

И.В. Липин

Институт химии Коми научного центра Уро РАН

Липин Иван Викторович родился в 1986 г., окончил в 2008 г. Санкт-Петербургскую лесотехническую академию им. С. М. Кирова, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории химии растительных полимеров Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН. Имеет 10 печатных работ в области химии лигноцеллюлозных материалов.

E-mail: lipinivan86@gmail.com

КИНЕТИКА ГИПОХЛОРИТНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО ЛИГНИНА

Изучена возможность использования потенциометрического метода для исследования процесса окисления небеленой хвойной сульфатной целлюлозы гипохлоритом натрия.

Ключевые слова: кинетика, лигнин, гипохлорит натрия

Большое практическое значение для всех процессов отбеливания целлюлозы имеют вопросы кинетики. Знание кинетических закономерностей дает возможность сознательно управлять факторами, воздействующими на скорость процесса и качество получаемой беленой целлюлозы.

Появление приборов нового поколения, их компьютеризация и современное программное обеспечение позволяют по-новому подойти к исследованию окислительных процессов, в частности отбеливания сульфатной целлюлозы, обнаружить новые способы применения потенциометрии в решении исследовательских и прикладных задач.

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электрического сигнала (потенциала) специального датчика (измерительного электрода) от состава анализируемого раствора. В идеальном случае измерительный электрод избирательно (селективно) реагирует на определенный ион (или группу ионов), а его потенциал зависит от содержания этих ионов в растворе и подчиняется уравнению Нернста.

На практике наблюдается некоторое несоблюдение этих положений, выражающееся в мешающем влиянии некоторых ионов (для каждого типа электрода своих), а также в отклонении реальной крутизны электродной функции S от теоретического значения*.

Цель нашей работы – изучение возможности использования потенциометрического метода для исследования окисления небеленой хвойной сульфатной целлюлозы гипохлоритом натрия.

Навеску воздушно сухой целлюлозы массой 0,156 г смачивали водой, размешивали стеклянной палочкой до однородной массы, переносили в толстостенный широкий стакан вместимостью 150 см³, добавляли дистиллированную воду (около 20 см³). Стакан помещали на магнитную мешалку, перемешивали суспензию целлюлозы до полного ее роспуска, добавляли воду до общего объема 100 см³ (точно), устанавливали измерительные электроды и подключали к компьютеру с программой, позволяющей одновременно накапливать с высокой скоростью в виртуальном журнале данные о температуре и окислительно-восстановительном потенциале (ОВП) с интервалом 1 с. Через 1...2 мин перемешивания к суспензии целлюлозы добавляли микропипеткой расчетное количество раствора гипохлорита натрия, что вызывало мгновенное изменение

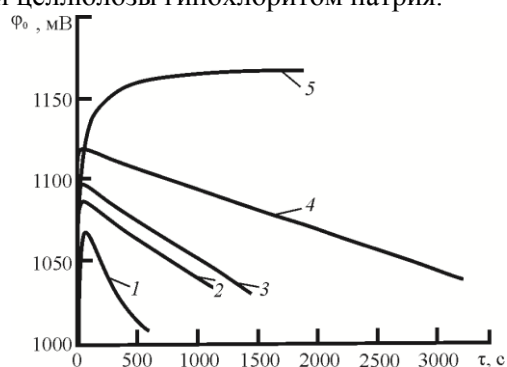


Рис. 1. Общий вид кривой ОВП во времени τ , снятой при обработке суспензии хвойной сульфатной целлюлозы гипохлоритом натрия при температуре 22,0 °С: 1 – 4 – номера опытов, соответствующие табл. 1, 2; 5 –

* Туманова Т.А. Физико-химические основы отбеливания целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1984. 216 с.
© Липин И.В., 2012

ОВП. В работе использованы современные комбинированные электроды, входящие в комплект к многоканальному прибору «Мультитест ИПЛ-103», позволяющему одновременно измерять до трех параметров.

Поскольку гипохлорит натрия сразу начинает реагировать с остаточным лигнином сульфатной целлюлозы, то скорость его расходования можно оценить по кривой изменения ОВП (рис. 1). Аппроксимация линейного участка уравнением $y = Ax + B$ и анализ тангенса угла наклона (коэффициент B) позволяет оценить скорость реакции расходования окислителей. Численная обработка результатов и графики выполнены в программе Microsoft Excel.

