

АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ В ОТБЕЛЬНОЙ ВАННЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ГИПОХЛОРИТОМ ИЛИ ХЛОРНОЙ ВОДОЙ

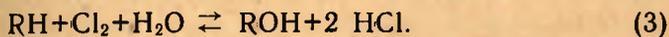
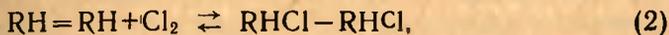
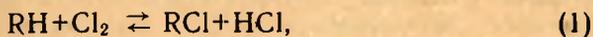
А. В. ПРОХОРОВ

Целлюлозный завод «Питкяранта»

В настоящем исследовании рассматривается окислительно-восстановительное равновесие в отбелочной ванне при взаимодействии хлорной воды или гипохлорита при разных рН среды с тиолигнином и целлюлозой. При этом тиолигнин рассматривается как основной окрашенный инкрукст сульфатной целлюлозы, подлежащий удалению из целлюлозы при ее отбелке. Для сравнения нами изучалось, но в значительно меньшей мере, взаимодействие тех же окислителей с лигносульфоновой кислотой.

Основным методом исследования было измерение окислительно-восстановительного потенциала растворов окислителя и окисляющихся в процессе отбелки целлюлозы веществ и термодинамический анализ полученных данных.

В работах, посвященных производству целлюлозы и ее отбелке [10, 11, 4, 19, 5], для описания взаимодействия хлора и гипохлорита с лигнином как сульфатной, так и сульфитной целлюлозы указываются следующие возможные схемы реакций:



При исследовании накопления соляной кислоты в процессе хлорирования целлюлозы было установлено, что 50—60% первоначально добавленного хлора переходит в соляную кислоту. Это говорит о том, что основным процессом в этих условиях является процесс замещения (1). При гипохлоритной отбелке в щелочной среде основным становится процесс окисления (3).

Справедливость этих положений хорошо подтверждается исследованиями гидролиза хлора в воде и позднейшими работами, определяющими соотношение между свободным хлором, хлорноватистой кислотой и ионом гипохлорита в зависимости от рН среды.

Обычно процесс хлорирования рассматривается как процесс делигнификации целлюлозы, поскольку он не придает целлюлозе белизны. К собственно отбелке относят обработку гипохлоритом в щелочной среде (в этой части работы нами не рассматриваются другие способы отбелки: с применением двуокиси хлора, перекисей и т. д.).

Вначале полагали, что основным белящим компонентом при отбелке гипохлоритом является хлорноватистая кислота, а не ион гипохлорита. Но поскольку ни хлорноватистая кислота, ни ион гипохлорита не являются столь сильными окислителями, то для того, чтобы объяснить интенсивность процессов окисления лигнина и одновременно развивающихся нежелательных процессов окисления самой целлюлозы, была предположена возможность самоактивации раствора гипохлорита по схеме:



с образованием двух радикалов хлороксила и гидроксила, первый из которых и является энергичным окислителем.

В развитие этого положения было предположено, что в среде, близкой к нейтральной, где соотношение между хлорноватистой кислотой и ионом гипохлорита близко к 1 : 1, а следовательно, должно образовываться максимальное количество хлороксил-радикала, создаются наиболее жесткие условия окисления; поэтому в нейтральной среде сама целлюлоза наиболее сильно страдает от окисления, чему способствует также повышенное набухание целлюлозы в этой зоне рН по сравнению с кислой средой.

Как видно из вышеизложенного, построение схем окислительно-восстановительных процессов, идущих между белителем и лигнином в отбеливаемой целлюлозе, а также описание самих процессов основано на свойствах хлорной воды и гипохлорита и определении накопления иона хлора в процессе отбелки. Свойства же окисляемого лигнина, различие в свойствах сульфатного (тиолигнина) и сульфитного (лигносульфоновой кислоты) лигнинов и присутствующей в отбельной ванне целлюлозы учитываются очень мало.

На основании специальных исследований предполагается, что хлор при хлорировании входит в молекулу лигнина в положение орто- к метоксильной группе, что приводит к отщеплению этой группы и повышению растворимости лигнина. По расчетам с каждым комплексом лигнина, имеющим молекулярный вес 870, реагирует 16 атомов хлора.

При сравнении отбелки сульфитных и сульфатных целлюлоз указывается, что мягкие с жесткостями до 70 перманганатных единиц (п. е.) и высокожесткие с жесткостями выше 150 п. е. как сульфитные, так и сульфатные целлюлозы белятся с одинаковым расходом активного хлора. При средних жесткостях от 70 до 150 п. е. расход хлора на отбелку сульфатной целлюлозы выше и достигает максимума при жесткости 109 п. е., что примерно на 150% выше, чем для сульфитной.

Некоторые исследователи считают, что окрашенные вещества сульфатной целлюлозы относятся к группе флоботаннинов и сернистых соединений флоботаннинов. Другие [9] утверждают, что это тиолигнины, вещества, аналогичные лигнину черных сульфатных щелоков. Последнее мнение пользуется большим признанием.

Все исследователи, изучавшие отбелку сульфитной и сульфатной целлюлоз, считают, что без хлорирования получить светлую белевую сульфатную целлюлозу невозможно, в то время как в результате только отбелки гипохлоритом можно получить сульфитную целлюлозу удовлетворительной белизны.

В работах [12, 13, 14] высказывается предположение о том, что начало процессу окисления щелочного лигнина кислородом в щелочной среде дает keto-энольная таутомерия в боковой цепи лигнина. Однако,

по мнению других [7, 13, 17, 23], процесс окисления лигнина более сложен и предложенная схема начала окисления недостаточна.

Некоторые представления о механизме процесса окисления моносахаридов и полисахаридов (целлюлозы) приведены в ряде работ [24, 6, 2], позволяющих утверждать, что при окислении целлюлозы в кислой среде образуются альдегидные и окси-кетонные группы, в щелочной — карбоксильные, в нейтральной среде (поскольку в этой среде лактоль-но-циклическая форма способна переходить в альдегидно-кетонную) возможны оба эти процесса. Известны работы [15] по избирательному действию отдельных окислителей на целлюлозу.

В последнее время появились исследования процессов отбелики методом измерения окислительно-восстановительного потенциала (о.-в. п.). Так указывается, что целлюлоза не подвергается деструкции при обработке окислителями, у которых о.-в. п. ниже 900 мв. В обстоятельном исследовании [18] вскрывается зависимость о.-в. п. в системе гипохлорит—хлорид (т. е. системе хлорная вода — гипохлорит) от рН среды, показывается саморазложение гипохлорита, течение процесса гипохлоритной отбелики, вскрывается недостаточность теории Кауфмана и Вейса о причинах повышенного разрушения целлюлозы при отбелике в нейтральной среде. Положения этой работы получили развитие в других исследованиях [25].

Теория окислительно-восстановительного потенциала

Как известно из истории развития физической химии и химической термодинамики [3], химическое сродство между веществами, вступающими во взаимодействие, пытались выразить через теплоту, выделяющуюся во время реакции, через скорость реакции и другие характеристические функции. Однако наиболее полно описывается химическое сродство и химическое равновесие в системах и процессах, протекающих при постоянной температуре и постоянном давлении, через изменение изобарно-изотермического потенциала ΔZ , введенного в термодинамику Гиббсом.

В общем виде изменение изобарно-изотермического потенциала ΔZ записывается уравнением:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S, \quad (5)$$

где H — энтальпия или энергосодержание системы, T — абсолютная температура, S — энтропия, значок Δ перед характеристической функцией говорит о том, что берется не абсолютное значение этой функции, а ее изменение или приращение.

Непосредственное определение величины ΔZ , производящееся обычно расчетным путем на основе термохимических величин, требует весьма значительных затрат времени и часто просто невозможно из-за отсутствия тех или иных данных.

Однако в отдельных случаях при изучении окислительно-восстановительных процессов, протекающих в водных растворах при постоянных температуре и давлении, величина ΔZ легко определяется измерением окислительно-восстановительного потенциала E . К таким процессам можно отнести и процессы, протекающие при отбелике целлюлозы.

Величина о.-в. п. E связана с изобарно-изотермическим потенциалом ΔZ следующим уравнением:

$$\Delta Z = - n F E = - 23,066 n E \text{ кал/г. экв.} \quad (6)$$

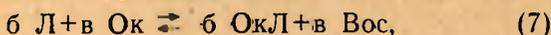
где n — число грамм-эквивалентов; 23,066 — коэффициент, равный частному от деления числа Фарадея на 4183; E — о.в. п. в милливольтгах.

Поскольку измерить потенциал одного электрода практически невозможно, в исследуемый раствор погружают платиновый электрод в паре с электродом сравнения и измеряют обязательно потенциометрическим способом электродвижущую силу (э. д. с.) такого элемента—П, которую затем пересчитывают от электрода сравнения к нормальному водородному электроду и получают значение о.в. п. E .

В наших исследованиях в качестве электрода сравнения применялся насыщенный каломельный электрод, потенциал которого относительно нормального водородного электрода равен 250 мв.¹

Пользуясь основными положениями физической химии [22, 20, 8], рассмотрим в общем виде процессы, происходящие при отбелке целлюлозы.²

Как и любой окислительно-восстановительный процесс, процессы, идущие при отбелке целлюлозы, можно записать в виде следующего схематического уравнения реакции:



где b и v — коэффициенты реакции, Ок и Вос — окисленная и восстановленная формы белителя, Л и ОкЛ — восстановленная и окисленная формы окисляемого компонента, например, лигнина.

