

РГБ ОД
22 СЕН 1998

На правах рукописи

Айзенштадт Аркадий Михайлович

**ОКСРЕДМЕТРИЯ В ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДРЕВЕСИНЫ**

05.21.03 - технология и оборудование химической переработки
древесины, химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Архангельск
1998

Работа выполнена в Архангельском государственном техническом университете на кафедре физической и коллоидной химии.

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор Боголицын К.Г.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Дейнеко И.П.;

доктор химических наук
Афанасьев Н.И.;

доктор химических наук,
профессор Новоселов Н.П.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный университет растительных полимеров.

Защита состоится « 1 » 12 1998 г.
в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д063.50.02 в Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии им.С.М.Кирова по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5, 2-е учебное здание.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке академии.

Автореферат разослан « 9 » 10 1998 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета



Калинин Н.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Решение важных народнохозяйственных задач, стоящих перед целлюлозно-бумажной промышленностью, предусматривает интенсификацию существующих и разработку новых совершенных технологических процессов, обеспечивающих рациональное и комплексное использование природного сырья, получение качественной продукции с высоким выходом, решение вопросов охраны окружающей среды, а также внедрение автоматизированных систем оперативного контроля и управления технологическими процессами. Эти задачи могут быть решены только на основе глубокого изучения механизма сложнейших реакций, протекающих при реализации основных технологических процессов получения целлюлозного полуфабриката.

Анализ литературных данных показал, что в данном направлении проведены большие теоретические и экспериментальные исследования, позволяющие создать научные основы различных способов делигнификации. Вместе с тем сложность и многообразие протекающих химических реакций обуславливают наличие целого ряда нерешенных вопросов, связанных с объяснением основных закономерностей изменения реакционной способности лигнина в зависимости от функционального состава и строения структурной единицы, от способа химической переработки растительного сырья.

В рамках единой концепции процессов делигнификации древесины ответы на эти вопросы можно получить, определив надежный критерий оценки реакционной способности органического полимера в реакциях окисления - восстановления.

Настоящая работа направлена на определение основных физико-химических параметров, характеризующих реакционную способность вещества в редокс-взаимодействии. Что делает предпочтительным использование с этой целью метода косвенной оксрелметрии с использованием неорганических окислительно-восстановительных систем в качестве медиатора.

Другим, не менее важным, направлением исследований с точки зрения оптимизации технологии и развития экоаналитики является создание современных оперативных способов контроля качества и состава

технологических жидких сред, сточных и природных вод и реализующих их автоматизированных систем.

Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований Федеральной целевой научно-технической программы «Новые материалы и химические продукты» (подпрограмма «Комплексное использование древесного сырья»), реализуемой до 2000 года.

Цель и задачи работы. Целью настоящей работы является совершенствование процессов химической переработки древесины на основе характеристики реакционной способности и определения основных закономерностей редокс-превращений компонентов лигнинного и углеводного характера в технологических и природных средах.

Реализация поставленной цели предусматривает решение следующих теоретических и экспериментальных задач:

1. Определение окредметрического критерия оценки реакционных свойств органических компонентов древесины лигнинного и углеводного характера в реакциях редокс-взаимодействия.
2. Выбор окислительно-восстановительных систем (ОВС), перспективных для использования в качестве медиаторов при исследовании реакционной способности органических компонентов древесины.
3. Исследование основных закономерностей редокс-превращений органических соединений лигнинного и углеводного характера в данных ОВС, создание физико-химической модели превращений.
4. Разработка аналитических окредметрических методов контроля компонентного состава технологических жидких сред, сточных и природных вод.

Научная новизна. Развитие теоретических основ метода косвенной окредметрии применительно к химии древесины позволило впервые определить надежный критерий оценки реакционной способности в окислительно-восстановительных превращениях природных редокс-полимеров. В качестве такого критерия предложено использовать величину их «эффективного потенциала». Разработан способ его определения на основе проведения реакции взаимодействия органического субстрата с неорганической обратимой окислительно-восстановительной системой (медиатором). Определен ряд перспективных медиаторов, уточнен механизм самопревращений в них. Определены

экспериментальные условия, при которых используемые медиаторы отвечают требованиям термодинамической обратимости.

Уточнен механизм окисления модельных соединений структурного звена лигнина и углеводных компонентов окислительно-восстановительными системами в нейтральной и щелочной средах, определены кинетические и термодинамические характеристики процесса. На основании анализа литературных данных и полученных экспериментальных результатов предложен механизм редокс-взаимодействия лигнинных и углеводных веществ с ОВС в кислой среде. Рассчитаны значения «эффективного потенциала» ряда модельных соединений структурного звена лигнина; показано, что величина этого параметра зависит от функционального состава и строения органического субстрата и характеризует его реакционную способность. Установлена корректность использования метода для оценки реакционной способности мономерных модельных соединений и препаратов лигнина.

На основании оценки реакционной способности основных компонентов технологических растворов, сточных и природных вод определен физико-химический (окредметрический) параметр, характеризующий качественно и количественно компонентный состав данных жидких сред, позволяющий оперативно оценивать состояние жидкой экосистемы техногенного и природного характера.

Практическая ценность работы. Разработаны, испытаны в лабораторных и производственных условиях и переданы для внедрения на предприятия отрасли высокоинформативные физико-химические способы оперативного контроля основных технологических процессов получения целлюлозного полуфабриката, биохимической переработки сульфитных щелоков, очистки сточных вод. Впервые в отечественной и зарубежной практике созданы и внедрены на предприятиях отрасли аналитические автоматические агрегативные системы, реализующие данные способы.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих международных симпозиумах, всесоюзных, всероссийских и отраслевых научных и научно-практических конференциях: «Исследования в области химии древесины» (Рига, 1981 г.), «Актуальные проблемы развития лесопромышленного комплекса» (Архангельск, 1982 г.), «Химия внешнесферных комплексных

соединений» (Красноярск, 1983 г.), «Рациональное использование водных ресурсов Европейского Севера» (Архангельск, 1984 г.), «Исследования в области химии древесины» (Рига, 1985 г.), «Химия и использование лигнина» (Рига, 1987 г.), «Пути повышения эффективности ЦБП» (Коряжма, 1988 г.), «Совершенствование и развитие сульфит-целлюлозного производства» (Краснокамск, 1989 г.), «On Wood and Pulping Chemistry» (США, Роли, 1989 г.), «Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины» (Архангельск, 1990 г.), «Cellukon-90» (Чехословакия, Братислава, 1990 г.), «Symposium on cellulose and lignocellulosics chemistry» (Китай, Гуанчжоу, 1991 г.), «Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных» (Чолпон-Ата, 1991 г.), «Chemia koordynacyjna» (Польша, Краков, 1993 г.), «Лесохимия и органический синтез» (Сыктывкар, 1994 г.), «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 1995 г.), «Chemia koordynacyjna» (Польша, Варшава, 1995 г.), «Cellulose and Lignocellulosics-96» (Китай, Пекин, 1996 г.), «Экоаналитика-96» (Краснодар, 1996 г.), «The problems of solvation and complex formation in solutions» (Иваново, 1998 г.). Основное содержание работы изложено в 41 публикации, из них 9 авторских свидетельств и патентов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Концепция оценки реакционной способности лигнина в реакциях окислительно-восстановительного взаимодействия;
- Окредметрический метод определения окислительно-восстановительного потенциала лигнинных компонентов как критерия их реакционной способности в редокс-превращениях.
- Перспективные окислительно-восстановительных системы на основе соединений металлов переменной валентности и оптимальные условия их применения в качестве медиаторов;
- Окредметрические способы аналитического контроля компонентного состава и интегральных показателей качества природных и техногенных жидких сред, разработанные с учетом выделения и изучения механизма взаимодействия основных потенциалопределяющих компонентов с медиатором;
- Автоматизированная универсальная система аналитического контроля показателей качества и компонентного состава жидких сред.

Личное участие автора. Диссертантом поставлены и обоснованы цели и задачи работы, выбраны экспериментальные подходы к их решению, интерпретированы и обобщены полученные результаты. Автор принимал непосредственное участие в выполнении экспериментальных и теоретических исследований, в лабораторных и производственных испытаниях разработанных способов и средств контроля состава технологических жидких сред. Опубликованные работы написаны им лично или в соавторстве.

Объем и структура диссертации. Объем диссертации 356 с., из них 329 с. основного текста, включая 63 таблицы, 139 рисунков. Библиография -338 наименований. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов по результатам исследований, списка используемых литературных источников и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Любые процессы химической переработки растительного сырья, очистки природных и сточных вод связаны с взаимодействием различных окислительно-восстановительных систем искусственного или естественного происхождения, органической или неорганической природы. Поэтому несомненным является тот факт, что данные окред- взаимодействия не только определяют технологические режимы получения продукции, но и существенно влияют на дальнейшее использование отходов, технологию очистки сточных вод. Последнее в значительной степени оказывает воздействие на экологическую ситуацию в регионе с развитым лесопромышленным комплексом.

Поэтому сложившаяся в настоящее время неблагоприятная экологическая ситуация регионов с большой концентрацией предприятий химической переработки древесины требует решения задач, связанных с оптимизацией существующих и разработкой новых, экологически более чистых, технологий получения продукции. Важная роль при этом должна отводиться установлению основных физико-химических параметров, определяющих реакционную способность вещества, и способам ее регулирования в том или ином технологическом процессе, а также созданию современных оперативных автоматизированных систем контроля состава технологических жидких сред, сточных и природных вод.

