

УДК 544.47 : 66-936.42 : 66-936.43

## **КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЗОНИРОВАНИЕ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

© *К.С. Мухрыгин<sup>1\*</sup>, В.А. Демин<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> *Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 (Россия), e-mail: bumblepc@mail.ru*

<sup>2</sup> *Сыктывкарский лесной институт (филиал) ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», ул. Ленина, 39, Сыктывкар, 167982 (Россия)*

Впервые исследовано влияние ионов металлов переменной валентности на процесс озонирования лиственной сульфатной целлюлозы. Изучен процесс окислительной делигнификации и деструкции лиственной сульфатной целлюлозы при обработке озоном водной суспензии и в газовой фазе в присутствии ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  методами УФ-спектрофотометрии, ИК-спектроскопии и вискозиметрии. Показано, что введение ионов металлов переменной валентности в реакционную смесь увеличивает глубину делигнификации в 1,1–1,6 раза ( $Fe^{2+}$ - $Cr^{3+}$ ) при интенсивном перемешивании суспензии целлюлозы, и в 2,3 раза ( $Mn^{2+}$ ) в условиях недостаточного перемешивания (за счет барботирования озono-воздушной смесью). Наибольшая глубина делигнификации в присутствии ионов МПВ составляет 39,8%. При озонировании в газовой фазе наблюдается более существенное увеличение глубины делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы, чем при обработке разбавленных суспензий: до 62,1% без катализатора и до 67,5% в присутствии ионов  $Mn^{2+}$ . По мере увеличения концентрации ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в реакционной смеси деструкция целлюлозы возрастает, СП изменяется от 1050 до 650, 720 и 800 соответственно. Изучены спектральные характеристики озонированной целлюлозы.

*Ключевые слова:* целлюлоза, остаточный лигнин, озон, каталитическое озонирование, глубина делигнификации.

### **Введение**

Озон – важнейший окислительный реагент, широко используемый в целлюлозно-бумажной промышленности разных стран для отбеливания целлюлозы [1], а также в других областях – технологии водоочистки и органическом синтезе [2]. В современной TCF (Total Chlorine Free) отбелке озон является основным отбельным реагентом, его используют в сочетании со ступенями обработок пероксидом водорода и кислородом [3]. Введение озона в технологию отбеливания улучшает экологические характеристики производства целлюлозы, однако часто приводит к увеличению числа ступеней обработок (и, соответственно, к увеличению издержек) в силу недостаточной реакционной способности лигнина, который легко инактивируется по ходу технологических процессов, особенно при «неудачных» последовательностях обработок реагентами и условий кислотно-основного катализа [4]. В работах [3–5] показано, что избирательность делигнификации озоном (по схеме Z–E и др.) зависит от содержания лигнина необычным образом (по сравнению с обработками хлорсодержащими реагентами): чем меньше содержится лигнина, тем меньше деструкция целлюлозы при той же глубине делигнификации. Жесткая целлюлоза подвергается большей деструкции озоном, а добавки изолированного препарата сульфатного лигнина к белевой целлюлозе усиливает ее деструкцию при озонировании [1, 5].

Для повышения избирательности делигнификации целлюлозы озоном и другими пероксисоединениями используют два подхода. Первый – ингибирование процессов окислительной деструкции целлюлозы, второй – активирование процесса окислительной деструкции остаточного лигнина [6].

---

*Мухрыгин Кирилл Сергеевич* – младший научный сотрудник лаборатории химии растительных полимеров, e-mail: bumblepc@mail.ru

*Демин Валерий Анатольевич* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой ЦБП, ЛХ и ПЭ, главный научный сотрудник лаборатории химии растительных полимеров, e-mail: demin@sfi.komi.com

\* Автор, с которым следует вести переписку.

В работах, посвященных первому подходу, было установлено, что замедление процесса окислительной деструкции целлюлозы путем добавления аминокислот замедляет также и процессы делигнификации (гидразин при варке, амины, амиды при отбелке и т.п. [7, 8]). Повышение избирательности процессов делигнификации достигается вторым подходом – использованием активирующих (предварительных) обработок или катализаторов окисления лигнина, которые в меньшей степени взаимодействуют с полисахаридным комплексом.

В качестве катализаторов окисления лигнина могут быть использованы ионы металлов переменной валентности (МПВ) [9, 10]. Ионы МПВ, взаимодействуя с низкомолекулярными продуктами окисления лигнина (двухосновными карбоновыми кислотами и альдегидами), катализируют деструкцию ароматических структур лигнина [11, 12].