Уравнение изобары реакции, определяющее меру химического средства, для процесса, записанного уравнением реакции (7), имеет вид:

$$\Delta Z = RT \ln \frac{[\text{Вос}]^v [\text{ОкЛ}]^b}{[\text{Ок}]^v [\text{Л}]^b} - RT \ln K, \quad (8)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура в °К, \ln — натуральный логарифм, K — термодинамическая константа равновесия; величины, взятые в скобки, в строгом термодинамическом уравнении изобары реакции — активности взаимодействующих компонентов.

Тогда из уравнений (6) и (8) имеем, что окислительно-восстановительный потенциал E равен:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Вос}]^v [\text{ОкЛ}]^b}{[\text{Ок}]^v [\text{Л}]^b}, \quad (9)$$

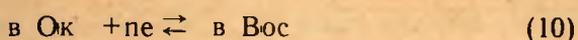
$$\text{где} \quad E^\circ = - \frac{RT}{nF} \ln K. \quad (9a)$$

E° — нормальный или стандартный о.в. п.

Схематическое уравнение реакции окислительно-восстановительного процесса, происходящего при отбелке целлюлозы (7), можно представить как сумму отдельных реакций или электродных процессов. Действительно:

¹ Потенциал насыщенного каломельного электрода взят для 25°C.

² Уравнения (7)—(13) — уравнения окислительно-восстановительного процесса, в которых приняты обозначения компонентов применительно к процессам отбелки целлюлозы.



В свою очередь уравнение о.-в. п. (9) также можно представить как сумму двух отдельных уравнений о.-в. п. электродных процессов (10) и (11).

Подставив значения постоянных перед знаком логарифма для температуры 25° и перейдя от натуральных лагарифмов к десятичным, будем иметь:

$$E_{\text{Ок}} = E^{\circ}_{\text{Ок}} - \frac{59}{n} \lg \frac{[\text{Вос}]^a}{[\text{Ок}]^b} \quad (12)$$

$$E_{\text{Л}} = E^{\circ}_{\text{Л}} - \frac{59}{n} \lg \frac{[\text{Л}]^c}{[\text{ОкЛ}]^d} \quad (13)$$

$$E = E_{\text{Ок}} - E_{\text{Л}} = E^{\circ} - \frac{59}{n} \lg \frac{[\text{Вос}]^a [\text{ОкЛ}]^d}{[\text{Ок}]^b [\text{Л}]^c} \quad (9)$$

где уравнение (12) дает зависимость о.-в. п. раствора белителя от содержания в нем окисленной и восстановленной формы согласно уравнению отдельной реакции (10), а уравнение (13), в свою очередь, дает зависимость о.-в. п. раствора окисляемого компонента, например, лигнина, по уравнению электродного процесса (11).

Уравнение (9) характеризует окислительно-восстановительный процесс между белителем и окисляемым продуктом в любой момент течения реакции.

Установка для измерения окислительно-восстановительного потенциала и рН

В соответствии с задачами настоящего исследования: измерить о.-в. п. в условиях стабильного равновесия в системах и изменения его в процессах окисления лигнина и отбелки целлюлозы — требовалось, чтобы установка для измерения о.-в. п. и рН позволяла получать надежные значения измеряемых величин и при их непрерывном изменении записывать результаты на равномернодвигающейся диаграммной бумаге.

Для измерения о.-в. п. применялись гладкие платиновые электроды, а в тех случаях, когда потенциал на них устанавливался недостаточно быстро — безынерционные электроды [1], изготовленные нанесением тонкого гладкого платинового слоя на стеклянные нити и обработанные специальным образом в растворе перекиси водорода и соляной кислоты.

В качестве электрода сравнения, как уже указывалось выше, брали насыщенный каломельный электрод, потенциал которого при 25° равен примерно 250 мв.

Величина э. д. с. элемента, составленного из этих электродов, определялась компенсационным методом измерения электронными авто-

матическими потенциометрами типов ПС1, ЭПП и ЭПД, выпускаемыми нашей промышленностью для измерения температур с помощью термопар и реконструированными нами для измерения о.-в. п. (см. измененную мостовую измерительную схему потенциометра ПС1-01 на рис. 1).

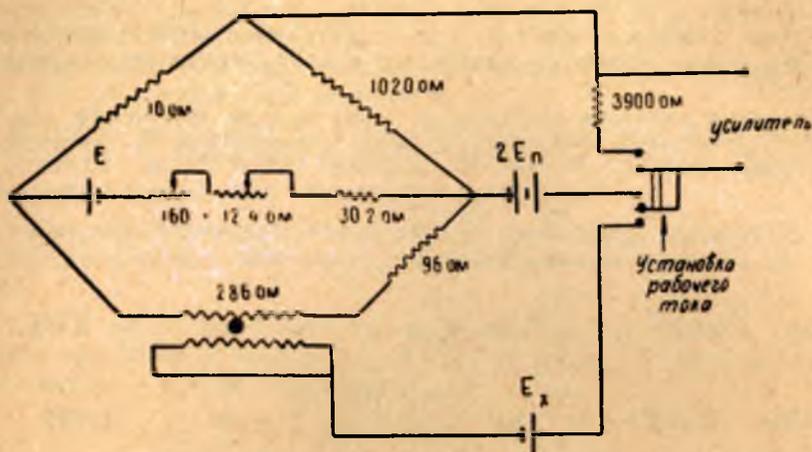


Рис. 1. Измерительная схема электронного автоматического потенциометра ПС1-01 на 1500 мв.

Для измерения рН использованы показывающие рН-метры Центрального научно-исследовательского института бумаги и других конструкций со стеклянным электродом. Измерительный сосуд с исследуемым раствором термостатировался в автоматическом термостате. Общий вид установки показан на рис. 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ниже дается анализ установленных положений по исследуемым вопросам, приводится экспериментальный материал и термодинамический анализ этого материала.

В целях сокращения объема работы количество приводимого табличного материала ограничено и основные результаты экспериментов и теоретических исследований представлены графически.

Окислительно-восстановительные свойства основного белителя — системы гипохлорит — хлорная вода

Применение гипохлорита для отбелики обусловило промышленное производство этого химиката первоначально в виде воды Жавелля (из поташа и хлора), воды Лабаракка (из соды и хлора) и, наконец, белильной или хлорной извести, введенной Ганнантом.

Промышленное производство жидкого хлора возникло в годы первой мировой войны. В мирное время этот химикат вначале употреблялся, в основном, как белитель.

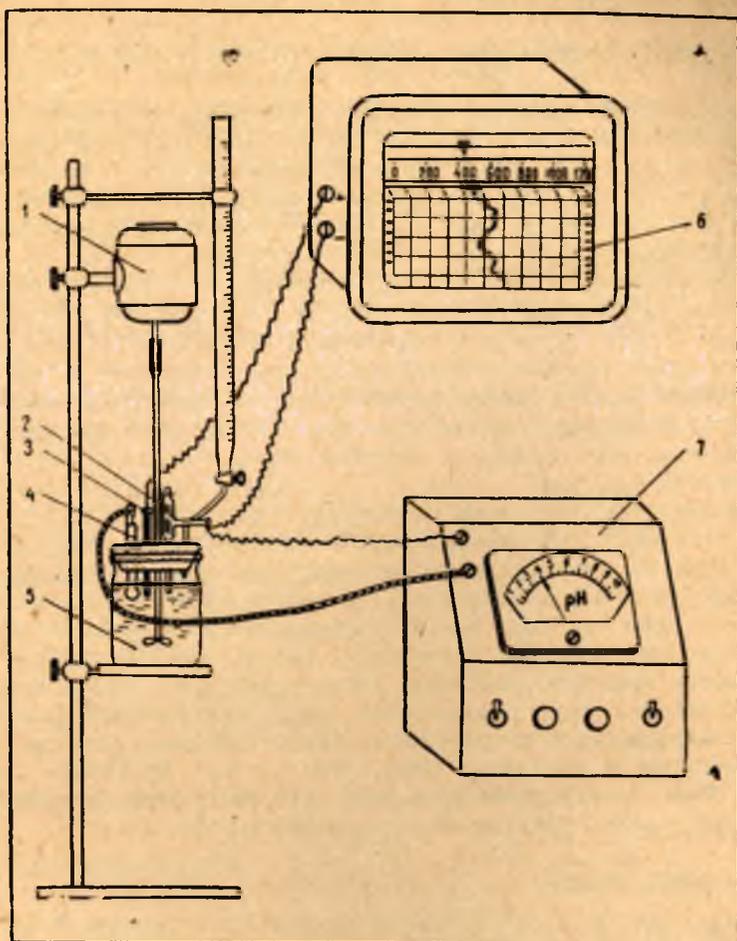


Рис 2. Общий вид установки для измерения окислительно-восстановительного потенциала и рН.

1 — электродвигатель мешалки; 2, 3, 4 — электроды (соответственно): каломельный, платиновый, стеклянный; 5 — реакционный сосуд; 6 — потенциометр; 7 — рН-метр

Обычно в лабораторной и производственной практике для характеристики белящей способности растворов гипохлорита и хлорной воды определяют содержание в них активного хлора [А] и общее содержание иона Cl^- [Б]¹. В зависимости от принятой методики химического анализа на активный хлор этот показатель дает или

$$[A] = [\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-], \quad (14)$$

$$\text{или } [A_1] = [\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] + 2 [\text{HClO}_2] + 2 [\text{ClO}_2^-], \quad (15)$$

$$\text{или } [A_2] = [\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] + 2 [\text{HClO}_2] + 2 [\text{ClO}_2^-] + 3 [\text{ClO}_3^-]. \quad (16)$$

¹ Все концентрации взаимодействующих веществ, в том числе концентрация активного хлора и общая концентрация иона Cl^- выражаются в молях или грамм-ионах на литр.

