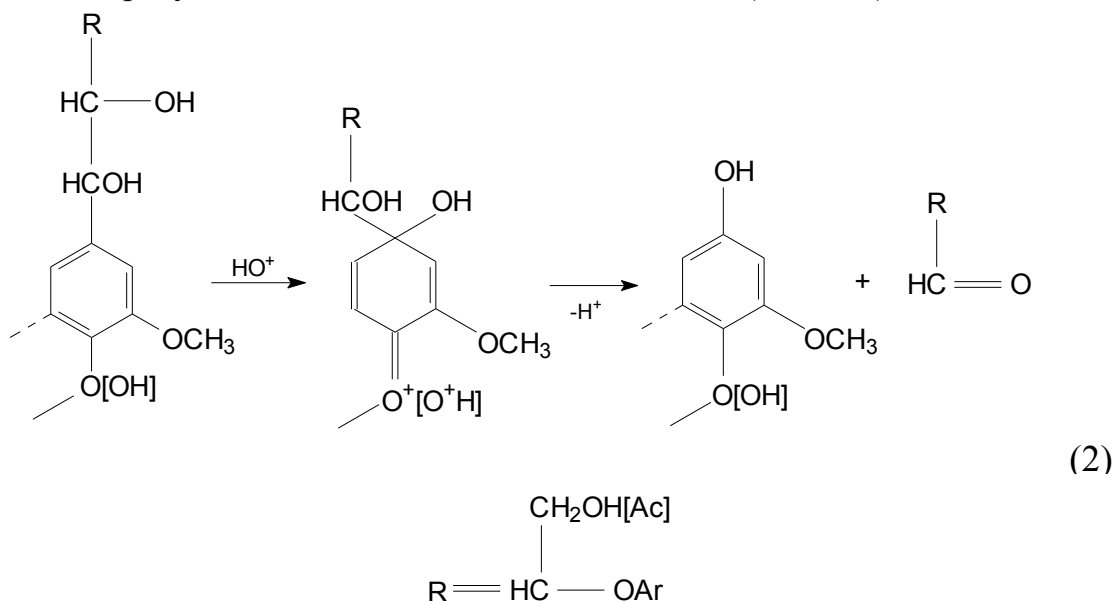


Схема механизма фрагментации за счет вытеснения алкильной цепи

3. Реакции гидроксилирования и деметилирования лигнина. Ряд реакций с участием катиона гидроксония способствуют повышению реакционной способности лигнина, хотя непосредственно к фрагментации не ведут. К ним можно отнести реакции прямого гидроксилирования

ароматического ядра и деметилирования гваяцильных (сирингильных) ФПЕ с образованием промежуточной ортохинонной структуры. Реакции расщепления ароматического ядра ведут к снижению степени ароматичности лигнина (схема 3).

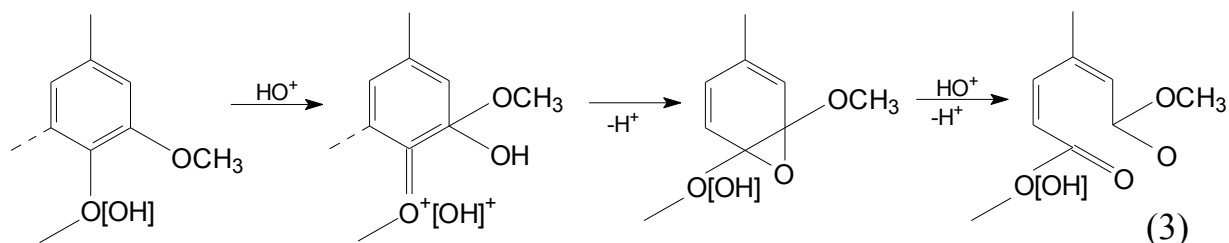


Схема механизма прямого гидроксирования ароматического ядра

4. Реакции конденсации лигнина. Для органосольвентных варок, идущих в кислой среде как с участием окислителей, так и без них, характерны реакции межмолекулярной и внутримолекулярной конденсации с образованием структур, представленных на схеме 4.

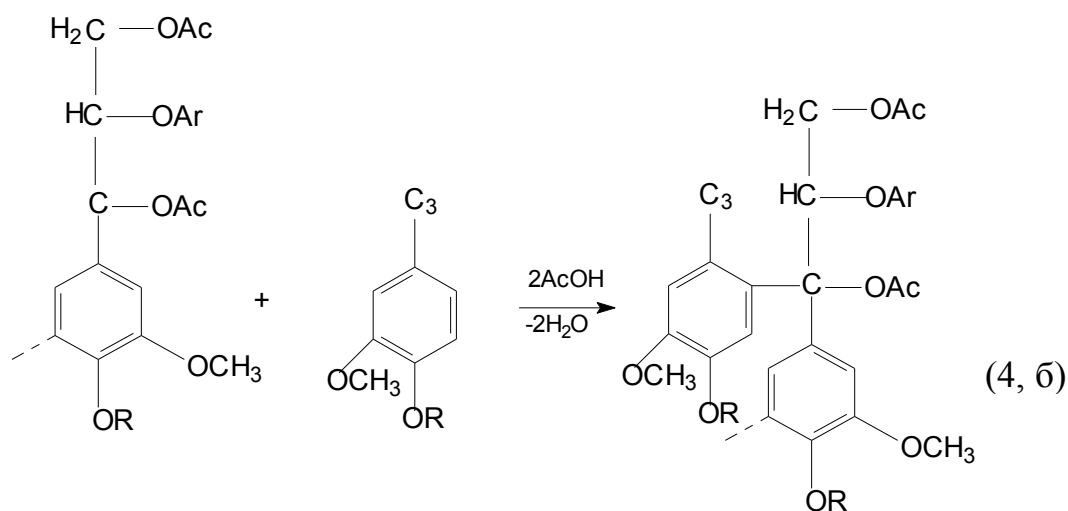
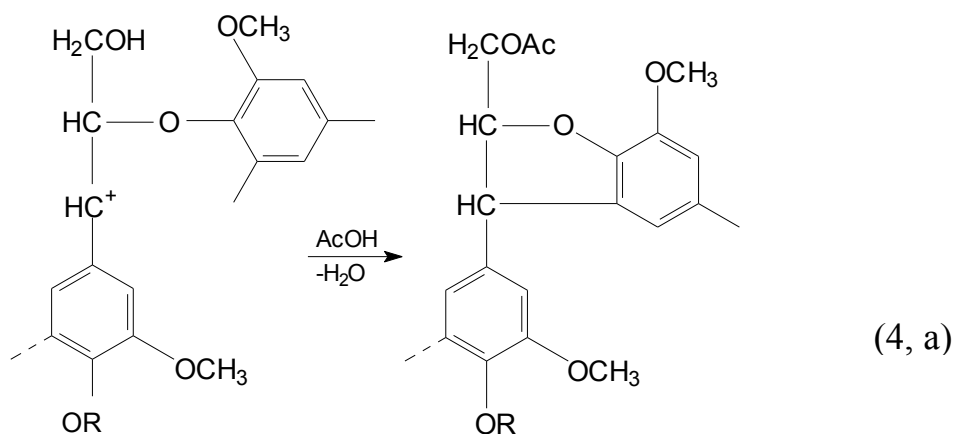