Некоторые экологические проблемы могут быть решены при использовании принципов оксрeдметрии. Применение данного физико-химического метода позволяет ввести обобщенный показатель качества жидких сред - потенциальную способность их к окислению, то есть характеристику не только общего количества компонентов, способных вступать в редокс-взаимодействия, но и изменения компонентного состава анализируемых сред и дифференциального вклада в общее значение окисляемости различных по скорости окисления компонентов. Научные положения данного физико-химического метода достаточно известны, однако развитие его теоретических основ и приемов практического применения в химии древесины актуально и в настоящее время.

1. Критерий оценки реакционной способности органических компонентов технологических жидких сред, природных и сточных вод

Для предприятий химической переработки древесины (целлюлозно-бумажной, гидролизной и микробиологической промышленности) одними из основных компонентов, которые отражают эффективность применяемой технологии получения продукта или же очистки промышленных выбросов, являются вещества лигнинного и углеводного характера.

Лигнин и его производные относятся к композиционно неоднородным полимерам, отдельные фрагменты и группы макромолекул которых значительно различаются донорно-акцепторными свойствами. Отличительным свойством природных полифенольных соединений лигнинного типа является их хорошо выраженная способность к окислению с образованием хинонных форм и возникновением окислительно-восстановительных систем по типу гидрохинон - хинон. В соответствии с определением Кассиди и Куна лигнин можно отнести к классу редокс-полимеров, содержащих функциональные группы, способные к обратимому окислительно-восстановительному взаимодействию. Исходя из этого, одной из основных характеристик редокс-полимеров является восстановительная емкость. Экспериментально она может быть определена по химическому составу полимера в окисленной и восстановленной формах или по изменению концентрации восстановителя (окислителя) в растворе. Поэтому при

рассмотрении свойств редокс-полимеров необходимо учитывать функцию распределения редокс-групп по их стандартному потенциалу и функциональную связь окислительного потенциала с содержанием групп в редокс-полимере в окисленной и восстановленной формах и величиной их соотношения. В исследованиях, связанных с вопросами теоретических основ метода косвенной оксидометрии и практики его применения было показано, что за окислительный потенциал редоксита следует принимать потенциал, измеренный в растворе, содержащем окислительно-восстановительную систему (медиатор), находящуюся в редокс-равновесии с редокситом. Дальнейшее развитие теоретических основ оксидометрии в химии древесины позволяет определять основной физико-химический параметр редокс-состояния полимера - «эффективный потенциал» как критерий реакционной способности органического субстрата в реакциях окисления - восстановления.

Прямое измерение потенциала для таких соединений, как модельные соединения структурного звена лигнина и его препараты, практически невозможно. Однако, используя принципы оксидометрии, мы можем измерить этот потенциал относительно обратимой ОВС, используемой в качестве медиатора. В этом случае начальный окислительный потенциал медиатора по уравнению Нернста можно записать следующим образом:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[Ox]_{01} \gamma_{ox}}{[Red]_{01} \gamma_{red}} \quad (1)$$

В результате редокс-взаимодействия потенциал изменится, и тогда для медиатора

$$E_2 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[Ox]_{1\tau} \gamma_{ox}}{[Red]_{1\tau} \gamma_{red}}, \quad (2)$$

для модельного соединения

$$E_2^1 = E_2^* + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[Ox]_{2\tau}}{[Red]_{2\tau}}, \quad (3)$$

где

$$E_2^* = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{\gamma_{ox2}}{\gamma_{red2}} \quad (4)$$

Достижение равновесия при редокс-взаимодействии в исследуемой реакционной среде характеризуется равновесным потенциалом. В нашем случае при равновесии мы можем рассматривать следующее равенство: $E_2 = E_2^1$. И тогда правые части уравнений (2) и (3) будут также равны. Получаем уравнение

$$E_2^* = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{([\text{Ox}]_{1\tau} \gamma_{\text{ox}})^{1/n_1} [\text{Red}]_{2\tau}^{1/n_2}}{([\text{Red}]_{1\tau} \gamma_{\text{red}})^{1/n_1} [\text{Ox}]_{2\tau}^{1/n_2}} \quad (5)$$

где E_2^* - эффективный потенциал органического вещества;

E_1^0 - стандартный потенциал окислительно-восстановительной системы, используемой в качестве медиатора.

Так как стандартный электродный потенциал медиатора известен, а также известны коэффициенты активности неорганических ионов (γ), то по уравнению (5) можно рассчитать E_2^* для модельных соединений лигнина и его препаратов.

Однако при расчете значений «эффективного потенциала» любых соединений необходимым условием является знание механизма процесса окисления исследуемых веществ для определения равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм конкурирующих систем. Поэтому начальной задачей в проведении такого рода исследований является выбор оптимального медиатора. Эта задача не менее важна и для оценки реакционной способности углеводных компонентов. Вещества данной группы, согласно литературным данным, в противоположность лигнинным компонентам, не являются соединениями с ярко выраженными донорно-акцепторными свойствами. Для них характерны процессы окисления, протекающие без образования конкурирующих с медиатором окислительно-восстановительных систем. Это делает принципиально невозможным определение для соединений данного класса значений «эффективного потенциала». Однако знание механизма их окислительно-восстановительных взаимодействий с медиатором, а также сравнение кинетических характеристик этого взаимодействия, определенных в оптимальных условиях для различных построению представителей данной группы соединений, дает возможность оценить их реакционную способность.

2. Физико-химическая характеристика окислительно-восстановительных систем на основе солей металлов переменной валентности

До последнего времени проявляемый интерес к различным окислительно-восстановительным системам на основе солей металлов переменной валентности был связан прежде всего с их практическим использованием в аналитических целях. Однако предъявляемые требования к окислительно-восстановительным системам, используемым в методе косвенной оксрeдметрии (а это прежде всего термодинамическая обратимость, подчиненность уравнению Нернста, устойчивость значений оксрeд-потенциала и быстрое достижение равновесного потенциала), значительно ограничивают круг потенциальных медиаторов. Кроме того, основным экспериментальным параметром, позволяющим значительно изменять реакционную способность органических компонентов древесины, является величина pH, поэтому добавляется еще одно условие использования ОВС - возможность проведения измерений в широком диапазоне изменения данного параметра. К сожалению, таких универсальных систем не существует. Однако, используя несколько ОВС, проявляющих свойство медиатора в различных средах, можно успешно применять оксрeдметрию для исследовательских целей в широком диапазоне pH.

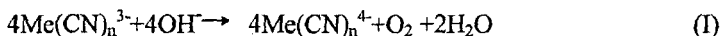
В этом плане наиболее перспективными являются ОВС на основе цианокомплексов металлов переменной валентности ($Fe^{3+/2+}$ и $W^{4+/5+}$) и ОВС на основе сульфатов металлов переменной валентности ($Ce^{4+/3+}$ и $Fe^{3+/2+}$). Кроме того, эффективность применения той или иной системы для проведения исследования различных химических реакций, лежащих в основе технологических процессов (например, делигнификации древесины), либо окислительных превращений компонентов природных и сточных вод определяется в основном двумя факторами - стандартным окислительно-восстановительным потенциалом ОВС и условиями проведения реакции. С этой точки зрения данные классы окислительно-восстановительных систем также представляют значительный интерес. В табл.1 приведены значения стандартного потенциала рассматриваемых ОВС и условия, при которых они могут удовлетворять требованиям к медиатору.

Таблица 1

Характеристика окислительно-восстановительных систем		
Система	Условия применения	E_0 , мВ
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{pH} > 7$	360
$[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}/[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$	$\text{pH} \geq 7$	457
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$	$\text{pH} \leq 7$	770
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	$\text{pH} < 7$	1770

2.1. Исследование физико-химических свойств систем на основе цианокомплексов металлов переменной валентности

В литературе мало освещены вопросы устойчивости цианокомплексов вольфрама и железа, кроме того, встречающиеся данные носят весьма противоречивый характер. Вместе с тем отмечается, что самопроизвольное разложение цианокомплексов в щелочной среде сопровождается выделением кислорода. В качестве гипотезы нами использована следующая схема самопревращений в водных растворах этих солей:



Здесь $n=6$, если металл (Me) - железо; $n=8$, если - вольфрам.

Для детального изучения этого процесса использовали спектрофотометрию в области длин волн 200-500 нм. Экспериментальные данные показали, что скорость восстановления Окс-формы увеличивается с ростом окислительно-восстановительного потенциала (рис.1). Установлено, что за 1 час прирост концентрации восстановленной формы соответствует убыли концентрации окисленной с точностью до 1%. Результаты определения концентрации растворенного кислорода электрохимическим датчиком позволили рассчитать отношение $\Delta[\text{Ox}]/\Delta[\text{O}_2]$, которое для всех исследуемых растворов составило $4,2 \pm 0,4$.

Таким образом, можно предположить наличие общего механизма реакций редокс-взаимодействия цианокомплексов металлов переменной валентности в нейтральной и щелочной средах. В последующих экспериментах для изучения механизма самопроизвольных процессов, протекающих в растворах данных соединений, мы использовали растворы феррицианида и ферроцианида калия, так как в этих растворах скорость самопревращений имеет наименьшее значение. Кроме того, в данном случае практически можно пренебречь фотохимическими процессами,

оказывающими влияние на механизм превращений в растворах цианокомплексов вольфрама.

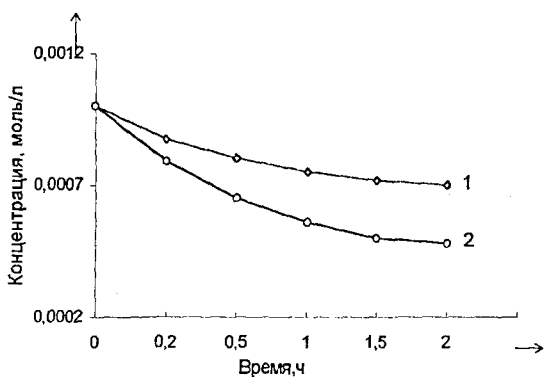


Рис. 1. Изменение концентрации окс-формы по времени: 1- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$,
2 - $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ (1M NaOH, T=298K, $C_0=0,001$ моль/л.