Как видно из рис. 1, на кривой изменения ОВП во времени линейный участок находится в области потенциалов +1030...1060 мВ (относительно хлорсеребряного электрода). С помощью метода наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты уравнения линеаризации и погрешности ($A \pm \Delta A$, $-B \cdot 10^2$, $\pm \Delta B \cdot 10^2$), а также $K_{эф} \cdot 10^2$.

В ходе последующего эксперимента было изучено поглощение гипохлорита натрия небеленой хвойной сульфатной целлюлозой со степенью делигнификации 10,7 ед. каппа при различных значениях pH (2,7; 3,5; 6,3). Условия обработки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчет соотношения масс активного Cl_2 и остаточного лигнина (pH 2,7)

№ опыта	Навеска сульфатной целлюлозы (в. с. ц.), г	Масса остаточного лигнина в навеске [L], мг	Объем раствора $NaClO$, cm^3	Масса акт. Cl_2 в растворе $NaClO$, мг	Соотношение масс акт. $Cl_2/[L]$
1	0,156	2,40	2,4	2,53	1,1
2	0,156	2,40	3,6	3,79	1,6
3	0,156	2,40	4,2	4,42	1,8
4	0,156	2,40	6,0	6,31	2,6

Таблица 2

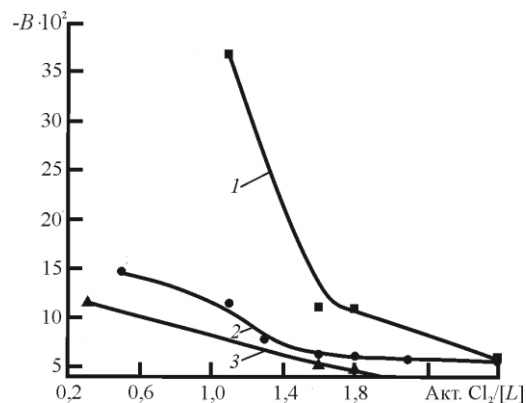
Условия эксперимента и коэффициенты уравнения линеаризации

№ опыта	Соотношение масс акт. $Cl_2/[L]$	Участок линеаризации		A	$\pm \Delta A$	$-B \cdot 10^2$	$\pm \Delta B \cdot 10^2$
		ОВП _н	ОВП _к				
		мВ					
1	1,1	1065,16	1030,07	1064,82	0,05	15,92	0,04
2	1,6	1065,00	1030,00	1064,98	0,01	5,05	0,02
3	1,8	1065,00	1030,00	1064,72	0,03	4,73	0,01
4	2,6	1065,00	1039,94	1065,00	0,01	2,52	0,01

Кинетические данные (скорость изменения ОВП при 22,0 °С), которые соответствуют скорости поглощения гипохлорита натрия при различной его дозировке, приведены в табл. 2.

С повышением pH от 3,5 до 6,3 изменяется состав окислителей в гипохлоритной системе, исчезает молекулярный хлор, начинает преобладать хлорноватистая кислота и появляется небольшое количество гипохлорит-ионов. Эти изменения должны найти отражение в кинетических закономерностях изучаемых реакций.

Рис. 2. Влияние соотношения масс акт. $\text{Cl}_2/[L]$ на скорость реакции при различном pH: 1 – 2,7; 2 – 3,5; 3 – 6,3



Влияние кислотности среды, а значит, и состава окислителей на скорость их реакции с лигнином сульфатной целлюлозы иллюстрируют кривые, представленные на рис. 2.

При всех соотношениях реагентов по мере повышения pH отмечается снижение скорости реакции активного хлора с остаточным лигнином, т.е. эффективная константа скорости расходования гипохлорита натрия выше в кислой среде (при меньших значениях pH), что объясняется большей реакционной способностью молекулярного хлора по сравнению с другими компонентами (HClO , ClO) гипохлоритного раствора.

Поступила 20.10.11

I.V. Lipin

Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch of RAS

Kinetics of Oxidation Residual Lignin by Hypochlorite Sodium

The possibility of using potentiometric method of monitoring the redox reactions of reagents with bleached kraft pulp and chlorine hypochlorite to study the kinetics of the process has been studied.

Keywords: kinetics, lignin, sodium hypochlorite.