Схема внутримолекулярной (а) и межмолекулярной (б) конденсации при органосольвентных варках в кислой среде

Реакции конденсации особенно характерны при использовании для делигнификации муравьиной кислоты, имеющей кислотность на порядок выше, чем уксусная. Появление таких конденсированных структур затрудняет фрагментацию лигнина посредством химических реакций. Тем не менее, разрушение образовавшихся полимерных конденсатов возможно под действием окислителей (в частности, пероксикарбоновых кислот). В любом случае образовавшиеся полимерные продукты (олигомеры) легче разрушаются до низкомолекулярных продуктов, чем исходная макромолекула лигнина.

Деструкция полисахаридов. При окислительно-органо-сольвентных варках активное превращение лигнина по радикально-цепному механизму способствует деструкции полисахаридов с участием свободных радикалов (схема 5).

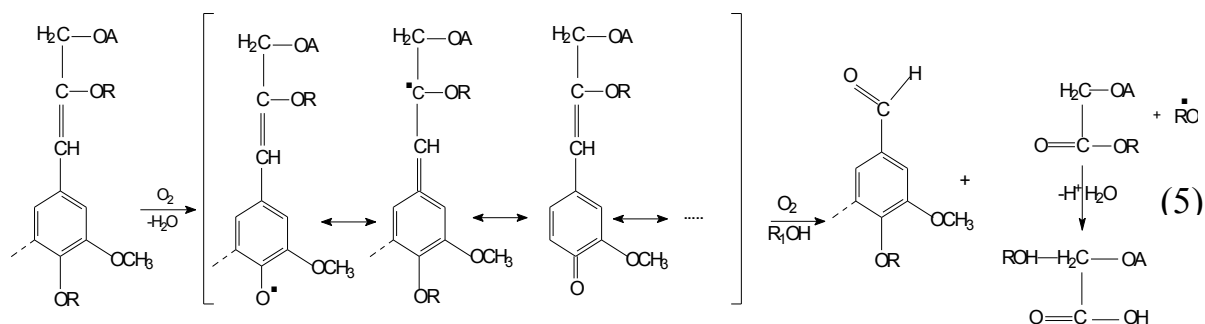


Схема реакции образования феноксильного радикала

Окислительно-гидролитическая деструкция целлюлозы при варках этого типа протекает двумя путями:

- ступенчатый процесс укорочения полимерной цепи посредством окисления концевых звеньев с последующим кислотно-катализируемым элиминированием их в виде глюконовой кислоты;
- статистическое окисление C_1 - и C_6 - атомов, приводящее к расщеплению полимерной цепи с последующей деструкцией глюкопиранозного кольца до моно- и дикарбоновых кислот (схема 6, 7).