С учетом найденных коэффициентов молярного поглощения и значений оптической плотности при длинах волн, соответствующих максимумам в спектрах поглощения, рассчитывали концентрации феррицианида и ферроцианида в реакционной среде во время эксперимента. Полученные данные показали, что уменьшение концентрации феррицианида калия практически полностью соответствует увеличению концентрации образовавшегося ферроцианида калия только в продолжении первых 6-7 часов (средняя относительная разница для различных начальных концентраций составила 1,7%). При продолжении эксперимента эта величина возрастает до 12,5%. Следовательно, механизм самопревращений можно разделить на две стадии, причем первая стадия процесса связана с количественным превращением феррицианида в ферроцианид.

Проведенные в различных условиях эксперименты по самопревращению раствора феррицианида калия позволили оценить влияние на них pH среды, добавки в исходную смесь различного количества ферроцианида калия, температуры.

Анализ полученных нами экспериментальных данных полностью подтвердил предложенную в качестве рабочей гипотезы схему (I),

реализующуюся на первой стадии процесса самопревращений в растворах цианокомплексов металлов переменной валентности. Вторая стадия этих превращений является многостадийным процессом, связанным с необратимым расходом $\text{Me}(\text{CN})_n^{4-}$ и O_2 , образующихся по реакции (I).

В табл.2 приведены значения констант скорости реакции первой стадии процесса самопроизвольного превращения цианокомплексов вольфрама и железа и активационные параметры данного процесса.

Таблица 2

Кинетические и термодинамические характеристики процесса

Комплекс	k , л/(моль•мин)	E_a , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , кДж/(моль•К)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$(1,5 \pm 0,1)10^{-2}$	$38,4 \pm 0,2$	$35,7 \pm 0,2$	-161 ± 3
$\text{W}(\text{CN})_8^{3-}$	$(5,5 \pm 0,4)10^{-2}$	$31,2 \pm 0,1$	$28,7 \pm 0,1$	-175 ± 2

Для определения границ применимости ОВС на основе цианокомплексов железа и вольфрама в качестве медиатора нами получены зависимости потенциалов данных редокс-систем от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в широком диапазоне изменения концентрации щелочи (растворитель) при температуре 25°C.

Полученные результаты позволили установить, что окислительно-восстановительные системы на основе цианокомплексов железа и вольфрама могут быть использованы в качестве медиаторов в методе косвенной оксидметрии, однако для успешного их применения и проведения точных потенциометрических расчетов окислительно-восстановительных свойств окисляемых веществ необходимо учитывать механизм самопроизвольных превращений, протекающих в этих системах. Однако данным возмущающим фактором можно пренебречь, если использовать ОВС при следующих экспериментальных условиях:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ - $\text{pH} > 7,5$ (максимальная концентрация щелочи в качестве растворителя 3,0 моль/л), $C_{\text{ок}}:C_{\text{ред}}=1 \div 100$;

$[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}/[\text{W}(\text{CN})_8]^{4+}$ - $\text{pH} \geq 7,0$ (максимальная концентрация щелочи в качестве растворителя 0,1 моль/л), $C_{\text{ок}}:C_{\text{ред}}=1 \div 100$.

2.2. Свойства окислительно-восстановительных систем на основе сульфатов металлов переменной валентности

Для оценки возможности применения редокс-систем на основе сульфатов железа и церия в качестве медиаторов в методе косвенной оксрeдметрии необходимо было прежде всего изучить вопросы, связанные с устойчивостью химических соединений, образующих окс- и ред-формы ОВС, и условия термодинамической обратимости данных форм. Для решения поставленных задач нами были использованы спектрофотометрические (УФ-, ИК- и КР-спектроскопия) и потенциометрические методы. Установлено, что УФ-спектры сернокислых растворов сульфатов железа(II) и церия(III) не изменяются в течение 20 часов, тогда как оптическая плотность в точке максимума растворов Fe(III) и Ce(IV) уменьшается с течением времени. Это явление, на наш взгляд, может быть связано как с процессом гидролиза в системе, так и возможностью самопроизвольного одноэлектронного перехода типа: $Me^{n+1} \rightarrow Me^n$.

В настоящее время считается установленным факт образования в водных растворах сульфата железа (III) моноядерного гексоаквокомплекса $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, который впоследствии медленно превращается в полиядерный гидроксокомплекс (ПЯГК), причем нестабильность состава растворов, содержащих Fe^{3+} , и определяется кинетикой этого перехода. В свою очередь скорость образования ПЯГК зависит от pH среды (концентрации кислоты), поэтому одной из задач данных исследований, явилось определение граничной концентрации H_2SO_4 , при которой процесс образования ПЯГК можно считать остановленным.

Критерием стабильности состава водных сернокислых растворов сульфата железа (III) может являться постоянство величины коэффициента молярного поглощения (ϵ) при длине волны, соответствующей максимуму (303 нм).

Полученные коэффициенты молярного поглощения растворов сульфата железа (III) при различной концентрации серной кислоты, позволили установить, что растворы сульфата железа (III), приготовленные на серной кислоте, концентрацией не ниже 10^{-2} моль/л можно считать, стабильными по составу (рис.2). Спектры растворов сульфата железа (II) показали, что

при концентрации серной кислоты не ниже 10^{-2} моль/л растворы практически стабильны.

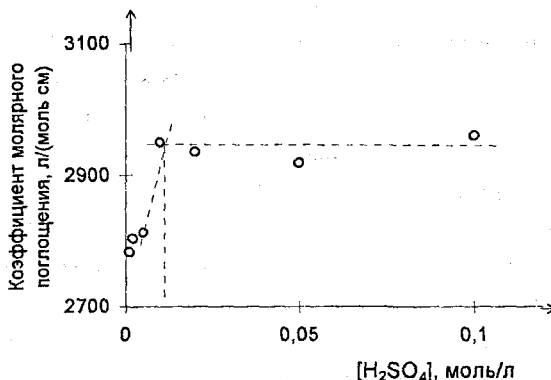
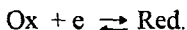


Рис.2.Изменение ϵ растворов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в зависимости от концентрации H_2SO_4 .

Другим критерием оценки эффективности использования ОВС в качестве медиатора в методе косвенной оксидометрии является подчиненность ее окислительного потенциала уравнению Нернста. Поэтому нами установлена зависимость $E=f(C_{\text{ox}}/C_{\text{red}})$ для исследуемой системы.

Аналитическое выражение данной зависимости имеет следующий вид: $E=57,71\lg(C_{\text{ox}}/C_{\text{red}})+502$ (коэффициент корреляции - 0,99). Величина углового коэффициента полученного уравнения практически равна теоретическому значению для данных условий эксперимента, это может свидетельствовать о существовании в исследуемой ОВС равновесия:



Таким образом, окислительно-восстановительная система на основе сульфатов железа(II,III), приготовленная на H_2SO_4 концентрацией не ниже 10^{-2} моль/л, подчиняется уравнению Нернста в диапазоне соотношения концентраций ox- и red-форм ОВС 1÷100 и может быть использована в качестве медиатора в методе косвенной оксидометрии.

Экспериментальные результаты показали, что спектральные характеристики растворов, содержащих Ce^{3+} , практически не зависят от

pH среды и в то же время данные параметры в значительной степени определяются концентрацией растворителя для растворов, содержащих Ce^{4+} .

Согласно литературным данным, гидролиз солей $Ce(IV)$ происходит как в нейтральной, так и кислой средах и приводит к образованию светложелтых осадков основных солей. Нами установлено, что при концентрации серной кислоты не ниже 0,25 моль/л процесс гидролиза полностью подавляется.

В литературе отмечается, что в сернокислом растворе $Ce(SO_4)_2$ активно протекают процессы комплексообразования между Ce^{4+} и растворителем. Свидетельством данного факта может быть: увеличение коэффициента молярного поглощения церия (IV) при увеличении концентрации серной кислоты, характер изменения вязкости и КР-спектров растворов сульфата церия (IV).

О сложности состава сернокислых растворов сульфата церия (IV) говорит и наличие нескольких экстремумов в записанной нами второй производной спектра поглощения данных растворов (рис.3).



Рис.3. Спектр раствора: 1- сернокислого церия(IV)
2- вторая производная.

Для оценки влияния концентрации ионов церия(IV), сульфат-иона и кислотности среды на самопроизвольные взаимодействия между частицами в растворе были определены величины относительной динамической вязкости растворов: 0,5M H_2SO_4 , 0,1-0,625M $Ce(SO_4)_2$ и 0,2M $Ce(SO_4)_2$, 0,5-5M H_2SO_4 . Анализ температурной зависимости динамической вязкости изучаемых растворов позволил качественно оценить влияние температуры на протекающие процессы.

Экспериментальные результаты показали, что увеличение температуры от 25 до 50⁰С приводит к уменьшению вязкости тройного раствора примерно на 10% (в системах без комплексообразования на 3-5%). Это может свидетельствовать о том, что с ростом температуры происходит интенсификация ацидокомплексообразования: образование ацидо-комплексов, сопровождающееся высвобождением воды из гидратной сферы сильно гидратированных ионов SO₄²⁻.