Общее содержание иона Cl^- всегда дает¹:

$$[\text{B}] = 2[\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] + [\text{HClO}_2] + [\text{ClO}_2^-] + [\text{ClO}_3^-] + [\text{Cl}^-]. \quad (17)$$

Значение этих величин позволяет рассчитать требуемое количество раствора белителя для окисления или отбелики того или иного количества окисляемого или отбеливаемого вещества и определить, в какой мере использован белитель на любом этапе процесса окисления или отбелики. Но они ничего не дают для оценки окислительно-восстановительного равновесия в процессах окисления и отбелики.

В последнее время в связи с установлением сильного разрушающего действия окислителя на целлюлозу при ведении отбелики в нейтральной среде начали применять контроль за рН; однако рН лишь косвенно определяет окислительно-восстановительное равновесие в системе.

Наиболее полно характеризуют окислительно-восстановительные свойства окислителя и окислительно-восстановительное равновесие в системе белитель — отбеливаемое вещество величина о.в.п., рН и концентрация иона Cl^- .

Для системы гипохлорит—хлорная вода измерена величина о.в.п. Е и установлена экспериментальная графическая зависимость Е от рН [18]. Однако попытки описания этой зависимости посредством отдельных реакций или электродных процессов, свойственных этой системе [18, 20, 8], пока не дали положительных результатов. Следовательно, нельзя еще окончательно определить, какими химическими реакциями описываются процессы окисления гипохлоритом и хлорной водой.²

Ограничивая круг компонентов, которые могут находиться в лабильном равновесии в системе гипохлорит — хлорная вода, компонентами, входящими в уравнение (16), используем следующие отдельные реакции (или электродные процессы) для рассмотрения окислительно-восстановительного равновесия изучаемой нами системы:

Отдельные реакции	E° , мв	
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1359	(18)
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1460*	(19)
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1682*	(20)
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1560	(21)
$\text{ClO}_2^- + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1590	(22)
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1450**	(23)

Выбор именно этих отдельных реакций и приведение реакций (20) и (22) к такому виду сделаны нами для большей наглядности после-

¹ В системе гипохлорит — хлорная вода возможно присутствие в лабильном равновесии и других компонентов HClO_3 , HClO_4 и ClO_4^- , однако на данной стадии исследования мы этими компонентами пренебрегаем.

² В монографиях и по электрохимии [20, 8] для объяснения отклонения зависимости о.в.п. Е от рН для растворов сильных окислителей указывается, что окислитель, потенциал которого при рН=0 выше 1229 мв, способен разлагать воду с выделением кислорода, но ввиду перенапряжения кислорода на электродах этот процесс не начинается явно при потенциалах окислителя при рН=0 ниже 1660 мв; при потенциале от 1229 до 1660 мв скрытый процесс выделения кислорода искажает зависимость Е от рН. Это положение распространяется и на систему гипохлорит — хлорная вода.

дующих преобразований. Одной звездочкой отмечены величины, исправленные нами по $E^{\circ}_{18} = 1359$ мв, значениям констант гидролиза хлора ($4,05 \cdot 10^{-4} = 10^{-3,4}$) и диссоциации хлорноватистой кислоты ($3,2 \cdot 10^{-8} = 10^{-7,5}$) определенным рядом исследователей [8, 21] с большой степенью точности. Двумя звездочками обозначены величины, вызывающие сомнение в своих абсолютных значениях.

На основе отдельных реакций (18) — (23) и величин активного и общего хлора (14) — (17) проведем исследование зависимости о.в. п. E от pH в системе гипохлорит — хлорная вода, принимая, что в лабильном равновесии в растворе находятся разные группы компонентов.

I вариант (этот случай рассматривается И. Е. Флисом [18]). В лабильном равновесии находятся только следующие компоненты: H^* , Cl^- , Cl_2 и $HClO$.

Вычитая из уравнения отдельной реакции (18) уравнение (19):



получаем уравнение гидролиза хлора, для которого

$$K_1 = \frac{[H^*][Cl][HClO]}{[Cl_2]} = 10^{-3,4}, \quad (25)$$

откуда $[HClO] = \frac{K_1 [Cl_2]}{[H^*][Cl^-]}$ (25a)

В данном варианте под понятием активный хлор следует:

$$[A] = [Cl_2] + [HClO] = [Cl_2] + \frac{K_1 [Cl_2]}{[H^*][Cl^-]} = \frac{[Cl_2] (K_1 + [H^*][Cl^-])}{[H^*][Cl^-]}, \quad (14a)$$

откуда уже можно рассчитать концентрацию $[Cl_2]$ по уравнению:

$$[Cl_2] = \frac{[H][Cl][A]}{K_1 + [H^*][Cl^-]} \quad (26)$$

Подставляя значение $[Cl_2]$ в уравнение для окислительно-восстановительного потенциала отдельной реакции (18), имеем:

$$E = 1359 - 29,6 \lg \frac{[Cl^-]^2}{[Cl_2]} = 1359 - 29,6 \lg \frac{[Cl] (K_1 + [H^*][Cl^-])}{[H^*][A]} \quad (27)$$

Уравнение (27) и описывает зависимость о.в. п. E от pH для I варианта.

II вариант (этот случай приведен В. В. Скорчеллетти [20]). В лабильном равновесии находятся только следующие компоненты: H^* , Cl^- , Cl_2 , ClO^- .

Аналогичным способом отдельные реакции (18) и (20) дают:

$$K_2 = \frac{[H^*]^2 [Cl^-][ClO^-]}{[Cl_2]} = 10^{-10,9} \quad (28)$$

откуда

$$[\text{ClO}^-] = \frac{K_2 [\text{Cl}_2]}{[\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-]} \quad (28a)$$

В данном варианте под понятием активный хлор следует:

$$[\text{A}] = [\text{Cl}_2] + [\text{ClO}^-] = \frac{[\text{Cl}_2] (K_2 + [\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-])}{[\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-]} \quad (146)$$

откуда

$$[\text{Cl}_2] = \frac{[\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-] [\text{A}]}{K_2 + [\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-]} \quad (26a)$$

Уравнение о.-в. п. Е для этого варианта имеет вид:

$$E = 1359 - 29,6 \lg \frac{[\text{Cl}^-] (K_2 + [\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-])}{[\text{H}^\bullet]^2 [\text{A}]} \quad (276)$$

III вариант (этот случай рассмотрен И. Е. Флисом [18]). В лабильном равновесии находятся следующие компоненты: H^\bullet , Cl^- , Cl_2 , HClO , ClO^- . В данном варианте процесс описывается отдельными реакциями (18), (19) и (20), а поскольку концентрации $[\text{HClO}]$ и $[\text{ClO}^-]$ нами уже выражены в уравнениях (25a) и (26a), перейдем непосредственно к понятию активный хлор в этом варианте.

$$[\text{A}] = [\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] = \frac{[\text{Cl}_2] (K_2 + K_1 [\text{H}^\bullet] + [\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-])}{[\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-]} \quad (14b)$$

откуда

$$[\text{Cl}_2] = \frac{[\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-] [\text{A}]}{K_2 + K_1 [\text{H}^\bullet] + [\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-]} \quad (266)$$

Уравнение о.-в. п. Е для этого варианта имеет вид:

$$E = 1359 - 29,6 \lg \frac{[\text{Cl}^-] (K_2 + K_1 [\text{H}^\bullet] + [\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-])}{[\text{H}^\bullet]^2 [\text{A}]} \quad (27b)$$

IV вариант. В лабильном равновесии находятся следующие компоненты: H^\bullet , Cl^- , Cl_2 , HClO , ClO^- , HClO_2 , ClO_2^- .

Для описания этого варианта необходимо выразить через концентрации $[\text{Cl}_2]$, $[\text{H}^\bullet]$ и $[\text{Cl}^-]$, кроме известных нам по уравнениям (25a) и (28a) концентраций $[\text{HClO}]$ и $[\text{ClO}^-]$, концентрации $[\text{HClO}_2]$ и $[\text{ClO}_2^-]$. Аналогичным приемом из уравнений отдельных реакций (18) и (21) находим:

$$K_3 = \frac{[\text{H}^\bullet]^3 [\text{Cl}^-]^3 [\text{HClO}_2]}{[\text{Cl}_2]^2} = 10^{-13,6} \quad (29)$$

откуда

$$[\text{HClO}_2] = \frac{K_3 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{H}^\bullet]^3 [\text{Cl}^-]^3} \quad (29a)$$

из отдельных реакций (18) и (22) значение ClO_2^- :

$$K_4 = \frac{[\text{H}^\bullet]^2 [\text{Cl}^-]^3 [\text{ClO}_2^-]}{[\text{Cl}_2]^2} = 10^{-15,6} \quad (30)$$

откуда

$$\text{ClO}_2^- = \frac{K_4 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^3} \quad (30a)$$

Для этого случая согласно уравнению (15) под концентрацией активного хлора понимается сумма концентраций следующих компонентов:

$$[\text{A}] = [\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}] + 2[\text{HClO}_2] + 2[\text{ClO}_2^-] \quad (15)$$

Подставляя в это уравнение значения концентраций отдельных компонентов из уравнений (25a), (28a), (29a) и (30a) после некоторых преобразований имеем следующее квадратное уравнение:

$$[\text{Cl}_2]^2 + \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2 (K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-])}{2 (K_4 + K_3 [\text{H}^+])} [\text{Cl}_2] - \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^3 [\text{A}]}{2 (K_4 + K_3 [\text{H}^+])} = 0 \quad (31)$$

Рассчитав величину Cl_2 из этого уравнения в заданном интервале рН и подставив ее в уравнение (27), рассчитываем зависимость о.в. п. Е от рН по IV варианту.