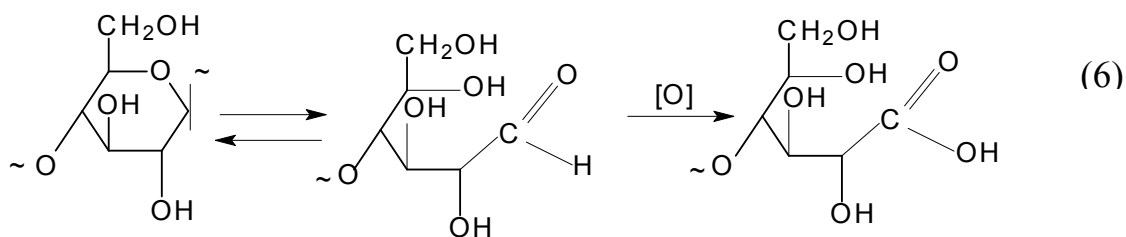


Схема реакции окисления концевых альдегидных групп

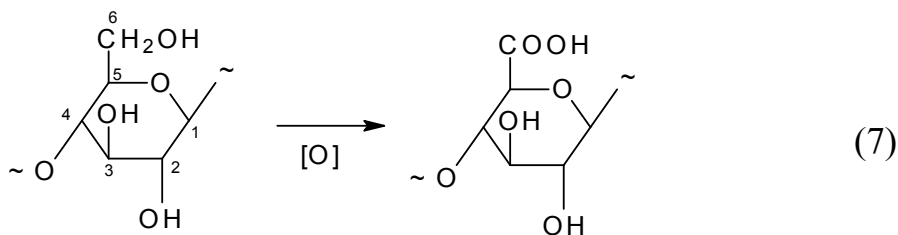


Схема реакции окисления первичных спиртовых групп

Параллельно этим процессам органический растворитель может взаимодействовать с полуацетальными гидроксилами (при C_1 -атоме) концевых звеньев (как имевшимися в нативной целлюлозе, так и образовавшимися в результате кислотно-гидролитического расщепления полимерной цепи), образуя простые и сложноэфирные группы. При этом у C_6 -атома образуются сложноэфирные структуры с уроновокислыми звеньями, появляющимися в результате окисления гидроксильной группы. Эти реакции играют положительную роль, так как препятствуют развитию дальнейшей деструкции полисахаридов.

Применение озона при окислительно-органоcольвентной делигнификации приводит к окислительной деструкции лигнина. Реакция озона с лигнином протекает в первую очередь по двойным связям боковой цепи с образованием карбонильных и пероксидных групп, а далее озон действует на ароматические структуры (схема 8).

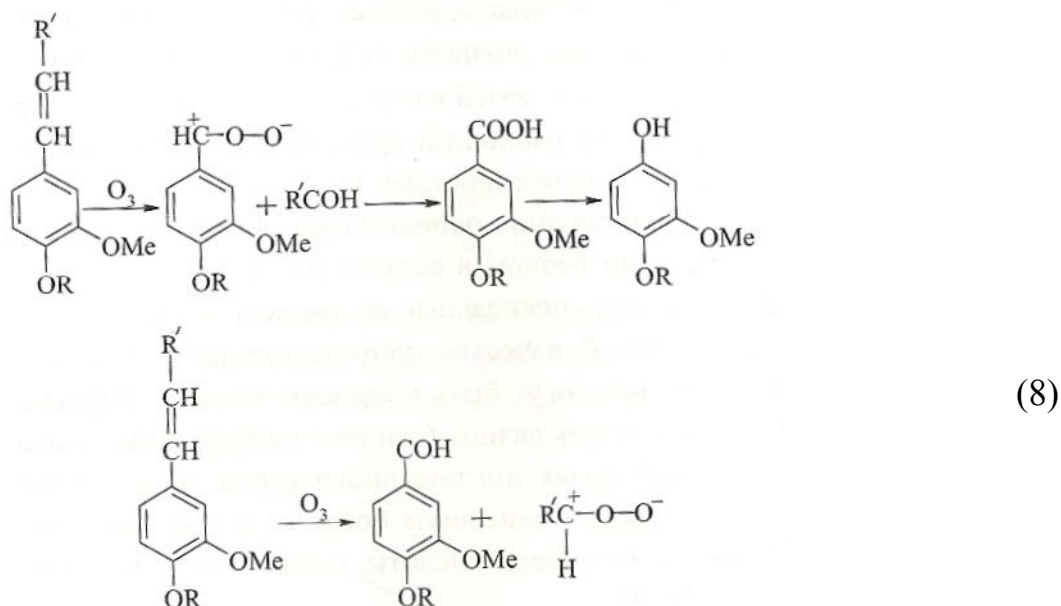


Схема реакции озона с лигнином по двойной связи боковой цепи

Однако такая последовательность соблюдается только, если ароматическое кольцо является нефенольным. В противном случае озон в первую очередь вступает во взаимодействие с фенольным ароматическим ядром, образуя соединения типа муконовой кислоты (схема 9).

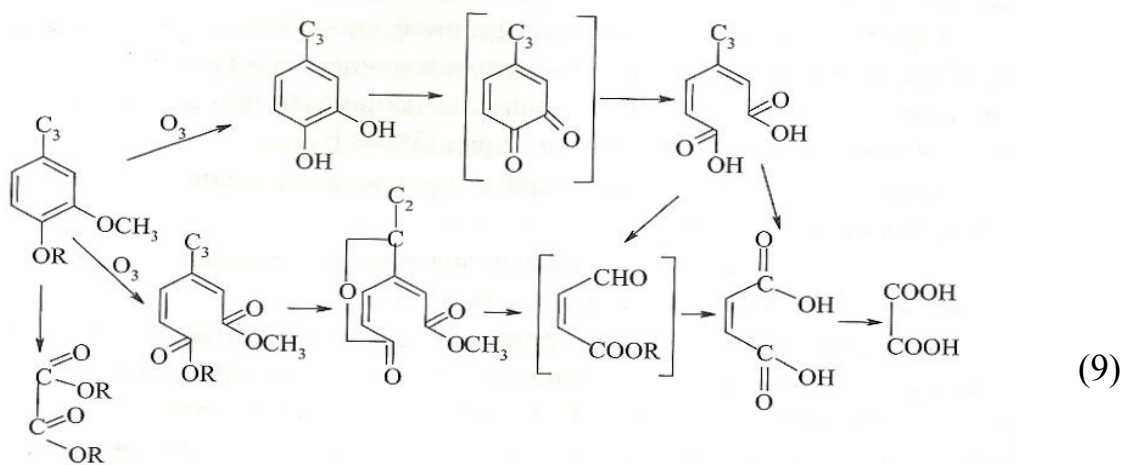


Схема взаимодействия озона с фенольным ароматическим ядром

В качестве основных конечных продуктов при продолжительном окислении озонem в водных растворах модельных фенольных соединений образуются предельные органические кислоты, такие, как щавелевая, муравьиная. В качестве промежуточных соединений на ранних стадиях озонирования могут быть выделены хиноны, пирокатехин, ароматические спирты, бензальдегиды (ванилин) и бензойные кислоты [4, 5].