Эти выводы были подтверждены экспериментальными данными, полученными методом КР-спектроскопии. КР-спектры растворов солей церия (III,IV), серной и хлорной кислот, сульфата и бисульфата калия в H₂O и D₂O измерены на спектрофотометре ДФС-52 с аргоновым лазером, в области λ=514 нм при температуре 20±1⁰С. Установлено, что КР-спектры растворов Ce(III) не имеют новых полос по сравнению со спектрами серной кислоты и сульфатов, что может служить свидетельством отсутствия процессов комплексообразования в данной системе.

КР-спектры растворов показали, что группа полос, отвечающих собственным колебаниям координированных и свободных сульфат- и бисульфат-ионов, имеют практически постоянные относительные интенсивности, в то же время для полос при 520, 650 и 1165см⁻¹, существующих только в системе Ce⁺⁴, H⁺, SO₄²⁻, H₂O, интенсивность уменьшается при повышении содержания серной кислоты. Наличие сильных полос при 520 и 650 см⁻¹ позволяет предположить существование в растворе сульфата гидросульфатного комплекса церия (IV) с бидентатной координацией сульфат-иона.

В сульфатной системе Ce(SO₄)₂ - H₂SO₄ - H₂O возможно существование различных равновесий с участием гидроксо-, ацидосульфатных и смешанных гидроксосульфатных комплексов, в которых ион SO₄²⁻ координирован преимущественно бидентатно:

1. Ce⁴⁺aq + 2H₂O ⇌ CeOH³⁺aq + H₃O⁺aq
2. CeOH³⁺aq + SO₄²⁻aq ⇌ CeOHSO₄⁺aq
3. CeOH³⁺aq + H⁺aq + SO₄²⁻aq ⇌ CeSO₄²⁺aq + H₂O

Таким образом, проведенные исследования позволили установить ион-молекулярный состав сернокислых растворов церия(IV,III) и определить оптимальные условия существования стабильного состава

данных сернокислых растворов: концентрация растворителя (серной кислоты) - не ниже 0,25 моль/л; концентрация церия(IV) - не ниже 0,002 моль/л.

Для определения экспериментальных условий, при которых окислительно-восстановительная система на основе сульфатов церия подчиняется уравнению Нернста, были определены потенциалы различных по соотношению оксид-форм систем и получены зависимости потенциала платинового электрода от величины $\lg C_{\text{ок}}/C_{\text{ред}}$.

Определение зависимости потенциала ОВС от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм проводили при концентрации серной кислоты 0,25 моль/л ($25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$), причем для двух серий: $C_{\text{ок}}+C_{\text{ред}}=0,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1-я серия) и $C_{\text{ок}}+C_{\text{ред}}=1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2-я серия). Полученные экспериментальные данные показали, что только в диапазоне соотношения концентраций $C_{\text{ок}}$ и $C_{\text{ред}}$ 4:1 ÷ 1:4 (не зависимо от $C_{\text{ок}}+C_{\text{ред}}$) зависимость $E=f(\ln C_{\text{ок}}/C_{\text{ред}})$ имеет линейный характер с угловым коэффициентом 23,9 ($r=0,99$) для 1-й серии и 24,4 ($r=0,94$) для 2-й (теоретическое значение данного параметра - 25,5).

Таким образом, основные результаты исследований, представленных во второй главе, можно сформулировать следующим образом:

1. Уточнен механизм процессов самопревращений, протекающих в окислительно-восстановительных системах на основе цианоккомплексов вольфрама (IV,V) и железа (II,III) в нейтральной и щелочной средах, сульфатов церия (III,IV) и железа (II,III) в кислых средах.

2. Окислительно-восстановительные системы на основе цианоккомплексов вольфрама и железа, сульфатов церия и железа проявляют свойства, полностью удовлетворяющие требованиям медиатора в определенных экспериментальных условиях:

ОВС $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - $\text{pH} > 7,5$ (максимальная концентрация NaOH в качестве растворителя 3,0 моль/л), $C_{\text{ок}}:C_{\text{ред}}=1 \div 100$;

ОВС $[\text{W}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{W}(\text{CN})_6]^{4-}$ - $7 \leq \text{pH} \leq 12$ (максимальная концентрация NaOH в качестве растворителя 0,1 моль/л), $C_{\text{ок}}:C_{\text{ред}}=1 \div 100$;

ОВС $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$ - концентрация H_2SO_4 в качестве растворителя не ниже 10^{-2} моль/л, $C_{\text{ок}}:C_{\text{ред}}=1 \div 100$;

ОБС $Ce(SO_4)_2/Ce_2(SO_4)_3$ - концентрация H_2SO_4 в качестве растворителя не ниже 0,25 н, $C_{ок} \cdot C_{ред} = 1 \div 4$.

3. Существование оптимального диапазона применения данных систем в качестве медиаторов связано со сложным компонентным составом растворов и процессами самопревращения компонентов. В оптимальных условиях упомянутые выше процессы или подавляются? или же протекают настолько медленно, что их влиянием на потенциометрические свойства ОБС можно пренебречь.

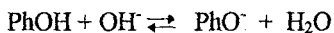
3. Физикохимия редокс-взаимодействия в системе лигнинный полимер - ОБС

Как отмечалось выше, среда оказывает существенное влияние на механизм, скорость и глубину окислительно-восстановительных превращений лигнинных веществ. Поэтому нам кажется целесообразным рассматривать основные закономерности данного процесса отдельно в щелочных, нейтральных и кислых средах.

3.1. Окисление модельных соединений структурного звена лигнина в нейтральной и щелочной средах. «Эффективный потенциал» родственных лигнину соединений.

С позиций статистической независимости поведения функциональных групп в химических реакциях и при определении суммарного редокс-состояния полимера изучение реакции окисления можно проводить, используя такие органические структуры, которые моделируют фрагменты его макромолекулы (наличие специфических функциональных групп, характерных связей и атомных группировок).

Из проведенного анализа литературных данных по исследованию механизма окислительно-восстановительных превращений веществ лигнинного характера нами предложена в качестве гипотезы следующая схема:

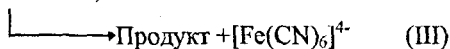


Для модельных соединений структурного звена лигнина (гваякол, ванилиновый спирт, ванилин, феруловая кислота, ацетогваякол и т.д.) установлено, что при рН, близких рК_и (рК_и для исследуемых модельных соединений варьируется от 7,5 до 11,0), на активном участке

взаимодействия их с ОВС на основе цианоккомплексов железа (II, III) и вольфрама (IV, V), при оптимальных экспериментальных условиях для медиатора, протекают редокс-взаимодействия с образованием комплекса. Этот процесс можно описать следующей брутто-реакцией:



(промежуточный комплекс)



Затем происходит медленный распад данного комплекса с образованием конечных продуктов, в основном димерных структур. Лимитирующей стадией всего процесса является стадия разрушения комплекса, однако первую стадию взаимодействия можно рассматривать как обратимую реакцию с псевдоравновесным состоянием. Нами определены кинетические и термодинамические характеристики первой стадии, которые подтвердили предположение о том, что в первом приближении реакцию (II) можно рассматривать как взаимодействие двух равновесных систем органического и неорганического характера. Учитывая определенные нами частные порядки реакции, а также влияние на активность органического вещества концентрации ОН-ионов, уравнение (5) для расчета «эффективного потенциала» органической ОВС с помощью системы феррицианид - ферроцианид калия может быть представлено в следующем виде:

$$E_2^* = E_1^0 + \frac{2,303RT}{2F} (pH + \lg \frac{([\text{Fe}(\text{CN})_6]_{\tau}^{3-} \gamma_{ox})^2 [\text{Red}]_{\tau}}{([\text{Fe}(\text{CN})_6]_{\tau}^{4-} \gamma_{red})^2 [\text{Ox}]_{\tau}}), \quad (6)$$

причем равновесные концентрации окс- и ред-форм медиатора рассчитываются по значениям оптической плотности при $\lambda=420$ нм, а равновесные концентрации окс- и ред-форм органической ОВС - с учетом частных порядков реакции (второй порядок по окислителю и первый порядок по органической ОВС).

Рассчитанные по экспериментальным данным значения «эффективного потенциала» исследуемых мономерных модельных соединений структурного звена лигнина ОВС на основе цианоккомплексов железа и вольфрама представлены в табл.3 (так как характеристическая спектральная полоса $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ соответствует 353 нм, то с использованием ОВС на основе цианоккомплексов вольфрама в качестве

медиатора не представлялось возможным определить параметр E_2^* для структур 1, 6, 7).

Таблица 3.

«Эффективные потенциал» модельных соединений структурного звена лигнина

Номер соединения	Структурная формула	E_2^* , мВ	
		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$
1		862±3	-
2		658±7	675±9
3		678±7	675±5
4		652±8	640±8
5		853±3	850±4
6		642±8	-
7		783±5	-
8		593±9	600±7

Согласно теореме Купманса орбитальный потенциал ионизации (ПИ) приближенно равен энергии электрона на соответствующей атомной

орбитали. ПИ служит мерой прочности связи электрона с ядром атома. Поэтому изменение потенциала ионизации находится в соответствии с изменением многих свойств соединений, в том числе и активности в реакциях редокс-взаимодействия. Вещества с низким потенциалом ионизации являются хорошими донорами электронов (восстановителями), а соединения с высоким потенциалом ионизации - акцепторами электронов (окислителями).