V вариант. В лабильном равновесии находятся следующие компоненты: H^+ , Cl^- , Cl_2 , HClO , ClO^- , HClO_2 , ClO_2^- , ClO_3^- . Из уравнений отдельных реакций (18) и (23) находим:

$$K_5 = \frac{[\text{H}^+]^6 [\text{Cl}^-]^3 [\text{ClO}_3^-]}{[\text{Cl}_2]^3} = 10^{-9,3} \quad (32)$$

откуда

$$[\text{ClO}_3^-] = \frac{K_5 [\text{Cl}_2]^3}{[\text{H}^+]^6 [\text{Cl}^-]^3} \quad (32a)$$

После подстановки значений всех компонентов в уравнение (16) и соответствующих преобразований получаем уравнение третьей степени, из которого можно рассчитать концентрацию $[\text{Cl}_2]$ для значений рН в интересующем нас диапазоне при известных $[\text{A}]$ и $[\text{Cl}^-]$:

$$[\text{Cl}_2]^3 + \frac{2[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2 (K_4 + K_3 [\text{H}^+])}{3K_5} [\text{Cl}_2]^2 + \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{Cl}^-]^4 (K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-])}{3K_5} [\text{Cl}_2] + \frac{[\text{H}^+]^6 [\text{Cl}^-]^3 [\text{A}]}{3K_5} = 0 \quad (33)$$

Подставляя рассчитанную по уравнению (33) величину Cl_2 в уравнение (27), получаем зависимость о.в. п. Е от рН по V варианту возможного состояния системы гипохлорит — хлорная вода.

Перейдем к проверке рассчитанных нами зависимостей о.в. п. Е от рН для системы гипохлорит — хлорная вода по пяти вариантам, обусловленным разным кругом компонентов, которые могут находиться в лабильном равновесии в нашей системе.

Поскольку в выведенных нами уравнениях для расчета зависимости

Е от рН нам не удалось исключить из уравнений величину Cl^- , то для сравнения экспериментальным путем была установлена зависимость Е от рН для такого раствора гипохлорита, в котором при изменении рН величина Cl^- практически не изменяется. Таким раствором был принят раствор гипохлорита натрия с концентрацией активного хлора 0,1 моль/л, в который была добавлена поваренная соль до концентрации общего хлора 1,0 моль/л. В этом растворе концентрация иона Cl^- при изменении рН от 0 до 11 изменяется от 0,9 до 1,0 г. ион/л, что уже не вносит существенной ошибки в расчеты.

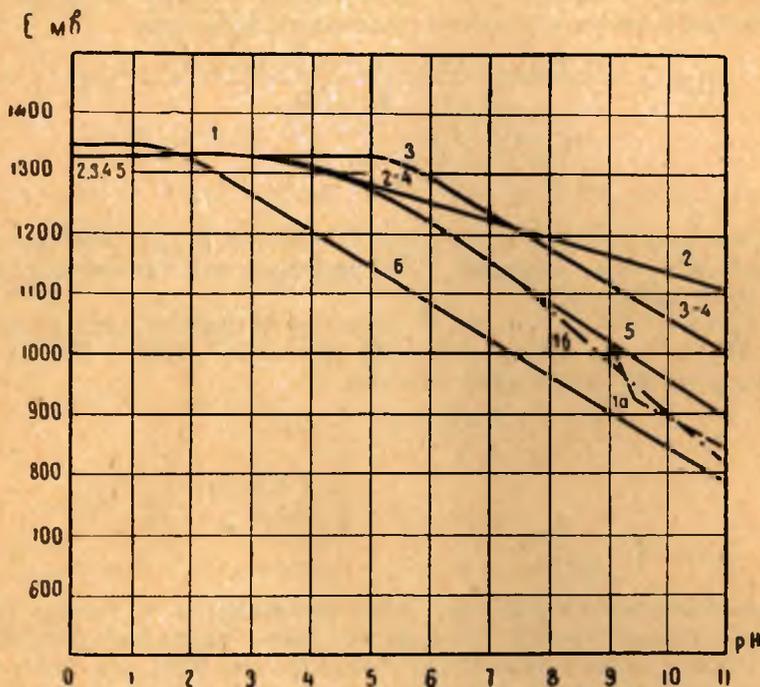


Рис. 3. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала Е от рН в растворе гипохлорита натрия с концентрацией активного хлора 0,1 моль/л и общего хлора 1,0 г. ион/л.

Кривые 1, 1а, 1б получены экспериментальным путем, 2, 3, 4, 5, 6 — расчетом по вариантам I—V.

В табл. 1 и на рис. 3 представлены зависимости о.-в. п. Е от рН для такого раствора гипохлорита, которые получены экспериментальным (кривая 1) и расчетным путем по теоретически выведенным уравнениям (варианты I, II, III, IV, V, которым соответствуют кривые 2, 3, 4, 5, 6).

Прежде чем перейти к рассмотрению этого семейства кривых, считаем необходимым остановиться на условиях получения экспериментальной зависимости Е от рН. Само собой разумеется, что эта зависимость определена при температуре 25°. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный электрод, в качестве инертного металлического — здесь и далее — гладкий платиновый или безынерционный платиновый электрод по М. С. Захарьевскому [1]. По-

следний тип электрода особенно ценен при измерении о.в. п. в растворах органических компонентов небеленой целлюлозы (об этом см. далее). Исследуемые растворы делались изготавливаемого промышленным путем раствора гипохлорита натрия ($[A]=23 \text{ г/л}$, избыточный $\text{NaOH } 5 \text{ г/л}$) по способу, принятому на заводе «Питкьяранта» и не допускающему перехлорирования этого раствора.

Основная экспериментальная кривая зависимости E от pH (кривая 1, рис. 3) получена при условии титрования раствора гипохлорита серной кислотой из щелочной среды в кислую. При обратном титровании и последующем титровании из щелочной среды опять в кислую для относительно крепких растворов гипохлорита ($[A]$ выше $0,05 \text{ моль/л}$) в щелочной зоне наблюдался отход от основной кривой (1а на рис. 3). В разбавленных растворах гипохлорита это отклонение имело несколько иной характер (кривая 1б). Такое отклонение, по нашему мнению, связано с накоплением в растворе иона ClO_3^- при pH ниже 7, который в исходном растворе гипохлорита отсутствует.

Рассмотрим семейство кривых зависимости E от pH , полученное по пяти возможным вариантам окислительно-восстановительного равновесия в нашей системе, и сравним с экспериментально установленной зависимостью.

Как видно из табл. 1 и рис. 3, теоретические зависимости о.в. п. E от pH , рассчитанные из предположения, что в растворе гипохлорита находятся в лабильном равновесии только так называемые «основные компоненты» (H^+ , Cl^- , Cl_2 , HClO , ClO^-), представленные в нашем случае вариантами I—III, не соответствуют экспериментально установленной зависимости E от pH (кривые 1—4 на рис. 3).

Однако, если предположить, что в лабильном равновесии в растворе гипохлорита находится, кроме перечисленных выше компонентов, и хлористая кислота как в диссоциированном, так и в недиссоциированном состоянии (HClO_2 и ClO_2^- , вариант IV), то, как видно из табл. 1 и кривых 1 и 5 на рис. 3, теоретически выведенная зависимость E от pH хорошо описывает основную экспериментальную зависимость.

Введение в круг находящихся в лабильном равновесии компонентов еще иона хлорноватой кислоты ClO_3^- , по-видимому, позволит учитывать отклонения от основной экспериментальной зависимости (рис. 3, кривые 1а и 1б), однако для этого необходимо уточнить значение E° для отдельной реакции (23), а следовательно, и величину K_5 .

Рассмотренный выше материал позволяет считать, что:

1. Окислительно-восстановительные свойства системы гипохлорит—хлорная вода и ее о.в. п. определяются находящимися в лабильном равновесии компонентами: H^+ , Cl^- , Cl_2 , ClO^- , HClO , HClO_2 и ClO_2^- . Ранее присутствие хлористой кислоты не учитывалось, что не позволяло получить теоретическую зависимость E от pH , согласующуюся с экспериментальными данными.