Также в кислых растворах могут образовываться озониды по механизму диполярного циклоприсоединения озона к ароматическому кольцу (схема 10), далее происходит его раскрытие с образованием производных муконовой кислоты [6].

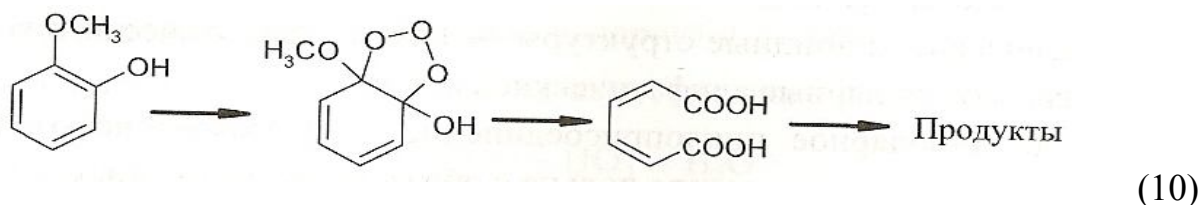


Схема механизма диполярного циклоприсоединения озона к ароматическому кольцу

2.5. Применение технических целлюлоз, полученных окислительно-органо-со- левентным способом при производстве массовых видов бумаги

При сопоставлении механических свойств МІЛОХ-целлюлозы с сульфатной установлено, что небеленая МІЛОХ-целлюлоза из древесины березы, полученная в две ступени, несколько превосходит сульфатную целлюлозу по показателю «индекс сопротивления раздиранию». Однако после щелочной пероксидной отбелики прочность МІЛОХ-целлюлозы снижается. Тем не менее, при выработке специальных видов бумаги беленая МІЛОХ-целлюлоза из древесины березы успешно заменяет сульфатную беленую целлюлозу из той же древесины.

МІЛОХ-целлюлозы из хвойных пород древесины заметно уступают по механическим свойствам аналогичным образцам сульфатных целлюлоз.

МІЛОХ-целлюлоза из недревесного растительного сырья используется, как правило, в композиции с хвойной и лиственной целлюлозами, так как длина волокон однолетних растений мала и не превышает 0,2...1,0 мм, к тому же велико содержание паренхимных клеток неволокнистого характера. Тем не менее композиции, составленные из хвойной и лиственной целлюлозы, успешно могут заменить от 30 до 50 % (а в ряде случаев до 70 %) лиственной (березовой) целлюлозы. Использование МІЛОХ-целлюлозы из однолетних растений совместно с древесной целлюлозой позволяет сочетать высокую прочность и хорошую обезвоживаемость с высокими бумагообразующими и оптическими свойствами недревесных целлюлоз. Кроме того, МІЛОХ-целлюлозы из однолетних растений исключительно эффективны при получении бумаги с высокой пухлостью без значительных требований к ее прочностным свойствам.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

6. ПРОВЕДЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫХ ВАРОК В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

6.1. Приготовление и анализ равновесной перуксусной кислоты

Для получения перуксусной (ПУК) кислоты нужной концентрации необходимо рассчитать количества всех входящих в состав композиции реагентов. Для этого проводят анализ исходных компонентов.

Определение концентрации пероксида водорода. Определение концентрации H_2O_2 в водном растворе проводят методом титрования перманганатом калия.

Из анализируемого раствора пероксида водорода пипеткой отбирают 1 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора пипеткой отбирают пробу 10 мл и переносят в колбу для титрования, добавляют 1 мл 2 N раствора H_2SO_4 и 30 мл дистиллированной воды. Полученную смесь титруют 0,1 N раствором перманганата калия до появления устойчивой розовой окраски.

Концентрацию пероксида водорода ($C_{H_2O_2}$, %) рассчитывают по формуле

$$C_{H_2O_2} = \frac{V_{KMnO_4} N_{KMnO_4} mЭ \cdot 100 \cdot 1000}{V_{ПР}},$$

где V_{KMnO_4} – объем раствора $KMnO_4$, израсходованный на титрование пробы, мл;

N_{KMnO_4} – нормальность перманганата калия (0,1 N);

$mЭ$ – миллиэквивалент пероксида водорода (0,017 мг/моль);

$V_{ПР}$ – объем пробы, взятой на титрование (10 мл).

Определение концентрации уксусной кислоты. Определение концентрации уксусной кислоты в водном растворе ледяной уксусной кислоты проводят прямым титрованием раствором гидроксида натрия.

Из анализируемого раствора уксусной кислоты отбирают пипеткой 1 мл, который переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора пипеткой отбирают аликвоту 10 мл и, перенеся ее в колбу для титрования, туда же добавляют 10 мл дистиллированной воды, 3...5 капель фенолфталеина. Затем смесь титруют 0,1 N раствором гидроксида натрия до появления устойчивой розовой

окраски. Концентрацию уксусной кислоты (C_{CH_3COOH} , %) рассчитывают по формуле

$$C_{CH_3COOH} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot m_{\text{Э}} \cdot 100 \cdot 1000}{V_{\text{ПР}}},$$

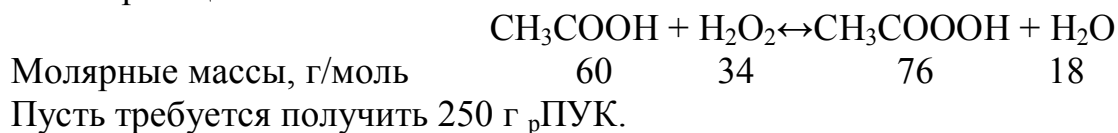
где V_{NaOH} – объем раствора NaOH, израсходованный на титрование пробы, мл;

N_{NaOH} – нормальность гидроксида натрия (0,1 N);

$m_{\text{Э}}$ – миллиэквивалент уксусной кислоты (0,06005 мг/моль);

$V_{\text{ПР}}$ – объем пробы, взятой на титрование (10 мл).