На рис.4,а представлена зависимость между «эффективным потенциалом» моделей, имеющих в своем строении фенольную гидроксильную группу и изменением PI_1 ($PI_1^{фенол} - PI_1^{мод.соед}$) относительно фенола, структуру которого, как не имеющую в бензольном кольце других заместителей, мы приняли за базовую. Данная зависимость позволяет оценить изменение реакционной способности органических веществ близкой природы в зависимости от наличия или отсутствия заместителей различного рода в боковой цепи бензольного кольца. Аналитическим уравнением этой зависимости является следующее выражение: $E_2^* = -488,3 (PI_1^{фенол} - PI_1^{мод.соед}) + 848$ (коэф. корреляции - 0,99). Наличие хорошей корреляции между PI_1 и E_2^* может свидетельствовать об идентичности свойств, характеризующихся этими параметрами, и следовательно «эффективный потенциал» органических веществ, определяемый на основе принципов оксредметрин, может служить критерием оценки реакционной способности вещества в окислительно-восстановительных процессах. В современной литературе по окислению лигнина и его модельных соединений отмечается, что фрагменты лигнина существенно различаются по своим потенциалам окисления; для различных модельных соединений приводятся полученные значения $E_{1/2}$, которые линейно связаны (коэффициент корреляции - 0,97) с энергией высших заполненных молекулярных орбиталей.

На рис.4,б представлена зависимость $E_2^* = f(E_{1/2})$, также имеющая линейный характер ($r=0,97$), что может служить дополнительным подтверждением корректности использования параметра E_2^* в качестве критерия реакционной способности органических веществ в реакции редокс-взаимодействия.

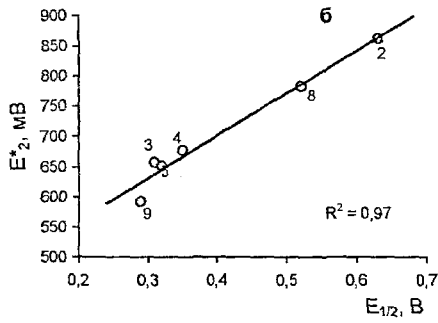
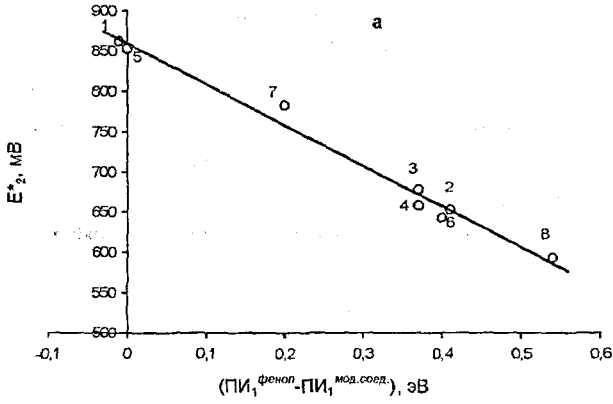


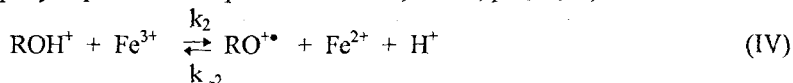
Рис. 4. Функциональные зависимости: а - $E_2^* = f(\text{ПИ}_1^{\text{фенол}} - \text{ПИ}_1^{\text{мод.соед.}})$;
 б - $E_2^* = f(E_{1/2})$.

3.2. Окисление модельных соединений структурного звена лигнина в кислых средах

Оценивая реакционную способность лигнинных соединений в кислых средах с точки зрения редокс-полимеров, необходимо учитывать образующиеся в этих условиях (под влиянием среды) активные промежуточные частицы. Согласно литературным данным, независимо от того, содержит ли соединение свободный или алкилированный фенольный гидроксил, в кислой среде превращение начинается протонированием бензильной спиртовой или эфирной группировки с последовательным образованием карбоний-катиона (КИ), который и проявляет в дальнейшем свою активность в реакциях различного рода.

Механизм окисления модельных соединений структурного звена лигнина в кислых средах изучался с использованием ОВС на основе сульфатов железа (II,III) на примере ванилинового спирта.

Полученные экспериментальные данные и рассчитанные по ним кинетические характеристики процесса позволили предложить следующую схему механизма окислительно-восстановительных превращений (в данной схеме мы не учитываем реакцию взаимодействия ванилинового спирта со средой, так как считаем, что состояние равновесия в этом случае достигается практически мгновенно и смещено в сторону образования карбоний-катиона, ROH^+ , $pK_{\text{H}}=9,84$):



Кинетическое уравнение данного процесса имеет следующий вид:

$$\frac{d[\text{Ox}]}{d\tau} = \frac{2k_2k_3[\text{RO}^+][\text{Ox}]^2}{k_{-2}(k_{-3}+k_4)[\text{Red}][\text{H}^+] + k_3k_4[\text{Ox}]}$$

Подобный механизм взаимодействия наблюдается и для реакции окисления ванилинового спирта (основной модели, использованной в данных исследованиях, обладающей, вследствие наличия в своем строении двух реакционных центров - фенольного и спиртового

гидроксидов, - высокой реакционной способностью в реакциях окисления-восстановления) сернокислым церием (IV).

Как показали наши исследования, в результате взаимодействия быстро образуется комплекс между исходными реагентами, причем, в спектре поглощения раствора после смешения реагентов появляется новая полоса при $\lambda=408-410$ нм, отсутствующая в спектрах исходных растворов. Состав образующегося комплекса найден методом изомолярных серий. Изомолярная диаграмма, построенная по полученным экспериментальным данным, имеет максимум при соотношении компонентов 2:1, то есть в образующемся комплексе на две молекулы окислителя приходится одна молекула ванилинового спирта.

Аналогичный результат получен из анализа кинетических кривых изменения концентрации церия (IV) по времени в процессе его взаимодействия с ванилиновым спиртом. При этом процесс окисления протекает быстро в продолжение 30 секунд, с расходом 90% окислителя; распад же комплекса - медленный процесс (лимитирующая стадия).

Изменение концентрации окислителя $\Delta C_{\text{ок}}$ за время активного взаимодействия (для различных уровней концентрации ванилинового спирта $C_{\text{в.с}}$) характеризуется прямой, подчиняющейся уравнению $\Delta C_{\text{ок}}=2C_{\text{в.с}}$. (погрешность аппроксимации - 0,9%). Полученные данные позволили рассчитать константу устойчивости промежуточного комплекса, которая равна $(0,7 \pm 0,2) \cdot 10^3$.

Соли церия(IV) в растворе H_2SO_4 представляют собой сложную смесь ацидо-, гидросульфатных и смешанных комплексов. Для определения окислительной формы цериевого комплекса, участвующего именно в комплексообразовании с ванилиновым спиртом, записаны КР-спектры растворов исходных веществ и продуктов их взаимодействия. Установлено, что в процессе окисления ванилинового спирта в сернокислом растворе принимает участие гидросульфатный комплекс церия (IV) с бидентатной координацией сульфат-иона ($\text{CeOHHSO}_4^+_{\text{aq}}$).

Таким образом, при $\text{pH} \ll 7$ реакция окисления ванилинового спирта не ограничивается образованием оксред-пары, а протекает необратимо до полного расходования одного из реагентов. Данный факт не позволяет получить корректные величины оксред-потенциала

органической пары, имеющие какой-либо физический смысл. Однако определение общих закономерностей поведения лигнинных веществ при окислении их в кислой среде и сравнение полученных параметров с аналогичными для других классов органических веществ (например углеводных компонентов) даст возможность оценить относительную реакционную способность лигнинных компонентов в данных средах.

Подобные исследования были проведены нами и для других модельных соединений структурного звена лигнина (феруловая кислота, ванилин), а также для технических лигносульфонатов (ЛСТ). Рассчитанная по кинетической кривой окисления величина $\Delta[\text{Ce}^{4+}]$, для всех исследуемых веществ, показала, что на один моль лигнинного вещества расходуется два моля окислителя.

Таким образом, можно предположить, что предложенная схема взаимодействия для ванилинового спирта справедлива и для других изучаемых моделей и препаратов лигнина.

3.3. Оценка реакционной способности препаратов лигнина

Молекула лигнина построена главным образом из фенилпропановых структурных звеньев, часть которых имеет фенольные гидроксильные группы в *пара*-положении к пропановой цепи и (для хвойных лигнинов) метоксильную группу в *мета*-положении к ней (базовая модель - гваякол, $E_2^* = 678$ мВ). Однако «эффективный потенциал» модельных соединений по сути является физико-химическим параметром, характеризующим активность фенольного гидроксила в реакциях окисления - восстановления. На общей картине окисления лигнинной макромолекулы будут сказываться как минимум еще два фактора: доступность фенольного гидроксила (стерический фактор) и функциональный состав, определяющийся способом выделения или получения лигнинного препарата. Поэтому не следует ожидать совпадения абсолютных значений E_2^* для препаратов лигнина и модельных соединений его структурного звена с близким набором заместителей. Параметр E_2^* для лигнинных препаратов является интегральным показателем, характеризующим не только активность фенольного гидроксила, но и влияние на нее пространственного расположения молекулы полимера в целом.

Построение шкалы реакционной способности различных типов лигнинов позволит оценить эффективность методов химической

переработки древесины, предложить новые пути химической трансформации лигнина. Полученные нами экспериментальные результаты надо рассматривать как первичную информацию в этом направлении.