2. Расчет величины о.в. п. E в строгом виде должен производиться на основании уравнений:

$$[A] = [\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] + 2[\text{HClO}_2] + 2[\text{ClO}_2^-], \quad (34)$$

$$[B] = 2[\text{Cl}_2] + [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] + 2[\text{HClO}_2] + 2[\text{ClO}_2^-] + [\text{Cl}^-], \quad (35)$$

где концентрации активного и общего хлора определяются опытным путем. При помощи уравнений (25а), (28а), (29а) и (30а) все компо-

Таблица 1

Проверка сходимости экспериментально установленной зависимости E от pH раствора гипохлорита с теоретически выведенными уравнениями этой зависимости

pH	Экспериментальные значения E , мВ	Результаты теоретических расчетов E по вариантам, мВ				
		I	II	III	IV	V
0	—	1330	1330	1330	1330	1348
1	1335	1330	1330	1330	1330	1348
2	1335	1330	1330	1330	1330	1327
3	1328	1330	1330	1330	1327	1261
4	1305	1312	1330	1312	1312	1202
5	1265	1282	1330	1282	1265	1143
6	1215	1253	1297	1253	1215	1084
7	1155	1224	1238	1224	1156	1024
8	1085*	1194	1179	1179	1100	965
9	1020*	1165	1120	1120	1038	906
10	955*	1135	1059	1059	969	847
11	895*	1105	1000	1000	910	788

Примечание. Звездочкой отмечены основные значения экспериментальной зависимости E от pH (кривая I, рис. 3). Данные кривых Ia и Ib в таблице не приводятся.

ненты вышеуказанных уравнений можно выразить через Cl_2 и Cl^- и затем вычислить значения Cl_2 , Cl^- . После подстановки этих значений в уравнение

$$E = 1359 - 29,6 \lg \frac{[Cl^-]^2}{[Cl_2]} \quad (36)$$

вычисляют значения о.в. п. E .

Приближенный расчет зависимости E можно вести по полуэмпирическому уравнению:

$$E = 1359 - 29,6 \lg \frac{([B] - 2[A]) \cdot \{K_1^2 + [H^+]^2 \cdot ([B] - 2[A])\}}{2[H^+]^2 \cdot [A]} \quad (37)$$

В табл. 2 и на рис. 4 дается проверка этой формулы по экспериментальным данным для раствора гипохлорита с концентрациями активного хлора 0,1 моль/л и общего, изменяющегося от 0,05 до 4,0 моль/л за счет растворения поваренной соли.

3. Расчет окислительно-восстановительных процессов между гипохлоритом и окисляемым веществом должен вестись по уравнениям отдельных реакций (18), (22) с учетом присутствия этих компонентов — см. уравнения (34), (35).

Таблица 2

Проверка приближенной формулы (37) для расчета зависимости E от pH в растворе гипохлорита 0,1 моль/л с переменной концентрацией иона $[Cl^-]$

pH	Концентрация иона $[Cl^-]$, моль/л							
	0,05		0,1		1,0		4,0	
	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет
0	—	1415	—	1397	—	1338	—	1302
1	1435	1415	1400	1397	1335	1338	1300	1302
2	1430	1415	1400	1397	1335	1338	1300	1302
3	1415	1400	1395	1391	1328	1338	1300	1302
4	1345	1341	1335	1332	1306	1302	1265	1267
5	1285	1282	1275	1273	1265	1243	1210	1208
6	1225	1223	1214	1215	1215	1184	1150	1149
7	1170	1164	1160	1155	1155	1125	1100	1090
8	1115	1104	1105	1095	1085	1066	1040	1030
9	1055	1045	1045	1036	1020	1006	980	971
10	995	983	985	977	955	947	925	912
11	935	927	925	918	895	888	965	853

Примечание. $[Cl^-] = [B] - 2[A]$

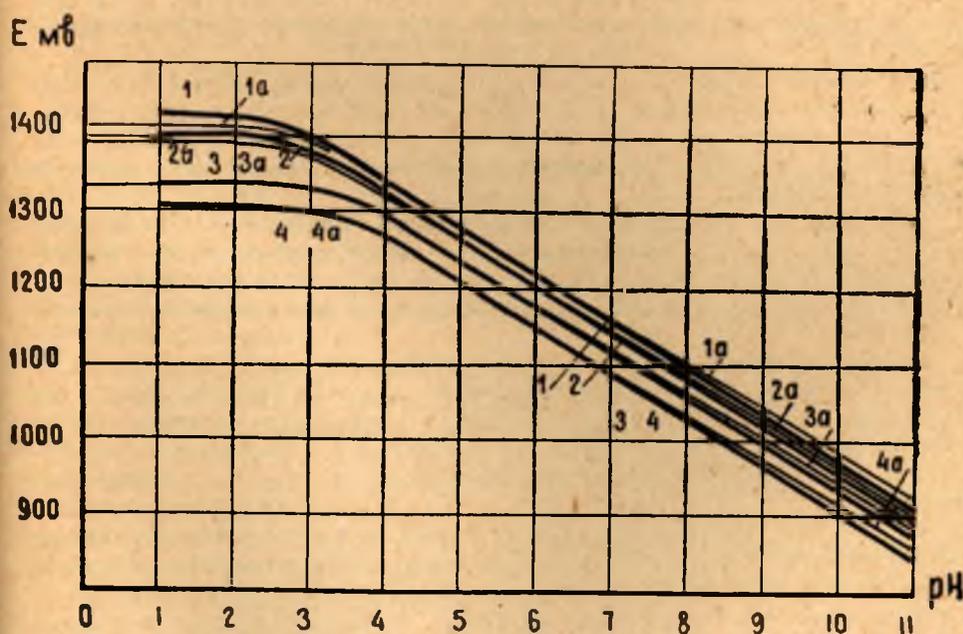


Рис. 4. Проверка приближенной формулы (37) для расчета зависимости E от pH в растворе гипохлорита 0,1 моль/л с переменной концентрацией иона $[Cl^-]$. Кривые без индекса получены экспериментальным путем, с индексом «а» — расчетным (см. табл. 2).

Окислительно-восстановительные свойства компонентов небеленой целлюлозы

Принято считать, что отбелка целлюлозы при обработке ее окислителями сводится к удалению окрашенных инкрустов, оставшихся после варки и что эти окрашенные инкрусты являются, в основном, лигнином или продуктами его разрушения, как адсорбированными на волокне, так и залегающими во внутренних слоях между пучками целлюлозных макромолекул.

В отбелочной ванне окислитель, или как принято называть его — белитель, находится в контакте со всеми веществами (компонентами), содержащимися в небеленой или полубеленой целлюлозе, а следовательно, и реагирует со всеми компонентами, с одними в большей мере, с другими в меньшей.

Обычно для выбора условий ведения процесса отбелки проводятся испытания целлюлозы на устойчивость против окисления, а инкрустов лигнина — на полноту окисления во многих разных условиях обработки белителем; методом исключения выбирают наиболее благоприятные из них. Очень часто, например, в отбелку сульфатной целлюлозы переносят приемы отбелки сульфитной целлюлозы. Практики-отбельщики предпочитают применять длительно испытанные ими условия ведения процесса и боятся отойти от них, так как знают, что часто даже незначительные отклонения от принятых условий приводят к получению сильно разрушенной целлюлозы.

Существуют некоторые теоретические соображения (в основном, развитые Кауфманом и Вейсом) по выбору благоприятных условий отбелки, однако в последнее время они были подвергнуты обстоятельной критике [18].

Ниже нами делается попытка определения меры химического средства, веществ, содержащихся в небеленой целлюлозе, к окислителю. Для этого, прежде всего, исследовались окислительно-восстановительные свойства основных компонентов небеленой целлюлозы — лигнина и самой целлюлозы.

Поскольку тиолигнин и лигносульфоновая кислота в некоторой мере растворимы в воде и, следовательно, измерение их окислительно-восстановительных свойств при помощи о.-в. п. осуществимо, требовалось только получить эти продукты в достаточной степени освобожденными от примесей.

Сложнее было измерить окислительно-восстановительные свойства самой целлюлозы, так как она нерастворима в воде. В этом случае мы вынуждены были прибегнуть к применению модельных веществ — более низкополимерных полисахаридов, растворимых в воде. В качестве таких модельных веществ были взяты свекловичный сахар и растворимый крахмал.

На рис. 5 представлены установленные нами графические зависимости изменения окислительно-восстановительного потенциала E от pH для растворов тиолигнина (кривая 1), лигносульфоновой кислоты (кривая 2) и аналогов целлюлозы — низкополимерных растворимых полисахаридов (кривая 3).

Прежде чем перейти к рассмотрению этих зависимостей, необходимо отметить одно важное положение. Все представленные на рис. 5 зависимости установлены в растворах, содержащих 1 г компонента в литре, и пересчет их нулевых электродных потенциалов E^0 к нормальным

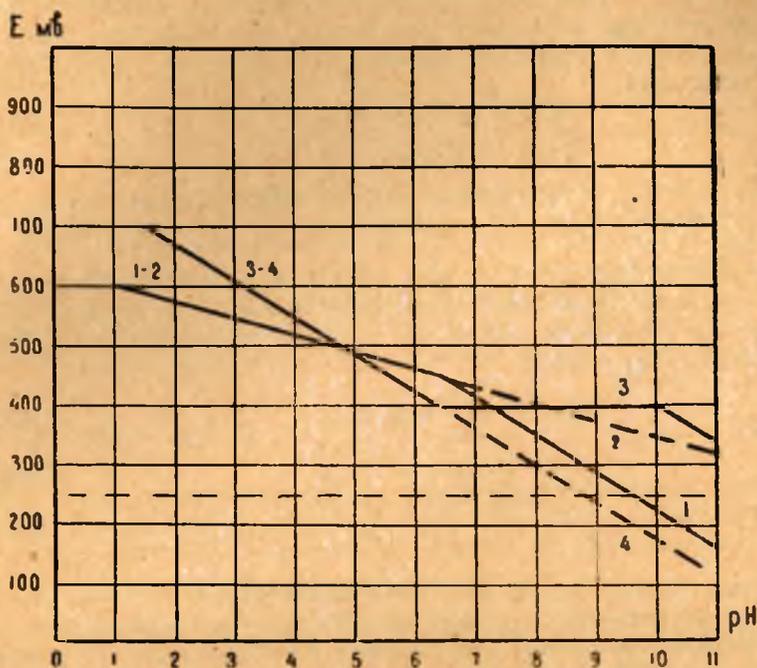


Рис. 5. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала E от pH для компонентов небеленой целлюлозы.
1, 2, 3, 4 — кривые растворов (соответственно): тиолигнина, лигносульфоновой кислоты, полисахаридов, глюкозы (1 г/л)

растворам на данной стадии исследования не производился, поэтому следует учесть, что этим внесена определенная абсолютная погрешность в величины рассчитанных ниже констант равновесия. Однако, поскольку наша задача сводится, как уже указывалось выше, к сравнению величины сродства отдельных компонентов к окислителю (к сравнению относительных величин этих констант), это не снижает справедливости сделанных нами выводов.