Получение равновесной перуксусной кислоты (рПУК). рПУК получают путем смешивания ледяной уксусной кислоты (не менее 96,0 %) с пероксидом водорода (33,0...35,6 %) при температуре 20 ± 5 °С. Соотношение уксусной кислоты и пероксида водорода поддерживается равным 1,5:1. В качестве катализатора используют концентрированную серную кислоту. Равновесная реакция:



Теоретическое количество уксусной кислоты m_{CH_3COOH} , необходимое для получения 250 г рПУК, составит

$$m_{CH_3COOH} = \frac{60 \cdot 250}{76} = 197,4 \text{ г.}$$

При эквимолярных количествах реагентов (1:1) необходимо 197,4 г уксусной кислоты, а при избыточном соотношении 1,5:1 количество уксусной кислоты составит

$$m_{CH_3COOH} = 197,4 \cdot 1,5 = 296,1 \text{ г.}$$

Объем уксусной кислоты (V_{CH_3COOH} , мл) рассчитывается с учетом плотности и концентрации раствора:

$$V_{CH_3COOH} = \frac{m_{CH_3COOH} \cdot 100}{C_{CH_3COOH} \cdot \rho_{CH_3COOH}},$$

где ρ_{CH_3COOH} – плотность уксусной кислоты (1,06 г/см³);

C_{CH_3COOH} – концентрация уксусной кислоты, определенная по справочнику в зависимости от плотности (96,0 %).

Для расчета необходимого количества пероксида водорода воспользуемся аналогичными соотношениями:

$$m_{H_2O_2} = \frac{34 \cdot 250}{76} = 111,8 \text{ г.}$$

Объем пероксида водорода ($V_{H_2O_2}$, мл) рассчитывается с учетом плотности и концентрации раствора:

$$V_{H_2O_2} = \frac{m_{H_2O_2} \cdot 100}{C_{H_2O_2} \cdot \rho_{H_2O_2}},$$

где $\rho_{H_2O_2}$ – плотность пероксида водорода (1,136 г/см³);

$C_{H_2O_2}$ – концентрация пероксида водорода, определенная титрованием перманганатом калия (35,6 %).

Масса серной кислоты составляет 2 % от массы пероксида водорода и уксусной кислоты:

$$m_{H_2SO_4} = (296,1 + 111,8)0,02 = 8,16 \text{ г.}$$

Объем серной кислоты ($V_{H_2SO_4}$, мл) с учетом плотности и концентрации раствора:

$$V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4} \cdot 100}{C_{H_2SO_4} \rho_{H_2SO_4}},$$

где $\rho_{H_2SO_4}$ – плотность серной кислоты (1,811 г/см³);

$C_{H_2SO_4}$ – концентрация серной кислоты, определенная по справочнику, в зависимости от плотности (95,4 %).

Необходимый объем уксусной кислоты отмеряют цилиндром и помещают в колбу на 500 мл. В эту же колбу добавляют необходимое количество серной кислоты, объем которой отбирают пипеткой. После перемешивания к полученной смеси из бюретки по каплям добавляют необходимый объем пероксида водорода. По окончании прикапывания смесь перемешивают и оставляют на 24 часа при комнатной температуре. Готовую рПУК хранят в холодильнике. Перед использованием рПУК анализируют.

Анализ рПУК. В готовой композиции рПУК определяют концентрацию пероксиуксусной кислоты и пероксида водорода.

Из анализируемой композиции рПУК пипеткой отбирают 1 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора пипеткой отбирают в колбу для титрования аликвоту 10 мл, туда же добавляют 1 мл 2 N серной кислоты H_2SO_4 и 30 мл дистиллированной воды. Полученную смесь титруют 0,1 N раствором перманганата калия $KMnO_4$ до слабой розовой окраски (V_1). После этого добавляют 1 шпатель сухого йодида калия KI и 5 мл 0,5 % раствора крахмала и титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ до полного обесцвечивания (V_2).

Концентрация пероксида ($C_{H_2O_2}$, г/л) водорода рассчитывают по формуле

$$C_{H_2O_2} = \frac{V_1 N_1 m \mathcal{E}_1 \cdot 100}{V_{np} \cdot 10 \cdot \rho},$$

где V_1 – объем перманганата калия, пошедший на титрование пробы, мл;
 N_1 – нормальность перманганата калия (0,1 N);
 $m \mathcal{E}_1$ – миллиэквивалент пероксида водорода (0,017 мг/моль);
 V_{np} – объем пробы, взятой на титрование (1 мл);
 ρ – плотность H_2O_2 , г/см³.
 Концентрацию рПУК ($C_{пук}$, г/л) рассчитывают по формуле

$$C_{пук} = \frac{V_2 N_2 m \mathcal{E}_2 \cdot 100}{V_{np} \cdot 10 \cdot \rho},$$

где V_2 – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы, мл;
 N_2 – нормальность тиосульфата натрия (0,1 N);
 $m \mathcal{E}_2$ – миллиэквивалент надуксусной кислоты (0,038 мг/моль);
 V_{np} – объем пробы, взятой на титрование (1 мл);
 ρ – плотность рПУК, г/см³.

6.2. Общие правила и условия проведения варок

Варки проводят в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном обратным холодильником и мешалкой (рис. 2). В колбу загружают 20 г абсолютно сухого сырья (а.с.с.), заливают необходимым объемом рПУК в соответствии с гидромодулем 1:10 и расходом к массе а.с.с. Включают обратный холодильник, мешалку и контактный термометр. Начало варки фиксируют с момента достижения температуры 90 °С. Продолжительность варки при температуре 90 °С составляет 150 мин.