Для проведения исследований использовались следующие препараты лигнина: 1 - сульфатный (хвойный), $M_w=4390$, $[\text{OH}]_{\text{фен}}=6,12\%$, $[\text{OCH}_3]=11,0\%$; 2 - лигносульфонаты (хвойные) технические, $M_w=47850$, $[\text{OH}]_{\text{фен}}=1,39\%$; 3 - лигнин Бьеркмана (ели), $M_w=8800$, $[\text{OH}]_{\text{фен}}=2,65\%$, $[\text{OCH}_3]=14,9\%$; 4 - лигнин Бьеркмана (ели), $M_w=38000$, $[\text{OH}]_{\text{фен}}=2,70\%$, $[\text{OCH}_3]=14,7\%$; 5 - диоксанлигнин (сосны), $M_w=27600$, $[\text{OH}]_{\text{фен}}=2,74\%$, $[\text{OCH}_3]=14,8\%$; 6 - диоксанлигнин (ели), $M_w=41200$, $[\text{OH}]_{\text{фен}}=2,98\%$, $[\text{OCH}_3]=16,0\%$. Ниже для этих препаратов приведены значения E_2^* , полученные в результате экспериментов:

Препарат	1	2	3	4	5	6
E_2^* , мВ.....	763±1	831±9	815±3	853±3	837±3	850±6

Полученные нами данные показали, что реакционная способность в водно-щелочной среде, оцениваемая по величине E_2^* , для лигнинов, близких к нативному, практически одинакова для препаратов Бьеркмана и диоксанлигнинов. Однако прослеживается зависимость величины «эффективного потенциала» от молекулярной массы образца, то есть от конформационных свойств молекулы полимера. Что же касается технических лигнинов, то в этом случае параметр реакционной способности, по всей видимости, связан с изменением функциональной структуры образца в технологическом процессе делигнификации.

Основные результаты исследований данной главы диссертации можно сформулировать следующим образом.

1. Уточнен механизм окисления модельных соединений структурного звена лигнина мягкими окислителями (ОВС на основе цианокомплексов металлов переменной валентности) в нейтральной и щелочной средах, определены кинетические и термодинамические характеристики данного процесса (первый порядок - по органическому веществу, второй порядок - по окислителю). Установлено, что процесс имеет псевдоравновесный характер. Выделены и идентифицированы конечные продукты окисления ванилина в данных условиях; показано,

что процесс окисления модельных соединений лигнина приводит к образованию димерных структур.

2. Предложен механизм окисления модельных соединений структурного звена лигнина в кислых средах окислительно-восстановительными системами на основе сульфатов железа (III,II) и церия (IV,III). Установлено, что порядок реакции по окислителю равен двум, по органическому субстрату - единице, по ред-форме ОВС - минус единице. Показано, что процесс окисления ингибируется ионами водорода, причем порядок реакции по $[H^+]$ равен минус единице. Установлено, что процесс окисления протекает через стадию образования неустойчивого промежуточного комплекса, состав которого характеризуется следующим соотношением: 2 моля окислителя: 1 моль органического вещества.
3. Определены значения «эффективного потенциала» ряда модельных соединений структурного звена лигнина, имеющих фенольную гидроксильную группу, но отличающихся различными заместителями в боковой цепочке бензольного кольца. Показано, что величина данного параметра зависит от функционального состава и строения органического субстрата и характеризует его реакционную способность.
4. Установлена корректность использования данных, полученных при оценке реакционной способности мономерных модельных соединений структурного звена лигнина, для его препаратов. Реакционная способность, охарактеризованная величиной «эффективного потенциала», для препаратов лигнина, близких к нативному (диоксанлигнин, лигнин Бьеркмана), сравнима по величине и определяется пространственным строением молекулы полимера.

4. Окисление углеводовных компонентов ОВС в щелочной и кислых средах

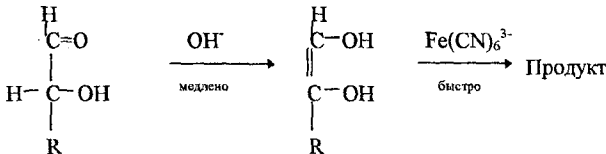
В литературе отмечается, что на скорость и механизм взаимодействия углеводов с окислителями большое влияние оказывает среда, в которой протекает данный процесс. При действии кислот и оснований моносахариды претерпевают многочисленные превращения, первой стадией которых является енолизация, катализирующаяся как кислотами, так и основаниями. Образовавшийся енол способен далее реагировать в различных направлениях (превращение снова в карбонильную форму,

отщепление молекулы воды от енола, разрыв углерод-углеродной связи и превращение в оксикарбонильные соединения с меньшим числом углеродных атомов); енолизация не прекращается на стадии образования 1,2-ендиола, двойная связь способна обратимо перемещаться вдоль углеродной цепи моносахарида.

Общим выводом всех представленных в литературе исследований является наличие первого порядка реакции окисления по углеводу и окислителю, а также образование при этом промежуточного комплекса.

4.1. Окисление углеводов окислительно-восстановительной системой на основе цианокомплексов железа (II,III)

Схему реакций окислительно-восстановительных превращений углеводов в щелочной среде под действием $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ можно записать в следующем виде:



Для получения кинетических характеристик данных превращений нами использованы оксредметрия и спектрофотометрия.

В процессе экспериментов установлено, что скорость реакции окисления углеводов не зависит от начальной концентрации феррицианида в реакционной среде. Для определения порядка реакции по окислителю в исходную ОВС вводили большой избыток углевода, так что его концентрация в процессе эксперимента практически оставалась постоянной. По оптической плотности раствора при длине волны 420 нм и окислительному потенциалу системы рассчитаны значения текущей концентрации Ох-формы в различные моменты времени взаимодействия. Характер полученных зависимостей $C_{\text{ок}}=f(\tau)$ указывает на нулевой порядок реакции по окислителю.

Аналогичные зависимости наблюдаются для всех исследуемых моносахаридов (глюкоза, ксилоза, манноза) при различной концентрации щелочи (0,1-5 моль/л). Для определения порядка реакции по углеводу (n) использовали метод начальных скоростей Вант-Гоффа. Полученные результаты позволили рассчитать порядок реакции по углеводу (n=1 для всех использованных углеводов). Зависимость рассчитанных констант

скорости по первому порядку при различных значениях концентрации щелочи от pH раствора показала, что процесс окисления имеет первый порядок по $[\text{OH}^-]$.

4.2. Окисление углеводов сернистым церием(IV)

По литературным данным, взаимодействие углеводов с солями церия можно представить следующими стадиями: быстрое образование комплекса между церием (IV) и углеводом; медленное разложение комплекса с образованием церия (III) и соответствующих радикалов; быстрое взаимодействие радикалов с церием (IV) и образование ионов церия (III) и продуктов реакции.

В данном разделе нами исследовано влияние экспериментальных условий (состав реакционной среды, температуры и пр.) на устойчивость образующегося комплекса.

При добавлении раствора глюкозы к раствору сульфата церия (IV) происходит увеличение оптической плотности смеси вследствие образования сахаратного комплекса церия (IV). Для определения констант устойчивости и состава комплекса использовался метод кривых насыщения. Реакция проводилась в среде 0,5н. серной кислоты при 25°C и ионной силе раствора 1,0 (задавалась сульфатом аммония). Рассчитанная величина $\rho K_{\text{нест}}$ комплекса церия (IV) с глюкозой равна $11,9 \pm 0,1$. Полученное значение $\rho K_{\text{нест}}$ свидетельствует о стабильности данного соединения. Состав образующегося комплекса - 1:1.

Проведенные исследования позволили сформулировать следующие выводы:

1. В щелочной среде с использованием окислительно-восстановительной системы феррицианид-ферроцианид калия углеводы проявляют склонность к окислению, однако скорость этого процесса определяется концентрацией щелочи, используемой в качестве растворителя. Скорость реакции не зависит от концентрации окислителя, порядок реакции по углеводу равен единице, порядок реакции по OH^- -иону равен также единице.
2. В кислой среде при окислении данных соединений окислительно-восстановительной системой на основе сульфатов церия (IV, III) углеводные вещества образуют прочные комплексы с Ce(IV) состава 1:1, определена константа нестойкости данного комплекса.

5. Разработка окредметрических методов технологического и экологического контроля

Полученные в результате исследований экспериментальные материалы (гл.1-4) по изучению механизма окред-превращений органических компонентов (лигнинных и углеводных веществ) жидких сред предприятий химической переработки древесины, а также определение перспективных медиаторов и изучение их физико-химических свойств в широком диапазоне варьирования различных экспериментальных параметров позволили разработать ряд окредметрических экспресс-методов определения и контроля, важных с технологической точки зрения параметров и компонентов производственных жидких сред (способ контроля качества промывки целлюлозы, способ определения концентрации общих и сахарных редуцирующих веществ, способ определения концентрации низших спиртов, способ определения концентрации лигносульфоновых кислот). Способы определения концентрации общих и сахарных РВ, концентрации лигносульфоновых кислот внедрены на предприятиях отрасли.

Показатели качества оборотных, сточных и природных вод предприятий ЦБП определяются содержанием в них веществ органической и неорганической природы, способных вступать в окислительно-восстановительные взаимодействия с флорой и фауной природного водоема. Для оценки содержания данных компонентов исследователями предложено большое количество различных химических и биохимических методов оценки возможного потребления кислорода, например БПК, ХПК. Нами проведены эксперименты по определению взаимосвязи величины ΔE и БПК₅ для среднесуточных проб сточных вод Архангельского целлюлозно-бумажного комбината. Был изучен характер этой зависимости с использованием ОВС феррицианид - ферроцианид калия для различных потоков станции БОПС. Полученные данные показали, что о линейной корреляции речь может идти только в случае сточных вод после усреднителя (средняя относительная погрешность, 6,5%).