Окислительно-восстановительные свойства тиолигнина. Кривая 1 (рис. 5), показывающая зависимость о.в. п. от pH для раствора тиолигнина, получена нами на двух видах тиолигнина. Первый вид выделен из черных сульфатных щелоков, второй получен экстракцией щелочью на холоду из небеленой целлюлозы. Оба образца были трижды переосаждены из раствора подкислением до слабокислой среды (чтобы избежать кислотной конденсации), промыты водой и высушены на холоду или использовались непосредственно в виде раствора.

Кривая 1 позволяет установить, что:

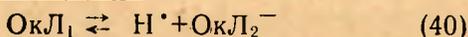
1. Окислительно-восстановительное равновесие между окисленной и восстановленной формами лигнина в интервале pH от 1 до 11 зависит от концентрации водородных ионов H^+ , причем в зоне pH от 1 до 6,5 на один вступающий во взаимодействие ион H^+ приходится два электрона, так как угол наклона кривой в этом участке равен 29 мВ на одну единицу pH . При pH выше 6,5 угол наклона становится равным 59 мВ

на единицу рН. В этой зоне на два вступающих во взаимодействие иона H^+ приходится два электрона. Эти положения позволяют записать две отдельные реакции в виде схематических уравнений, свойственных раствору тиолигнина:



где $OкЛ_1$ и $OкЛ_2$ — окисленные формы лигнина, характерные для кислой и щелочной среды, $Л$ — восстановленная или естественная форма тиолигнина.

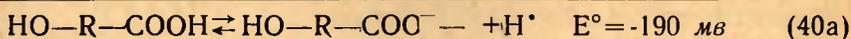
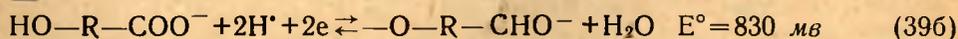
2. Правило равенства зарядов в правой и левой частях каждого из вышеприведенных уравнений отдельных реакций и правило сложения и вычитания уравнений отдельных реакций позволяют несколько уточнить реакции (38) и (39):



Отрицательный заряд восстановленной формы лигнина дан потому, что $OкЛ_1$ невозможен с положительным зарядом (здесь нами даются только физико-химические рассуждения и не используется накопленный в литературе материал по строению молекулы лигнина). Уравнение (40) показывает, что перегиб кривой зависимости E от рН раствора тиолигнина при рН=6,5 определяется процессом диссоциации окисленной формы лигнина в щелочной среде.

3. Экстраполяция обоих участков кривой 1 на ось ординат (E , мв) позволяет определить значения нулевых электродных потенциалов для отдельных реакций (38) и (39). Зная E^0 обоих процессов и пользуясь правилом их сложения и вычитания, а также уравнением (9a), можно рассчитать константу диссоциации окисленной формы лигнина.

Общие положения валентности элементов в органических соединениях и знание того, что молекула лигнина не содержит никаких других элементов, кроме С, О, Н и возможно S, позволяют переписать уравнения (38), (39) и (40) в следующем виде:



и

$$K_6 = \frac{[HO-R-COO^-] \cdot [H^+]}{[HO-R-COON]} = 10^{-6,5} \quad (41)$$

Приведенные выше формулы окисленной и восстановленной форм лигнина схематичны; в настоящей работе и не ставилась задача изучения строения лигнина. Однако полученные данные позволяют предполагать, что кислотные свойства восстановленной формы лигнина, вероятно, определяются не той группой атомов молекулы лигнина, которая подвергается окислению.

В свою очередь окислению подвергается концевая альдегидная группа боковой цепи молекулы, так как окисление вторичной кетонной группы боковой цепи привело бы к отщеплению метоксильной группы, что не вызвало бы изменения рН среды.

Пользуясь современными представлениями о строении молекулы лигнина (50), (51), восстановленной форме тиолигнина можно предположительно приписать формулу, близкую конифериловому альдегиду:

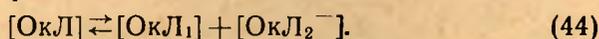


или полимеру, построенному из таких молекул, где кислотные свойства восстановленной формы тиолигнина определяются фенольной группой, а окислению подвергается концевая альдегидная группа.¹

Выведем уравнение зависимости о.-в. п. E от рН для раствора тиолигнина. Из уравнения отдельной реакции (38a) оно может иметь вид:

$$E = 640 - 29,6 \lg \frac{[\text{Л}^-]}{[\text{H}^+][\text{ОкЛ}_1]} \quad (43)$$

Однако, как нами установлено, окисленный тиолигнин существует в растворе в двух формах: ОкЛ₁ и ОкЛ₂. Обозначив через ОкЛ общее содержание в растворе тиолигнина в окисленном состоянии, имеем что:



Подставив значение ОкЛ₂⁻ из уравнения (44) в уравнение (41), находим:

$$[\text{ОкЛ}_1] = \frac{[\text{H}^+][\text{ОкЛ}]}{K_6 + [\text{H}^+]} \quad (45)$$

И, наконец, подставив значение ОкЛ из уравнения (45) в уравнение (43), получим:

$$E = 640 - 29,6 \lg \frac{(K_6 + [\text{H}^+]) [\text{Л}^-]}{[\text{H}^+]^2 [\text{ОкЛ}]} \quad (46)$$

Это выражение принимает еще более удобный вид, если ввести понятие начальной концентрации восстановленной формы лигнина в растворе Л°. Тогда:



После подстановки значения ОкЛ из уравнения (47) в уравнение (46) имеем:

$$E = 640 - 29,6 \lg \frac{(K_6 + [\text{H}^+]) [\text{Л}^-]}{[\text{H}^+]^2 ([\text{Л}^\circ] - [\text{Л}^-])} \quad (48)$$

Последнее уравнение может характеризовать величину о.-в. п. E в зависимости от степени окисления тиолигнина в растворе. Его можно применить для оценки глубины окисления лигнина в процессе отбелки.

Окислительно-восстановительные свойства лигносульфоновой кислоты. Кривая 2 (рис. 5), показывающая зависимость о.-в. п. от рН для раствора лигносульфоновой кислоты.

¹ Рассуждения о строении молекулы лигнина на данном этапе исследования приведены только для сравнения полученных нами данных с существующими представлениями по этому вопросу.

получена нами на образце лигносульфоновой кислоты, предоставленном лабораторией сульфитной целлюлозы Всесоюзного научно-исследовательского института бумаги. Как видно из графика, эта зависимость значительно проще.

Повторяя рассуждения, сделанные нами для тиолигнина, видим, что окислительно-восстановительное равновесие в этом случае характеризуется только реакциями (38), (38а) и (38б), ибо нет никакого различия между кривой 1 в зоне рН от 1 до 6,5 и кривой 2; в точке рН=6,5 кривая 2 не претерпевает перегиба, а продолжается с тем же углом наклона и в щелочной среде.

Зависимость о.-в. п. от рН для лигносульфоновой кислоты выражается уравнением (43), причем, поскольку окисленный лигнин в случае лигносульфоновой кислоты имеет только одну недиссоциированную форму ОкЛ_1 или НО—R—COOH , после подстановки ее значения из уравнения (47) в уравнение (43) получим:

$$E = 640 - 29,6 \lg \frac{[\text{Л}^{\circ} \text{с}]}{[\text{Н}^{\circ}] ([\text{Л}^{\circ} \text{с}] - [\text{Л}^{\circ} \text{с}])} \quad (49)$$

Значок «с» означает, что в данном уравнении имеем дело с сульфитным лигнином или лигносульфоновой кислотой.

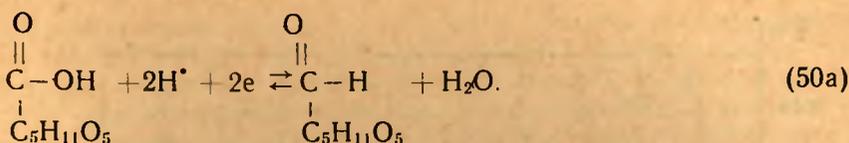
Окислительно-восстановительные свойства аналогов целлюлозы. Кривая 3 на рис. 5, показывающая зависимость о.-в. п. от рН для растворов низкополимерных аналогов целлюлозы, как уже указывалось, не могла быть проверена на собственно целлюлозе, так как последняя нерастворима в воде. Поэтому только на том основании, что характер этой зависимости одинаков как для дисахарида-свекловичного сахара, так и полисахарида—растворимого крахмала. мы предполагаем, что и другие полисахариды, в том числе и сама целлюлоза, имеют такую же зависимость.