По окончании процесса варки колбу охлаждают, целлюлозную массу выгружают посредством вымывки. Промывают ее проточной и дистиллированной водой до нейтральной рН, отжимают, сушат и анализируют.

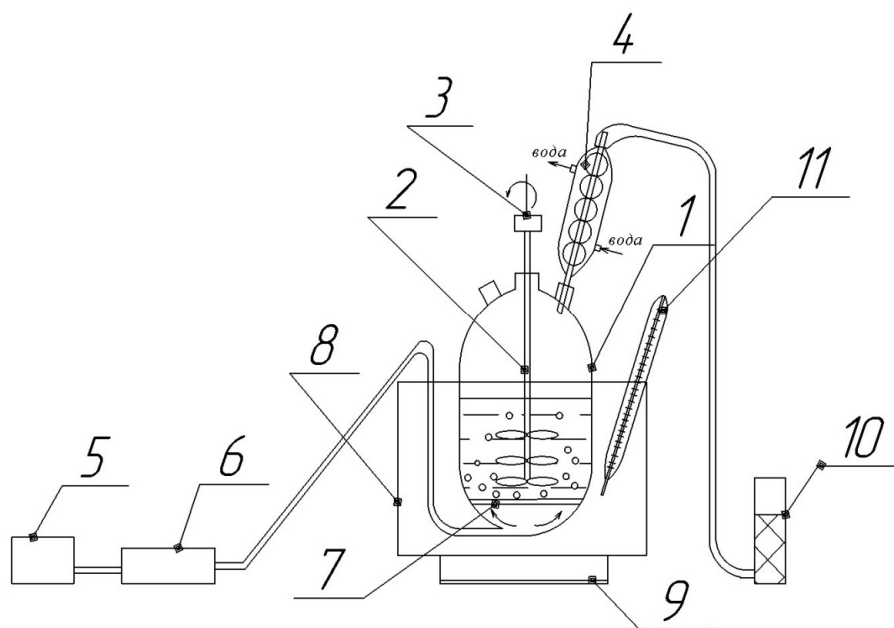


Рис. 2. Установка для получения целлюлозы окислительно-органо-
 сольвентным способом в присутствии озона

1 – стеклянный реактор; 2 – мешалка; 3 – привод мешалки; 4 – обратный холодильник;
 5 – компрессор; 6 – озонатор; 7 – стеклянная пористая перегородка; 8 – водяная баня;
 9 – электроплитка; 10 – угольный адсорбер; 11 – термометр

6.3. Расчет расхода p ПУК для получения целлюлозы

Расход основного варочного агента p ПУК при окислительно-органосольвентных варках выше, чем при традиционных методах варки. Так, расход активной щелочи при сульфатных варках составляет от 10 до 24 % от а.с.с. (или 0,1...0,24 г/г к массе а.с.с.) в зависимости от требования к качеству получаемой технической целлюлозы. При окислительных варках расход p ПУК составляет 0,4...1,6 г/г от а.с.с. и во многом определяется качеством и видом используемого сырья.

При проведении опытных варок в лабораторных условиях необходимо задаться следующими параметрами варки:

- вид и количество сырья, подлежащего варке, г;
- расход p ПУК (на основе проведенного анализа), мл;
- гидромодуль варки;
- температура и продолжительность варки.

Например, для варки взято 20 г недревесного растительного сырья в виде шелухи овса, расход p ПУК к массе а.с.с задан 0,4 г/г, концентрация

$m_{\text{рПУК}}$, определенная по анализу $m_{\text{рПУК}}$, равна 16 %, тогда для варки необходимо взять $m_{\text{рПУК}}$ в количестве:

$$m_{\text{ПУК}} = m_{\text{а.с.с.}} \cdot R_{\text{ПУК}} = 20 \cdot 0,4 = 8 \text{ г,}$$

где $m_{\text{ПУК}}$ – масса $m_{\text{рПУК}}$, г;
 $m_{\text{а.с.с.}}$ – масса абсолютно сухого сырья, г;
 $R_{\text{ПУК}}$ – расход $m_{\text{рПУК}}$, г;

$$V_{\text{ПУК}} = \frac{100m_{\text{ПУК}}}{C_{\text{ПУК}}} = \frac{100 \cdot 8}{16} = 50 \text{ мл,}$$

где $V_{\text{ПУК}}$ – объем $m_{\text{рПУК}}$, мл;
 $m_{\text{ПУК}}$ – масса $m_{\text{рПУК}}$, г;
 $C_{\text{ПУК}}$ – концентрация $m_{\text{рПУК}}$, %.

6.4. Анализ полученной технической целлюлозы

Анализ технической целлюлозы, полученной окислительно-органо-сольвентным методом, проводится теми же способами, что и при традиционных методах получения целлюлозы. Основной особенностью является определение остаточного лигнина, или массовой доли лигнина в технической целлюлозе. Для анализа используют следующие стандартные методики.

Определение влажности целлюлозы (ГОСТ 16932). Этот способ наиболее простой, хорошо воспроизводимый и достаточно точный. Высушивание осуществляется в сушильном шкафу при температуре $(103 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. Высушивание лучше всего проводить в широких низких бюксах, которые обеспечивают свободный доступ воздуха к материалу. При сушке должен быть обеспечен достаточный обмен воздуха, иначе вследствие повышенного парциального давления водяных паров внутри шкафа в материале может остаться некоторое количество влаги (до 0,5 %). Нельзя также помещать в шкаф с высушенными образцами новые навески, так как это сразу же повысит содержание в шкафу водяных паров.