Взаимодействие компонентов с окред-системой заключается прежде всего в реакции их химического окисления. Этим может быть объяснено низкое значение коэффициента корреляции зависимости $БПК_5=f(\Delta E)$. Вместе с тем другой обобщенный параметр качества вод - химическое

потребление кислорода (ХПК) - связан с непосредственным химическим окислением компонентов различными окислителями (например, бихроматная окисляемость), следовательно, корреляция данного параметра с величиной ΔE медиатора должна быть более высокой. Поэтому в задачу дальнейших исследований входило определение вклада различных групп органических компонентов сточных вод (фенолы, кислоты, нейтральные вещества и лигносульфоновые кислоты) в параметр ХПК и ΔE . Проведенные эксперименты на различных сточных водах АЦБК показали следующее распределение данного параметра (%):

	После биологической очистки		Кислые сточные воды		После усреднителя		После I ступени очистки		После станции БОПС	
	ΔE	ХПК	ΔE	ХПК	ΔE	ХПК	ΔE	ХПК	ΔE	ХПК
Лигнинные вещества	99-100	95-98	91	90	85	81	93	95	89	92
Сумма остальных, не более	1	5	9	10	15	19	7	5	11	8

Нами проведена оценка возможности использования параметра ΔE окислительно-восстановительной системы феррицианид-ферроцианид как обобщенного параметра качества сточных вод различных предприятий отрасли. В табл. 4 сведены аналитические уравнения функциональной зависимости $\text{ХПК} = f(\Delta E)$ для сточных вод, поступающих на биологическую очистку и прошедших данную обработку, для всех обследованных комбинатов.

Таблица 4.

Аналитические уравнения для сточных вод различных предприятий

Предприятие	Сточная вода, поступающая на станцию БОПС		Сточная вода, прошедшая станцию БОПС	
	Уравнение	r	Уравнение	r
1. Архангельский ЦБК	$\text{ХПК} = 44,44\Delta E - 1201$	0,59	$\text{ХПК} = 16,86\Delta E + 75$	0,91
2. Котласский ЦБК	$\text{ХПК} = 17,68\Delta E - 1123$	0,74	$\text{ХПК} = 10,75\Delta E - 674$	0,84
3. Соломбальский ЦБК	$\text{ХПК} = 0,06\Delta E + 80$	0,29	$\text{ХПК} = 4,25\Delta E - 192$	0,82
4. Амурский ЦБЗ	$\text{ХПК} = 82,42\Delta E - 896$	0,13	$\text{ХПК} = 63,74\Delta E - 2043$	0,83
5. Выборгский ЦБК	$\text{ХПК} = 24,31\Delta E - 1020$	0,45	$\text{ХПК} = 32,21\Delta E - 825$	0,93
6. Архангельский ГЗ	$\text{ХПК} = 8,18\Delta E - 558$	0,25	$\text{ХПК} = 4,25\Delta E - 192$	0,82

Примечание. Стоки Архангельского ГЗ и Соломбальского ЦБК после станции БОПС объединены.

Полученные данные показывают, что использование параметра ΔE для характеристики качества сточных вод эффективно только в том случае, когда сточные воды прошли биологическую обработку. Сопоставляя эти данные с составом стока, полученным при исследованиях на Архангельском ЦБК, можно объяснить данный факт присутствием в

анализируемых пробах в основном главного потенциалопределяющего компонента, а именно веществ лигнинного характера. Полученные данные положены в основу экспресс-метода определения ХПК сточных вод предприятий ЦБП. Этот метод прошел производственные испытания и передан для использования на Архангельский, Котласский ЦБК и Амурский ЦБЗ.

Нами была разработана принципиальная схема анализатора, позволяющего автоматически непрерывно определять изменение окислительного (восстановительного) потенциала ОВС в процессе окисления компонентов технологических растворов, сточных и природных вод. На данной схеме основан принцип работы анализатора окисляемых веществ (АОВ), реализующего разработанные экспресс-способы анализа в автоматическом непрерывном режиме. В настоящее время выпущено пять модификаций приборов, хорошо зарекомендовавших себя на Выборгском ЦБЗ и Архангельском ЦБК (рис.5,6).

Основные выводы по работе

1. Созданы теоретические основы оксредметрического метода оценки реакционной способности модельных соединений структурного звена лигнина. В качестве критерия реакционной способности предложено и научно обосновано использование «эффективного потенциала» лигнинных компонентов, дан алгоритм его расчета.
2. Изучены свойства окислительно-восстановительных систем на основе цианокомплексов железа и вольфрама и сульфатов церия и железа как перспективных медиаторов в методе косвенной оксредметрии, предложен и экспериментально подтвержден механизм самопроизвольных превращений их в растворах. Определены оптимальные условия использования данных медиаторов.
3. Механизм редокс-взаимодействия лигнинных компонентов с окислительно-восстановительными системами включает стадию образования неустойчивого промежуточного комплекса, получены кинетические и термодинамические характеристики данного процесса. Рассчитаны значения «эффективного потенциала» ряда мономерных модельных соединений лигнина и его препаратов; выяснено, что

величина данного параметра определяется функциональной природой и особенностями строения органического субстрата.

4. Предложен механизм редокс-взаимодействия углеводных компонентов с окислительно-восстановительными системами на основе металлов переменной валентности. Установлено, что данное взаимодействие протекает через стадию образования промежуточного комплекса, причем при использовании в качестве медиатора окислительно-восстановительной системы на основе сульфатов церия образующийся комплекс является устойчивым. Определен состав промежуточных комплексов.
5. Экспериментально доказано потенциалопределяющее действие лигнинных компонентов на показатели качества сточных, оборотных и природных вод, при этом для сточных вод, прошедших биологическую очистку, это влияние максимально.
6. Изменение потенциала обратимой окислительно-восстановительной системы при ее взаимодействии с компонентами технологических растворов, сточных, оборотных и природных вод является интегральным параметром состава жидких сред, характеризующим не только общее содержание компонентов, способных вступать в редокс-взаимодействие, но и изменения компонентного состава контролируемых сред, а также дифференциального вклада в общее значение окисляемости различных по скорости окисления компонентов.
7. Развитие теоретических основ метода косвенной оксрелметрии применительно к химии древесины позволило разработать ряд аналитических экспресс-способов контроля состава технологических жидких сред предприятий химической переработки древесины, а также сточных, оборотных и природных вод. Данные способы прошли производственные испытания и переданы на предприятия отрасли для использования. Все способы защищены авторскими свидетельствами и патентами.
8. Разработаны, созданы и прошли производственную апробацию автоматические системы оперативного аналитического контроля жидких сред природного и техногенного характера. Принцип измерений и конструктивные особенности данных систем защищены авторскими свидетельствами и патентами.

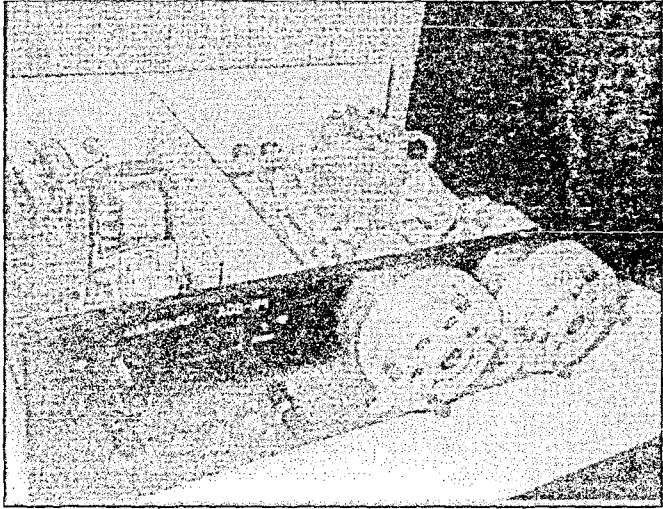


Рис.5. . Анализатор АОВ-1М (последняя модель).

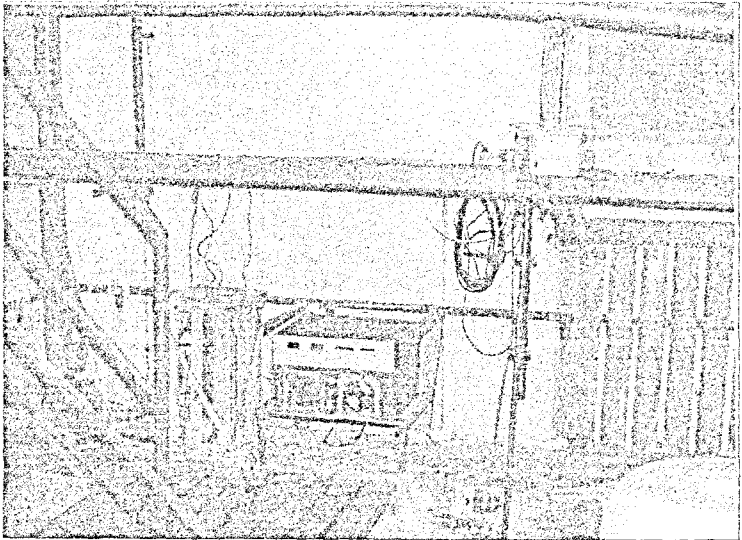


Рис.6. Анализатор АОВ-1, установленный на Выборгском ЦФЗ.