Как видно из рис. 5, кривая 3 имеет более сложный характер, чем кривые 1 и 2. Действительно, от рН=1,5 до 6,5 эта кривая убывает с наклоном 59 мв на единицу рН; в зоне от 6,5 до 10 она не зависит от рН и сохраняет постоянное значение, близкое к 400 мв, а при рН выше 10 вновь начинает убывать с тем же углом наклона, что и в кислой среде.

Повторяя рассуждения, аналогичные приведенным при рассмотрении зависимости E от рН для раствора тиолигнина, находим, что для полисахаридов свойственны следующие реакции, описывающие окислительно-восстановительное равновесие в водном растворе:



Поскольку водный раствор глюкозы дает зависимость E от рН, тождественную зависимости для растворов полисахаридов в зоне рН от 1,5 до 6,5 (кривая 4 рис. 5), то для отдельной реакции (50) можно предположить, что этот процесс связан с окислением концевой альдегидной группы по схеме:



Более подробное описание процессов, записанных уравнениями отдельных реакций (51) и (52), на данной фазе исследования сделать невозможно. Особенно трудно представить процесс, свойственный органическим соединениям, который выражается на кривой 3 участком от рН=6,5 до 10 и записывается уравнением отдельной реакции (51). (В неограниченной химии такие процессы связаны с окислением металла в ион или окислением иона неметалла в неметалл.)

Но имея эмпирическую зависимость E от рН для растворов полисахаридов (кривая 3, рис. 5), можно представить ее в виде уравнения (53):

$$E = 790 - 59,2 \lg \frac{10^{-10} + [\text{H}^{\bullet}]}{[\text{H}^{\bullet}] (10^{-6,5} + [\text{H}^{\bullet}])} \quad (53)$$

Приведенный материал по исследованию окислительно-восстановительных свойств компонентов небеленой целлюлозы и, прежде всего, схемы отдельных реакций (38), (39), (50), (51) и (52) и знание их нулевых электродных потенциалов позволяет перейти к исследованию окислительно-восстановительного равновесия в отбельной ванне при обработке небеленой сульфатной целлюлозы растворами гипохлорита и хлорной воды.

Окислительно-восстановительное равновесие в отбельной ванне

Прежде чем приступить к математической обработке собранного материала, произведем предварительную оценку химического сродства тиолигнина, лигносульфоновой кислоты и целлюлозы к окислителю (в данном случае растворам гипохлорита и хлорной воды) в диапазоне рН от 1 до 11.

Сравнивая разности¹ о.-в. п. E во всем диапазоне рН между белителем (кривая 1) и находящимися с ним в контакте тиолигнином (кривая 2), лигносульфоновой кислотой (кривая 3) и целлюлозой (кривая 4), видим, что в кислой среде при рН от 1 до 5 и щелочной среде при рН от 7,3 для тиолигнина и от 8,3 для лигносульфоновой кислоты до 11 разность потенциалов между окислителями и лигнинами больше, чем между окислителем и целлюлозой. Учитывая взаимную связь между окислительно-восстановительным потенциалом E и изобарно-изотермическим потенциалом Z (6), можно утверждать, что в этих интервалах рН процесс окисления лигнинов энергетически выгоднее, чем процесс окисления целлюлозы, или, иными словами, процесс окисления лигнина имеет предпочтительную осуществимость по сравнению с процессом окисления целлюлозы.

¹ Эта разность потенциалов на графике измеряется как расстояние между кривыми по вертикали при заданном рН.

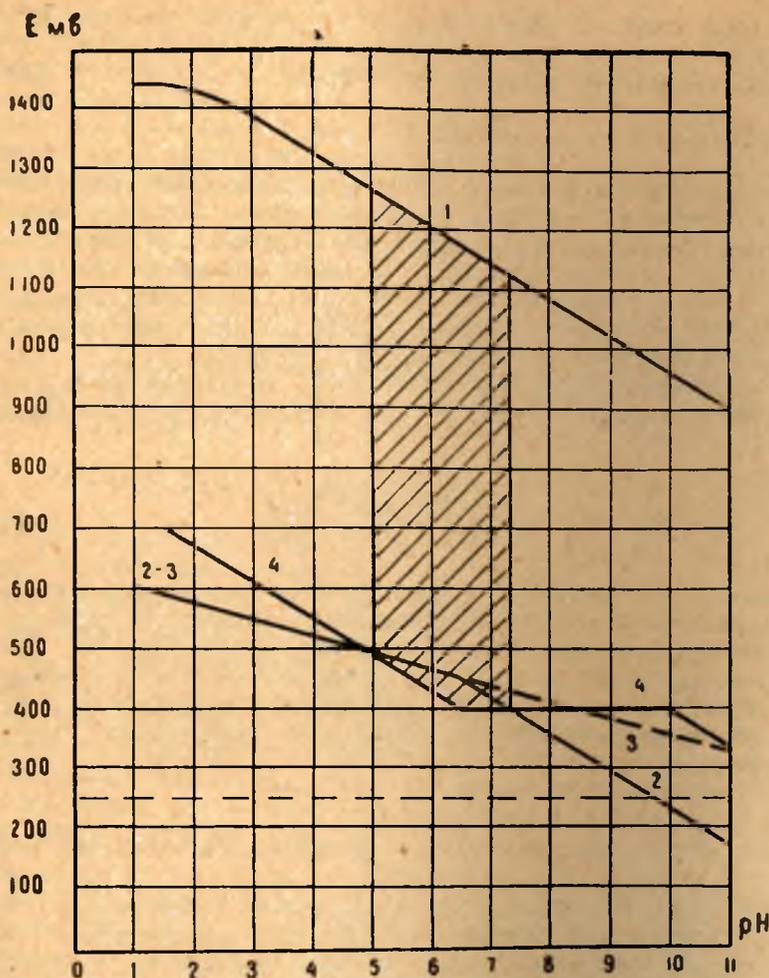


Рис. 6. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала E от pH для веществ, взаимодействующих в отбелочной ванне при обработке небеленой сульфатной целлюлозы гипохлоритом или хлорной водой.

1, 2, 3, 4 — кривые растворов (соответственно): гипохлорита, тиолигнина, лигносульфоновой кислоты, аналогов целлюлозы.

С другой стороны, в зоне pH от 5 до 7,3 (для сульфатной целлюлозы) предпочтительнее процесс окисления целлюлозы, так как в этом диапазоне pH разность окислительно-восстановительных потенциалов между окислителем и целлюлозой больше, чем между окислителем и тиолигнином. Это положение¹ хорошо объясняет причину максимальной деструкции целлюлозы при отбелке в нейтральной среде.

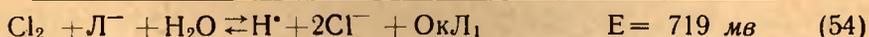
¹ Химическая термодинамика характеризует отклонение от статического равновесия системы и ничего не говорит о динамике этого процесса. Вывод о том, что термодинамически осуществимый процесс действительно будет иметь место, можно сделать только после изучения кинетики этого процесса. Собранный нами материал подтверждает положение, что разрушение целлюлозы в нейтральной среде объясняется предпочтительной осуществимостью этого процесса, а не какими-то особыми свойствами окислителя.

Рассматривая кривые 2 и 3 (рис. 6), показывающие зависимости E от pH для тиолигнина и лигносульфоновой кислоты, видим, что тиолигнину в отличие от лигносульфоновой кислоты свойственны два различных процесса окисления, один из которых протекает в кислой среде, другой — в щелочной. Хотя, как видно из отдельных реакций (38а), (39а) и (40), это связано с диссоциацией кислоты, образовавшейся при окислении лигнина, это еще указывает и на нерастворимость в воде при pH ниже 6,5 кислоты, полученной при окислении тиолигнина (в противоположность полученной при окислении лигносульфоновой кислоты). Это положение и определяет необходимость щелочной среды (pH выше 6,5) при вымывании продуктов хлорирования.

Кроме того, что особо важно при отбелке сульфатной целлюлозы до высокой белизны и полного удаления лигнина, необходимо обязательно комбинировать процессы окисления в кислой и щелочной среде, причем после каждой реакции в кислой среде желательно применять щелочение для удаления нерастворимых продуктов окисления. При отбелке сульфитной целлюлозы эта комбинация не имеет большого значения.

Знание отдельных реакций окислителя — системы гипохлорит — хлорная вода (18) — (22) — и свойственных им нулевых электродных потенциалов, возможность рассчитать концентрации компонентов окислителя по уравнениям (34) и (35), с одной стороны, а также знание схематических отдельных реакций, свойственных окисляемому компоненту,¹ и их нулевых потенциалов, с другой — позволяют нам найти схемы реакций взаимодействия окислителя и окисляемого компонента и рассчитать константы равновесия этих реакций.