Чистый пустой бюкс высушивают в сушильном шкафу при температуре $(103 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Постоянный вес считается достигнутым, когда разница в весе при двух последовательных взвешиваниях не станет менее 0,1 % от исходного веса бюкса (или образца). Бюкс охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием и взвешивают. Кладут в бюкс навеску около 1 г исследуемого сырья. Сушат бюкс с навеской при темпе-

ратуре (103 ± 2) °С в течение 3...4 часов, затем, плотно закрыв бюкс крышкой (перед тем, как вынуть его из сушильного шкафа), охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Перед взвешиванием крышку бюкса на короткое время приоткрывают, чтобы уравнять давление воздуха. Повторяют высушивание в течение 1 часа и высушивают образец до тех пор, пока не будет достигнут постоянный вес.

Расчет содержания влаги в образце проводят по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} 100,$$

где m – масса пустого бюкса с крышкой, г;

m_1 – масса бюкса с навеской до высушивания, г;

m_2 – масса бюкса с навеской после высушивания, г.

Иногда рассчитывают не влажность, а сухость образца.

$$K_{\text{сух}} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} = \frac{100 - X}{100}.$$

Чтобы найти значение абсолютно сухого веса материала, необходимо величину взятой воздушно-сухой навески умножить на коэффициент сухости.

Определение содержания α -целлюлозы (ГОСТ 6840). Способ основан на обработке целлюлозы 17,5 %-м раствором гидроксида натрия и гравиметрическом определении нерастворившегося остатка после промывки 9,5 %-м раствором гидроксида натрия и высушивания.

Берут навеску воздушно-сухой целлюлозы массой около 3 г, помещают в фарфоровый стакан вместимостью 150 см³ и заливают 45 см³ 17,5 %-го NaOH, температура которого (20 ± 2) °С. Раствор гидроксида натрия заливают порциями: вначале приливают 15 см³ и осторожно в течение 2...3 мин размешивают целлюлозу стеклянной палочкой с плоским концом. Затем доливают остальную часть раствора 30 см³ и ещё равномерно и осторожно размешивают в течение 1 мин. Стакан со смесью покрывают часовым стеклом и помещают в термостат с температурой (20 ± 2) °С на 45 мин, считая с начала обработки целлюлозы щёлочью.

По истечении этого времени к массе приливают 45 см³ дистиллированной воды (20 ± 2) °С, осторожно перемешивают в течение 1,5 мин и переносят массу на стеклянный фильтр или на воронку Бюхнера на высушенный до постоянного веса бумажный фильтр. Целлюлозную массу равномерно распределяют и отсасывают фильтрат в колбу Бунзена. Остаток на фильтре при слабом вакууме промывают в три приёма по 25 см³ 9,5 %-м раствором гидроксида натрия с температурой (20 ± 2) °С. Общая продолжительность промывки щёлочью должна быть 2...3 мин.

После отсоса щёлочи волокно промывают отдельными порциями дистиллированной воды при температуре 18...20 °С с промежуточным отсосом. Промывку ведут до нейтральной реакции по фенолфталеину. Промытый остаток (α -целлюлозу) пинцетом переносят в предварительно высушенный до постоянной массы бюкс и высушивают в сушильном шкафу при температуре (103±2) °С в течение 6...7 часов до постоянной массы. По окончании сушки бюкс помещают в эксикатор, охлаждают и взвешивают.

Массовую долю α -целлюлозы, % к массе а. с. целлюлозе, вычисляют по формуле

$$X_a = \frac{m_1 - m}{g} 100,$$

где m – масса пустого бюкса, г;

m_1 – масса бюкса с высушенной α -целлюлозой, г;

g – а. с. навеска целлюлозы, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,3 %.

Определение остаточного лигнина (ГОСТ 11960). Берут навеску целлюлозы массой около 1 г, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в химический стакан емкостью 500 мл и смачивают 15 мл кислотной смеси, состоящей из 6 частей серной кислоты концентрацией 75 % и 1 части ортофосфорной кислоты концентрацией 85 %. Стакан с пробой помещают в водный термостат температурой (35±0,5) °С и выдерживают 45 мин при периодическом перемешивании содержимого стакана. По истечении указанного времени в стакан добавляют 400 мл дистиллированной воды, содержимое стакана нагревают до кипения и кипятят 15 мин. Стакан оставляют на 10 мин для охлаждения и отстаивания выделившегося лигнина.

Раствор с осадком лигнина фильтруют через два высушенных до постоянного веса бумажных фильтра и промывают раствором 0,5 г/л хлористого натрия до полного удаления следов кислоты, используя в качестве индикатора метиловый оранжевый. Фильтры с остатком лигнина высушивают в сушильном шкафу при температуре (103±2) °С до постоянной массы.

Массовую долю лигнина (X) в процентах к а. с. пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{\Phi_L - \Phi}{g} 100,$$

где Φ_L – масса фильтров с лигнином, г;

Φ – масса фильтров, высушенных до постоянного веса, г;

g – а. с. навеска целлюлозы, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, округленное до 0,1 %.

Определение набухания (ГОСТ 7516). Из подготовленной пробы на штамп-прессе вырубают образцы целлюлозы в виде кружков диаметром (30 ± 1) мм с отверстием в центре кружка диаметром (9 ± 1) мм. Стержень с двумя пластинками взвешивают на технических весах с точностью до 0,02 г, нанизывают на него 10 кружков целлюлозы и снова взвешивают. По разности находят массу кружков целлюлозы. Затем стержень с целлюлозой и пластинками помещают в стеклянный цилиндр, в который предварительно заливают 70 см^3 17,5 %-го раствора NaOH с температурой $(20 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ и закрепляют зажимом в крышке прибора таким образом, чтобы нижняя пластина находилась на расстоянии около 5 мм от дна цилиндра.