Механизмы реакций лигнинов в основном изучают на модельных соединениях в гомогенных условиях [13, 14]. Однако не менее важны гетерогенные реакции лигнина, в частности, при озонировании древесины [15] и технической целлюлозы [2, 3]. Реакционная способность модифицированного предшествующими химическими воздействиями лигнинового остатка определяет возможность получения белого волокнистого полуфабриката или химически чистой целлюлозы, свободной от хромофорных структур лигнина и гемицеллюлоз, без увеличения числа ступеней обработок химическими реагентами. Следует отметить, что для сокращения числа ступеней комбинированной отбелки целлюлозы важнее глубоко деструктировать остаточный лигнин до растворимого в воде (и щелочах) состояния, чем при меньшей глубине деструкции максимально окислить уже растворенные компоненты. Поэтому закономерности, полученные из результатов исследований гомогенных реакций озона с лигнином и его модельными соединениями [16], весьма важные для понимания механизмов окислительных превращений лигнина, не всегда однозначно соотносятся с результатами воздействия озона на лигноцеллюлозную полимерную матрицу, что определяет актуальность проведенного исследования.

Целью работы является изучение процесса озонирования лиственной сульфатной целлюлозы в присутствии ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  при высокой и низкой массовой концентрации.

### **Экспериментальная часть**

В качестве исходного сырья в первой серии опытов использовали лиственную сульфатную целлюлозу после кислородно-щелочной делигнификации (степень полимеризации 1250, жесткость 10,1 ед. Каппа), отобранную на АО «Монди СЛПК». Целлюлозу промывали от остатков щелочи и растворенного лигнина дистиллированной водой, затем декатионировали раствором 0,1 М HCl в течение 1 ч при комнатной температуре, снова промывали водой до нейтральной реакции. Озоно-воздушную смесь (ОВС) для обработки целлюлозы получали при помощи мультиозонатора JQ-518, производительность – 320 мг/ч (определяли иодометрическим титрованием), скорость подачи ОВС – 2,0 л/мин, средняя концентрация озона – 2,67 мг/л. Озонирование целлюлозы (навеска  $1,670 \pm 0,001$  г воздушно-сухой целлюлозы,  $K_{сyx} = 0,950$ ) проводили барботированием ОВС в склянке Дрекселя с распылительной насадкой. Образцы с №1 по 4 (табл. 1) обрабатывали при перемешивании за счет барботирования ОВС через суспензию целлюлозы, остальные – с дополнительным перемешиванием реакционной смеси магнитной мешалкой. Массовая концентрация целлюлозы 0,8%, продолжительность обработки 30 мин, температура 20 °С. В реакционную смесь добавляли расчетное количество серной кислоты (рН 2,0–2,5) и катализатора (в качестве источников ионов МПВ использовали  $MnSO_4 \times 5H_2O$ ,  $Cr_2(SO_4)_3 \times 6H_2O$ ,  $FeSO_4 \times 5H_2O$ ). После озонирования целлюлозу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Во второй серии опытов озонировали «лепестки» влажной целлюлозы при высокой массовой концентрации целлюлозы – 31,7% в отсутствие жидкой фазы. Исходное сырье – лиственная сульфатная целлюлоза, отобранная после варки и промывки (16,0 ед. Каппа) на АО «Монди СЛПК». Навеску ( $2,000 \pm 0,001$  г,  $K_{сyx} = 0,950$ ) воздушно-сухой целлюлозы помещали в стакан, добавляли 50 мл дистиллированной воды, перемешивали, переносили на стеклянный пористый фильтр, обезвоживали с помощью водоструйного насоса, воду вытесняли подкисленным раствором (концентрация кислот 0,01 н) с расчетным количеством катализатора и доводили до необходимого содержания влаги. Затем разрывали ее на мелкие «лепестки» и помещали в склянку Дрекселя (объем сосуда 100 мл). Склянку закрывали крышкой с газоотводными трубками, присоединяли озонатор и подавали ОВС при температуре 20 °С. По окончании обработки целлюлозу промывали водой до нейтральной реакции.