Расчет производится следующим образом (нами дается пример расчета только одной такой реакции). Вычитая из уравнения отдельной реакции (18) уравнение отдельной реакции (38б), имеем:

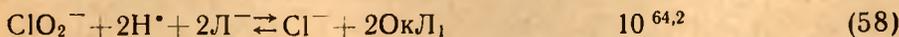
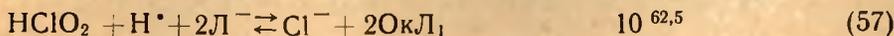
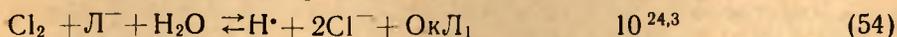


$$K = \frac{[\text{Н}^\bullet][\text{Cl}^-]^2[\text{ОкЛ}_1]}{[\text{Cl}_2][\text{Л}^-]} = 10^{24,3} \quad (54а)$$

Расчет константы равновесия производится по уравнению (9а). Таким образом:

Взаимодействие гипохлорита в кислой среде (точнее хлорной воды) с тиолигнином возможно по следующим схематическим окислительно-восстановительным реакциям при константах равновесия:

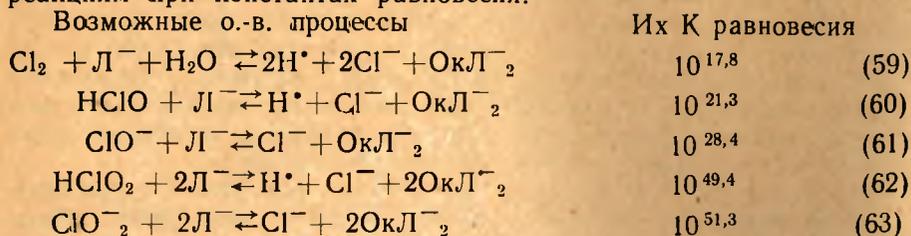
Возможные о.-в. процессы Их K равновесия



¹ Для тиолигнина — отдельных реакций (38б) и (39б), для целлюлозы — (50), (51) и (52).

Лигносульфоновая кислота как в кислой, так и в щелочной среде может окисляться также по этим схематическим реакциям.

Взаимодействие гипохлорита в щелочной среде с тиолигнином возможно по следующим схематическим окислительно-восстановительным реакциям при константах равновесия:



Лигносульфоновой кислоте такие процессы не свойственны.

Собранные сведения позволяют наметить такие схематические окислительно-восстановительные процессы и рассчитать их константы равновесия между гипохлоритом (или хлорной водой) и целлюлозой, однако на данном этапе работы мы этого не делаем.

Имея уравнения зависимости о.-в. п. Е от рН и других компонентов для системы гипохлорит — хлорная вода (37), тиолигнина (48) и лигносульфоновой кислоты (49), можно рассчитать уравнение зависимости Е от рН и других компонентов на любой фазе отбелки в отдельной ванне.

Для случая отбелки сульфатной целлюлозы, вычитая из уравнения (37) уравнение (48), имеем:

$$E = 719 - 29,6 \lg \frac{K^2_1 + [\text{H}^*]^2 \cdot ([\text{B}] - 2[\text{A}])}{K_6 + [\text{H}^*]} - 29,6 \lg \frac{([\text{B}] - 2[\text{A}]) \cdot ([\text{Л}^\circ] - [\text{Л}^-])}{2[\text{A}] \cdot [\text{Л}^-]} \quad (63)$$

Для случая отбелки сульфитной целлюлозы, вычитая из уравнения (37) уравнение (49), получим:

$$E = 719 - 29,6 \lg \frac{K^2_1 + [\text{H}^*]^2 \cdot ([\text{B}] - 2[\text{A}])}{\text{H}^*} - 29,6 \lg \frac{([\text{B}] - 2[\text{A}]) \cdot ([\text{Л}^\circ] - [\text{Л}])}{2[\text{A}] \cdot [\text{Л}]} \quad (64)$$

Выведенные уравнения (63) и (64) представляют большой интерес для технологического контроля и автоматизации процессов отбелки на основе измерения о.-в. п., т. к. позволяет заранее рассчитать величину о.-в. п. на любой стадии процесса отбелки, обеспечивающую необходимое течение процесса. Поскольку вопросу автоматизации процесса отбелки на основе регулирования величины о.-в. п. посвящено специальное исследование,¹ в настоящей работе этот материал не рассматривается.

¹ Наша работа «Стабилизация условий ведения процесса отбелки посредством автоматизации дозирования химикатов по величине окислительно-восстановительного потенциала» находится в печати.

ВЫВОДЫ

Анализируя приведенный выше материал, можно сделать следующие выводы:

1. Окислительно-восстановительные свойства белителя гипохлорит — хлорная вода, как и величина о.-в. п. Е. определяется не только присутствием в растворе в лабильном равновесии компонентов H^+ , Cl^- , Cl_2 , HClO , ClO^- , но и HClO_2 и ClO_2^- . После предварительного подкисления при рН выше 9 сказывается также и присутствие иона ClO_3^- .

2. Окислительно-восстановительные свойства тиолигнина таковы, что окислить его только в кислой или только в щелочной среде полностью невозможно. Для окисления необходимо чередовать отбелку в кислой среде с отбелкой в щелочной. Для сульфитного лигнина такое чередование необязательно.

3. Совместный анализ восстановительных свойств лигнина (тиолигнина и лигносульфоновой кислоты) и полисахаридов — аналогов целлюлозы — показывает, что повышенное разрушение целлюлозы при отбелке в нейтральной среде вызвано не особыми свойствами окислителя (гипохлорита) и не набуханием целлюлозы в этой среде, а самими окислительно-восстановительными свойствами целлюлозы и лигнина, т. е. их взаимным родством с окислителем. В зоне рН от 5 до 7,3 процесс окисления целлюлозы энергетически более выгоден, чем процесс окисления лигнина (тиолигнина и лигносульфоновой кислоты).

4. Совместный анализ окислительно-восстановительных свойств гипохлорита, тиолигнина, лигносульфоновой кислоты и полисахаридов в зоне рН от 1 до 11, а также отдельные реакции, свойственные гипохлориту, и установленные нами отдельные реакции для тиолигнина, лигносульфоновой кислоты и полисахаридов позволили нам наметить схематически возможные процессы взаимодействия гипохлорита (или хлорной воды) с тиолигнином и лигносульфоновой кислотой, а также рассчитать константы равновесия для этих процессов.

5. Совместный анализ уравнений о.-в. п. растворов гипохлорита, тиолигнина и лигносульфоновой кислоты позволил найти уравнения, определяющие о.-в. п. в отбелочной ванне на любой фазе процесса и имеющие большое значение для расчетов по технологическому контролю и автоматизации процессов отбелки по величине о.-в. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захарьевский М. С. Металлизированные стеклянные электроды. «Заводская лаборатория», 1940, № 5—6, стр. 647.
2. Каверзнева Е. Д., Иванов В. И., Салова А. С. Химические превращения целлюлозы в процессе обработки гипохлоритом. «Бум. пром.», 1953, № 7, стр. 6.
3. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М., Госхимиздат, 1949, стр. 90.
4. Кейси Д. П. Производство полуфабрикатов и бумаги, т. 1, М.-Л., Гослесбумиздат, 1958, стр. 266—333.
5. Комаров Ф. П. О химизме отбелки целлюлозы. «Бум. пром.», 1939, № 8.
6. Комаров Ф. П. Новое в исследовании окисления целлюлозы. «Бум. пром.», 1953, № 1, стр. 6.
7. Комшилов Н. Ф., Джуриная Н. Г., Летоньяки М. Н. К вопросу о строении боковых цепей соснового лигнина. В данном сборнике.
8. Латимер В. М. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 1.

9. Максимов В. Ф. Изучение окрашивающих веществ сульфатной целлюлозы. «Тр. Ленинград. технол. ин-та целлюлозно-бум. пром.», вып. 1, 1949, стр. 49—60.
 10. Непенин Н. Н. Производство целлюлозы. М., Гослестехиздат, 1940.
 11. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы, т. 1, М.-Л., Гослесбумиздат, 1955, стр. 635.
 12. Никитин В. М. Об окислении лигнина кислородом. «Бум. пром.», 1954, № 10, стр. 7.
 13. Никитин В. М. Взаимодействие лигнина с водными растворами щелочей. «Бум. пром.», 1956, № 12, стр. 7—9.
 14. Никитин В. М. и Красовская О. Н. Об окислении лигнина кислородом. «Бум. пром.», 1952, № 12, стр. 8.
 15. Никитин Н. И. Химия древесины. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 153, 521.
 16. Никитин Н. И. Современное представление о химии и строении лигнина. «Хим. наука и пром.», 1957, № 4.
 17. Никитин Н. И. и Чочиева М. М. Действие разбавленной щелочи на лигнин. «Бум. пром.», 1954, № 5, стр. 7—9.
 18. Никольский Б. П. и Флис И. Е. Активная кислотность и окислительные свойства хлорной извести. «Тр. Ленингр. технол. ин-та целлюлозно-бум. пром.», вып. 1, 1949, стр. 61—90.
 19. Отбелка целлюлозы. Пер. с англ. под ред. Ф. П. Комарова. М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 1.
 20. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. М., Госхимиздат, 1959.
 21. Справочник химика, т. 3. М., Госхимиздат, 1952, стр. 545.
 22. Тейлор Х. С. Физическая химия, т. 2. Л., 1936, стр. 1292.
 23. Тищенко Д. В. Кислотная конденсация лигнина. «Бум. пром.», 1957, № 12, стр. 5.
 24. Толленс—Эльснер. Краткий справочник по химии углеводов. М.-Л., ГОНТИ, 1938.
 25. Флис И. Е. О влиянии рН среды и температуры на соотношение активных окислителей в растворах гипохлоритов в связи с процессами хлорирования и отбелки. «Журн. прикл. химии», 1958, т. 31, вып. 8, стр. 1194.
-