*Список публикаций, в которых изложено
основное содержание работы:*

1. Айзенштадт А.М., Боголицин К.Г., Полторацкий Г.М., Крунчак В.Г. Термодинамическая характеристика обратимой окислительно-восстановительной системы ферри-ферроцианида калия// ЖПХ. 1984. №10. С.2247-2249.
2. Крунчак В.Г., Боголицын К.Г., Иоффе И.В., Айзенштадт А.М. Кинетический метод анализа углеводоов//Химия древесины. 1984. №6. С.97-103.
3. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Романенко С.А., Крунчак В.Г., Марьянчик А.Е. Теория и практика разработки физико-химических методов исследования и контроля технологических процессов ЦБП//Иомоносов и Север: Тез.докл. Всес. конф. Архангельск, 1986. С.220-223.
4. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Полторацкий Г.М., Крунчак В.Г. Устойчивость цианокомплексов железа (II) и (III) в водных растворах// ЖПХ. 1987. №9. С.1965-1969.
5. Айзенштадт А.М., Боголицын К.Г., Полторацкий Г.М. Термодинамика растворов цианокомплексов железа.// Химия внешнесферных комплексных соединений: Тез.докл. Всес.конф. Красноярск, 1983. С.137-138.
6. Боголицын К.Г., А.М.Айзенштадт, Полторацкий Г.М., Хабаров Ю.Г.. Оценка степени восстановления окислителя в системе феррицианид-ферроцианид калия// Изв.вузов. Лесной журнал..1987. №5. С.2138-2141.
7. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Крунчак В.Г., Бровко О.С. Теория и практика применения метода косвенной оксредметрии для оценки редокс-свойств лигнина//Химия и использование лигнина: Тез.докл. VII Всес.конф., Рига. 1987. С29-30.
8. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Полторацкий Г.М., Крунчак В.Г.. Роль кислорода в процессах самовосстановления цианокомплексов железа (III)// ЖПХ. 1987. №10. С.2199-2203.
9. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Романенко С.А., Богданов М.В. Разработка аналитических средств контроля технологических процессов ЦБП// Пути повышения эффективности ЦБП: Тез.докл. Всес.конф. Коряжма, 1988. С.41-44.
10. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Романенко С.А., Богданов М.В. Оперативный аналитический контроль технологических процессов ЦБП// Бумажная промышленность. 1989. №10. С.33-35.
11. Айзенштадт А.М., Боголицын К.Г., Богданов М.В., Коробовский Ю.А., Романенко С.А. Специальные аналитические средства контроля окисляемости сточных и оборотных вод//Совершенствование развития сульфит-целлюлозного производства: Тез.докл. Всес.конф. Краснокамск, 1989. С.67-70.
12. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Богданов М.В., Бровко О.С. Способы контроля процессов биохимической переработки сульфитных щелоков// Совершенствование развития сульфит-целлюлозного производства: Тез.докл. Всес.конф. Краснокамск, 1989. С.72-74.
13. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Юлина Т.А., Коробовский Ю.А. Применение оксредметрии для характеристики качества сточных вод сульфит-целлюлозного производства//Изв. вузов. Лесной журнал. 1991. №6. С.91-94.
14. Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Романенко С.А., Богданов М.В., Коробовский Ю.А. Аналитический контроль в технологических про-

- пессах предприятий химической переработки древесины// «Целлюкон»: Труды межд. симп. Чехословакия, Братислава, 1990. С.115-116.
15. Бровко О.С., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Бурков К.А. Ион-молекулярное состояние сульфатов церия (III,IV) в серноокислом растворе// Изв. вузов. Лесной журнал. 1993. №2-3. С.154-160.
 16. Бровко О.С., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. Механизм процесса окисления модельных соединений структурного звена лигнина серноокислым церием// Изв.вузов. Лесной журнал.1993. №2-3. С.161-165.
 17. Бровко О.С., Айзенштадт А.М. Исследование возможности использования обратимой окислительно-восстановительной системы $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ для характеристики редокс-свойств лигнинных компонентов// Исследования в области химии древесины: Тез. докл. 4-й Всес. конф. Рига, 1985. С.18-19.
 18. Бровко О.С., Айзенштадт А.М., Боголицын К.Г., Полторацкий Г.М. Свойства солей церия (III,IV) и их применение в практике аналитического контроля технологических сред: Обзор. Архангельск, 1991. 22 с. - Деп. В ВИНТИ 19.08.91, №379ХП91.
 19. Bogolytzin K., Aizenstadt A., Bogdanov M., Brovko O. The application of oxredmetry metod in carbohydrate chemistry// Symposium on cellulose and lignocellulosics chemistry, China, 1991. P.13-15.
 20. Бровко О.С., Айзенштадт А.М., Боголицын К.Г., Полторацкий Г.М. Изучение механизма редокс-взаимодействия углеводов с солями церия// Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных: Тез.докл. Всес.конф. Чолпон-Ата, 1991. С.85-87.
 21. Боголицын К.Г., Скребец Т.Э., Айзенштадт А.М. Связь термодинамических и окислительно-восстановительных свойств компонентов древесины// Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины: Тез.докл. Всес.конф. Архангельск, 1990. С.7-15.
 22. Бровко О.С., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Мюнд В.С., Бурков К.А. Использование в химии древесины окислительно-восстановительной системы на основе солей церия// Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины: Тез.докл. Всес.конф. Архангельск, 1990. С.113-115.
 23. Bogolitsyn K., Aizenstadt A., Bogdanov M., Korobovski J. The application of indirect oxredmetry for the qualitative control of waste// Inter.symp.on Wood and Pulping Chemistry, Australia, 1991. P.242-243.
 24. Bogolitsyn K., Aizenstadt A., Romanenko S. Theory and Practice of Creating special Analytical Means of Control Pulp Industry// Inter. symp. On Wood and Pulping Chemistry, USA, 1989. P.354-355.
 25. Богданов М.В., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. Ион-молекулярное взаимодействие в растворах цианокомплексов металлов переменной валентности// Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: Тез.докл.Межд.симп. Иваново, 1995. С.8.
 26. Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М. Определение стандартного окислительного потенциала системы феррицианид-ферроцианид калия в водно-этанольных растворах// Изв. вузов. Лесной журнал. 1996. №1-2. С.126-130.
 27. Aizenstadt A., Gribys R., Samotus A., Bogolitsyn K. Kinytika utleniaania waniliny jonami $\text{W}(\text{CN})_8^{3-}$ w roztworach wodno-metanolowych//Polskie towarzystwo chemiczne«Chemia koordynacyjna», Warszawa, 1994. S.4.

28. Bogolitsyn K., Aizenstadt A., Bogdanov M., Popova N. Characteristics of redoxal properties of lignin compounds in aqueous media by indirect redoxometry method// Cellulose and Lignocellulosics-96: Abstr. Inter. Sump., China, 1996. P.454-455.
29. Айзенштадт А.М., Боголицын К.Г., Крунчак В.Г., Грибош Р., Самотус А. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-}/[W(CN)_8]^{4-}$. 1. Оценка возможности использования системы в качестве медиатора//Изв. вузов. Лесной журнал. 1996. №1-2. С.149-152.
30. Айзенштадт А.М., Боголицын К.Г., Крунчак В.Г., Грибош Р., Самотус А. Окислительно-восстановительные взаимодействия системы $[W(CN)_8]^{3-}/[W(CN)_8]^{4-}$. 2. Окисление ванилина//Изв. вузов. Лесной журнал. 1996. №1-2. С.153-157.
31. Айзенштадт А.М., Боголицын К.Г., Богданов М.В. Реакционная способность модельных соединений лигнина// Изв. вузов. Лесной журнал. 1998. №2. С. 83-89.
32. Aizenshtadt A.M., Bogolitsyn K.G., Bogdanov M.V. The aqueous solution of iron sulphates (II) and (III)//VII International conference «The Problems of solvation and complex formation in solutions. Ivanovo, Russia, 1998. P.199-200.
33. А.С. №1605767 СССР, 1989. Устройство для определения химического потребления кислорода сточных вод./ К.Г.Боголицын, А.М.Айзенштадт, М.В.Богданов и др. (ДСП).
34. А.С. №16252203 СССР, 1989. Способ определения концентрации лигносульфоновых кислот в технологических сульфитных растворах./К.Г.Боголицын, А.М.Айзенштадт, М.В.Богданов и др.(ДСП).
35. А.С. № 16386215. СССР,1991. Способ количественного определения маннита в растворах./ К.Г.Боголицын, А.М.Айзенштадт, М.В.Богданов, Е.Д.Гельфанд (Б.И.№12).
36. Патент № 4861329 РФ, 1993. Электрохимическая ячейка./ К.Г.Боголицын, А.М.Айзенштадт, М.В.Богданов, Ю.А.Коробовский (Б.И.№3).
37. Патент №2032174 РФ, 1995. Способ определения окисляемости технологических растворов сульфит-целлюлозного производства./ К.Г.Боголицын, А.М.Айзенштадт, С.А.Романенко, М.В.Богданов, Е.И.Русакова (Б.И.№9).
38. А.С. №1742705 СССР, 1992 . Способ определения концентрации общих и сахарных редуцирующих веществ в технологических растворах производств химической переработки растительного сырья./ К.Г.Боголицын, М.В.Богданов, А.М.Айзенштадт, О.С.Бровко (Б.И.№23).
39. Патент №2054673 РФ, 1996. Способ определения концентрации лигносульфоновых кислот в растворах./К.Г.Боголицын, А.М.Айзенштадт, М.В.Богданов, О.С.Бровко (Б.И.№5).
40. Патент №2084890 РФ, 1997. Способ определения концентрации низших спиртов в водных растворах./К.Г.Боголицын, А.М.Айзенштадт, М.В.Богданов (Б.И.№20).
41. Патент №2094799 РФ, 1997. Устройство для определения концентрации окисляемых веществ./ К.Г.Боголицын, А.М.Айзенштадт, М.В.Богданов, С.А.Романенко (Б.И.№30).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 194021, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., 5, Лесотехническая академия.

ЛР №020460 от 04.07.97

Сдано в произв. 24.09.98. Подписано в печать 24.09.98.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 2,5. Уч.-изд. л. 2,25

Заказ №104. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Архангельского
государственного технического университета
163007, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17