Озонированные образцы целлюлозы первой и второй серии опытов обрабатывали гидроксидом натрия при расходе 2% от массы абсолютно сухой целлюлозы, массовой концентрации целлюлозы 10%, в течение 30 мин при 70 °С. После завершения обработки целлюлозу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, обрабатывали 0,1 М HCl при 20 °С в течение 1 ч, вновь промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Относительное содержание остаточного лигнина  $D/D_0$  определяли фотометрическим методом, измеряя оптическую плотность фильтратов обработанной ( $D$ ) и исходной целлюлозы ( $D_0$ ). Обработку проводили 14%-й азотной кислотой при 70 °С в течение 20 мин. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре КФК-3-01 при длине волны 425 нм [17]. Степень полимеризации целлюлозы определяли вискозиметрическим методом в кадоксене [18]. Результаты исследования полученных образцов представлены в таблице 1.

Для третьей серии опытов в качестве исходного образца использовали беленую листовую сульфатную целлюлозу, отобранную на АО «Монди СЛПК». Обработывали ультразвуком при помощи установки Ultrasonic Generator IL-10 в течение 2 ч (частота 22 кГц, мощность 0,5 кВт) в 18% растворе NaOH. Промывали горячей (70–80 °С) дистиллированной водой, затем промывали этиловым спиртом и сушили при температуре 103 °С в течение 60 мин в сушильном шкафу. Процесс озонирования проводили аналогично первой и второй серий опытов без добавления катализаторов, время обработки составляло от 0,5 до 12 ч при температуре 20 °С.

ИК-спектры исходной и обработанной белой целлюлозы регистрировали с помощью ИК Фурье спектрометра Prestige-21 с шагом 4 см<sup>-1</sup> в области 4000–400 см<sup>-1</sup> в режиме диффузионного отражения (ДО). Сухие пробы целлюлозы смешивали с кристаллическим KBr (2 мг целлюлозы на 10 мг KBr), помещали в приставку ДО и регистрировали спектры поглощения и пропускания. Обработку данных спектров осуществляли в программах «Microsoft Word» и «Microsoft Excel», а также в программе, поставляемой фирмой Shimadzu с прибором.

### **Обсуждение результатов**

В таблице 1 приведены результаты каталитического озонирования 0,8%-й суспензии листовой сульфатной целлюлозы. Глубина делигнификации (ГД) зависит от условий обработки, в частности, перемешивания. Перемешивание суспензии только потоком ОВС, использованное в серии опытов 1–4 оказалось наименее благоприятным для процесса делигнификации целлюлозы, как в холостом опыте (1 – без добавки Mn<sup>2+</sup>), так и в присутствии ионов Mn<sup>2+</sup> (опыты 2–4). Глубина делигнификации без катализатора составила 12,1%, а наибольшая в серии с ионами марганца (II) – 27,7%. Дополнительное перемешивание за счет установки магнитной мешалки в нижней части реактора в 2 раза повышает ГД озонем в отсутствие катализаторов (опыт 5 – ГД = 25,3%), а максимальная глубина делигнификации в серии опытов 5–8 с ионами Cr<sup>3+</sup> достигает 39,8% при концентрации ионов трехвалентного хрома 0,84 г/л (образец 8, табл. 1). В присутствии ионов Fe<sup>2+</sup> процесс делигнификации сульфатной целлюлозы также углубляется, однако незначительно (от 25,3% без катализатора до 28,8%, опыты 9–11).

При обработке 0,5%-й суспензии небеленой целлюлозы ОВС в отсутствие катализаторов удаляется 25,8% остаточного лигнина, а при обработке целлюлозы в газовой фазе – 62,1% (после щелочной экстракции в обоих случаях). Это объясняется тем, что при непосредственном контакте ОВС с набухшим целлюлозным волокном отсутствует медленная стадия диффузии озона в воде, а также большей стабильностью озона в газовой фазе, чем в водных растворах [19].

С другой стороны, отсутствие жидкой фазы затрудняет диффузию ионов МПВ и интермедиатов процесса озонирования, поскольку диффузия в этом случае возможна только внутри набухшего целлюлозного волокна. При сопоставимом удельном расходе ионов МПВ активность катализаторов может снижаться в результате резкого повышения их концентрации. Поэтому добавление катализаторов сказывается на ГД менее, чем в случае обработки озонем разбавленных суспензий целлюлозы в воде. В результате добавки ионов марганца (II) из сульфатной целлюлозы дополнительно удаляется 0,7–3,9% лигнина, добавка ионов хрома (III) почти не влияет на ГД при озонировании в газовой фазе (табл. 2).