После пятиминутного набухания целлюлозы (время отсчитывают по секундомеру с момента опускания стержня в раствор щелочи) стержень с кружками целлюлозы поднимают и закрепляют в крышке цилиндра так, чтобы целлюлоза находилась выше уровня щелочи. В течение 5 мин дают стекать избытку щелочи с целлюлозы. Затем стержень с целлюлозой вынимают из цилиндра и осторожно осушают фильтровальной бумагой стержень над верхней пластинкой, наружные стенки пластинок и имеющиеся в пластинках отверстия.

Следует избегать прикосновения фильтровальной бумаги к набухшим образцам целлюлозы, а также их придавливания (на набухшую целлюлозу должна действовать только сила тяжести верхней пластинки). После обсушивания стержень с набухшей целлюлозой и пластинками взвешивают. Степень набухания по массе (в %) рассчитывают по формуле

$$X_{л} = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m} 100,$$

где m – масса стержня с двумя пластинками, г;

m_1 – масса стержня с пластинками и кружками целлюлозы до набухания, г;

m_2 – масса стержня с пластинками и кружками целлюлозы после набухания, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 20 %.

Определение белизны (ГОСТ 7690). Для определения белизны целлюлозы изготавливают отливки диаметром 90 мм и минимальной массой $200 \text{ г} \cdot \text{м}^2$, что соответствует 1,3 г абсолютно сухой целлюлозы в одной отливке. Пробу целлюлозы разрывают на кусочки. Отбирают 6,5...7 г целлюлозы в пересчете на а. с. вещество, заливают 1000 мл дистиллированной воды и разбивают дезинтегратором до состояния, при котором волокна полностью разделены без заметного их укорочения.

Из полученной суспензии изготавливают четыре отливки следующим образом: суспензию перемешивают и отфильтровывают через

предварительно смоченный бумажный фильтр. Для получения равномерной отливки воронку располагают горизонтально на колбе для фильтрования под вакуумом. В воронку наливают 200 мл суспензии, отсасывают насосом. Извлекают отливку из воронки и укладывают ее верхней стороной на фильтр.

Отливки прессуют на прессе при давлении 300 кПа в течение 1 мин.

После прессования отделяют от отливки фильтры, а затем отливки развешивают и сушат при комнатной температуре до 85...95 % сухости в течение 1,5...3 ч. Отливки тщательно предохраняют от загрязнений, воздействия света и тепла. Белизну отливок измеряют на лейкометре.

Определение содержания гемицеллюлоз (ГОСТ 9002). 5 г воздушно-сухой целлюлозы, взвешенной с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу на 250 мл с притертой пробкой. Пипеткой добавляют 100 мл 5 %-го раствора едкого натра (20 ± 2) °С и содержимое колбы хорошо перемешивают. Затем колбу ставят на 2 ч на водяную баню с температурой (20 ± 2) °С и периодически хорошо встряхивают содержимое колбы. По истечении этого времени смесь фильтруют через стеклянный фильтр с пористой пластинкой, дважды пропуская фильтрат через остаток на фильтре.

Из полученного фильтрата пипеткой отбирают 25 мл и переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, в которую приливают 10 мл 1,5 N раствора бихромата калия. Затем осторожно прибавляют 35 мл концентрированной серной кислоты. Через 5 мин (за это время колбу часто встряхивают) содержимое колбы охлаждают (реакция взаимодействия серной кислоты с водой является экзотермической) и доводят до метки дистиллированной водой. Пипеткой отбирают 50 мл раствора в колбу на 250 мл, прибавляют 10 мл 20 %-го раствора йодистого калия и ставят на 5 мин в темное место. Затем содержимое колбы титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Конец титрования определяют по переходу окраски жидкости от синей в бирюзово-зеленую.

Параллельно проводят холостое определение с 25 мл 5 %-го раствора едкого натра. Содержание гемицеллюлоз (в %) определяют по формуле

$$S = \frac{(b - a) 0,000675 \cdot 100 \cdot 250 \cdot 1000}{25 \cdot 50g} .$$

где a – расход тиосульфата натрия при титровании щелочного фильтрата, мл;

b – то же при холостом определении;

g – навеска а. с. целлюлозы, г;

0,000675 – количество целлюлозы в граммах, соответствующее 1 мл 0,1 N раствора $K_2Cr_2O_7$.

Проводят два параллельных определения и за результат принимают среднее арифметическое, выраженное с точностью 0,2 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кремляков И.В. Озон и его использование в целлюлозно-бумажной промышленности [Текст] / И.В. Кремляков, М.И. Буйницкая // Обзор информ. – М., 1990. 28 с.
2. Райхардт К. Р. Растворители и эффекты среды в органической химии [Текст] / под общ. ред. К. Р. Райхардта. М.: Мир, 1991. 763 с.
3. Siesto A., Poppius-Levlin K. Peroxyformic acid pulping of nonwood plants by the MILOX method [Текст] // Pulping and bleaching Part I. Tapri.1995. № 10. С. 235–240.
4. Dore M. Ozonation des phenol setdes acides phenoxy-acetiques [Text] / M. Dore, B. Langlais, B. Legube // Water Research.- 1978.– Vol 12.– N 6.– P. 413–425.
5. Ferron B. Comparative Study of Ozonation of Two Lignin Model Compounds: Cniferil Alcohol and Ferulic Acid. Identification of Some By-products [Text] / B. Ferron, J.P. Croue, M. Dore // Ozone Science and Engineering. – 1995. – Vol. 17. – P. 687–699.
6. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М., 1974. 321 с.