Таблица 1. Влияние ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  на процессы делигнификации и деструкции лиственной сульфатной целлюлозы при обработке ее 0,8%-й суспензией озоном

№ опыта/описание	$C(кат)$ , г/л	$D/D_0$	$ГД$ , %	$СП$
Исходный образец	–	1,000	0,0	1250
$Mn^{2+}$				
1	–	0,879	12,1	1050
2	0,09	0,876	12,4	980
3	0,40	0,760	24,0	700
4	0,92	0,723	27,7	650
$Cr^{3+}$				
5	–	0,747	25,3	1050
6	0,08	0,729	27,1	–
7	0,36	0,724	27,6	–
8	0,84	0,602	39,8	720
$Fe^{2+}$				
9	0,10	0,728	27,2	–
10	0,40	0,728	27,2	–
11	0,95	0,712	28,8	800

Примечание.  $ГД$  рассчитывали по формуле  $ГД = (1 - D/D_0) \cdot 100$  %  $ГД = 1 - \frac{D}{D_0}$ ,  $СП$  – Степень полимеризации целлюлозы в кадоксене,  $C(кат)$  – концентрация катализатора.

Таблица 2. Каталитическое озонирование целлюлозы в газовой фазе и озонирование суспензии целлюлозы

№ Образца	$C_{цел}$ , %	Кислота	Катализатор	$C(кат)$ , г/л	$ГД$ , %
1	0,5	$H_2SO_4$	–	–	25,8
2		$H_2SO_4$	–	–	62,1
3		$HNO_3$	–	–	66,0
4		$HNO_3$	$Mn^{2+}$	15,0	66,7
5		$HNO_3$	$Cr^{3+}$	15,0	65,7
6		$HCl$	–	–	63,6
7		$HCl$	$Mn^{2+}$	15,1	67,5
8		$HCl$	$Cr^{3+}$	15,1	67,2

Примечание. Исходный образец – лиственная сульфатная целлюлоза жесткостью 16,0 ед. Каппа.

$ГД$  озоном в отсутствие катализаторов зависит от вида кислоты, используемой для подкисления целлюлозы. Применение серной и соляной кислот приводит к близким результатам:  $ГД = 62,1–63,6\%$ , а азотной кислоты –  $66,0\%$ . Это можно объяснить разной делигнифицирующей активностью вероятных интермедиатов реакций озона с анионами минеральных кислот. В сернокислой среде возможно образование пероксимонсерной кислоты, которая не вызывает делигнификации сульфатной целлюлозы при комнатной температуре [4]. Из литературы известно, что в водных растворах, содержащих хлорид-ионы, есть термодинамическая вероятность образования хлора (и, соответственно,  $HClO$ ) [20], легко взаимодействующего с остаточным лигнином. Азотная кислота сама является делигнифицирующим реагентом.

При озонировании лиственной сульфатной целлюлозы кроме процессов окислительной делигнификации неизбежно происходит окисление и окислительная деструкция целлюлозы. Образование карбонильных групп можно обнаружить методом ИК Фурье спектроскопии ДО, а деструкцию методом вискозиметрии. Как правило, озон взаимодействует с целлюлозой в наиболее доступных аморфных фрагментах, в первую очередь атакуя гликозидные связи (рис. 1). Стоит отметить, что окислительная деструкция целлюлозы также может быть вызвана гидроксильными радикалами и другими интермедиатами разложения озона в дистиллированной воде [21].

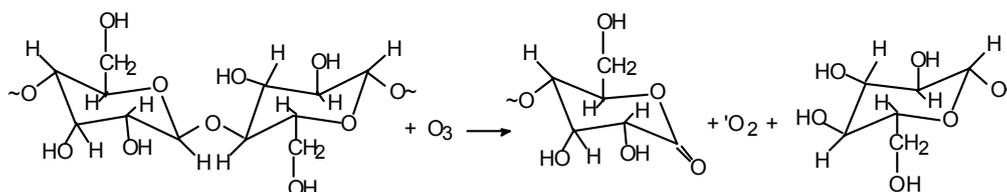


Рис. 1. Реакция окислительной деструкции целлюлозы озоном

Нами проведено изучение действия озона на облагороженную и активированную ультразвуком белую сульфатную целлюлозу из лиственных пород древесины. Целлюлоза была подвергнута щелочному облагораживанию: обработке 18%-м раствором гидроксида натрия с одновременной ультразвуковой обработкой. Затем тщательно промытую целлюлозу подвергали озонированию в течение 0,5–12 ч.

В ИК-спектрах целлюлозы (рис. 2) представлены характерные полосы пропускания: 1429, 1370, 1319, 1119, 897, 632  $\text{см}^{-1}$  [22]. В результате мерсеризации изменяется контур широкой полосы валентных колебаний ОН групп  $\nu_{\text{ОН}}$ . Максимум полосы смещается от 3377 до 3445  $\text{см}^{-1}$ , при этом разрешение полосы увеличивается, и появляются два небольших пика при 3445 и 3485  $\text{см}^{-1}$ . Контур полосы  $\nu_{\text{ОН}}$  приобретает значительную асимметрию, отношение левой и правой части полосы  $a/b$  уменьшается от 0,83 до 0,36 (рис. 2, табл. 3). Последующие обработки целлюлозы при высокой и низкой массовой концентрации приводят к незначительному изменению индекса симметрии (0,35).

Проведена полуколичественная оценка содержания СО-групп по отношению максимумов оптических плотностей полос С=О и метиленовых групп ( $2897 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ ). В процессе длительного озонирования (1,5–2 ч и более) в ИК-спектрах целлюлозы появляется полоса поглощения при 1717–1726  $\text{см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний карбонильных групп ( $\nu_{\text{CO}}$ ). Эта полоса наиболее интенсивна на спектрах целлюлозы, озонированной в газовой фазе в течение 12 ч (образец 5, табл. 3). При длительном озонировании разбавленной водной суспензии целлюлозы наблюдается снижение интенсивности поглощения полосы  $\nu_{\text{CO}}$  (образец 8, табл. 3). Образование кетонных групп согласно [23] резко снижает устойчивость гликозидных связей, приводя к деструкции целлюлозы, а растворение карбонилсодержащих структур не позволяет накапливать в полимерном остатке значительных количеств окисленных групп, содержащих С=О.

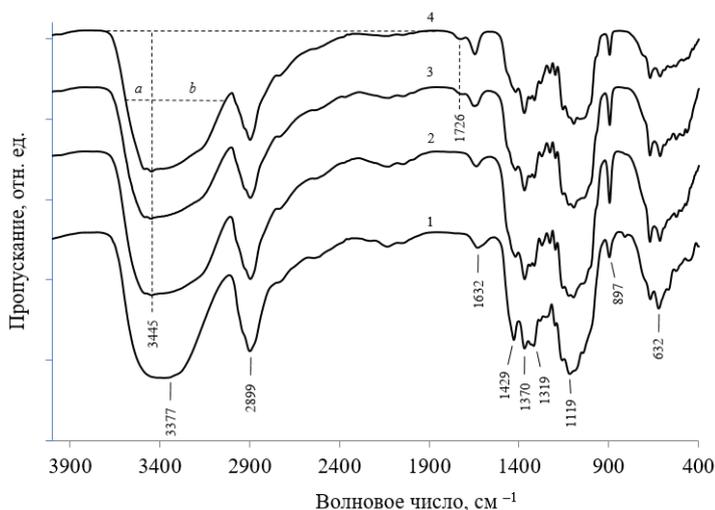


Рис. 2. ИК Фурье спектры ДО лиственной белой целлюлозы: 1 – исходной, 2 – обработанной ультразвуком и 18 %-м NaOH 2 ч; 3 – обработанной ультразвуком, 18 %-м NaOH 2 ч и озоном 6 ч при низкой концентрации целлюлозной суспензии; 4 – обработанной ультразвуком, 18 %-м NaOH 2 ч и озоном 12 ч при высокой концентрации целлюлозной суспензии

Таблица 3. Физико-химические свойства белой целлюлозы по данным ИКС и вискозиметрии

Обр.	$\tau$ , мин	Характеристика полосы $\nu_{\text{ОН}}$		Интенсивность поглощения $\nu_{\text{CO}}$ (положение максимума $\text{см}^{-1}$ )	Интенсивность поглощения при $2897 \pm 1 \text{ см}^{-1}$	$D\nu_{\text{CO}}/ D_{2897}$	СП
		$\nu_{\text{ОН}}(\text{max})$ , $\text{см}^{-1}$	$a/b(\nu_{\text{ОН}})$				
1	0	3377	0,83	0,005 (1742)	0,587	0,008	820
2	0	3445	0,36	0,004 (1745)	0,681	0,007	370
3*	120	3442	0,35	0,010 (1717)	0,396	0,024	–
4*	360	3444	0,35	0,015 (1724)	0,417	0,036	–
5*	720	3446	0,35	0,024 (1726)	0,492	0,049	170
6**	120	3448	0,35	0,017 (1718)	0,736	0,023	–
7**	360	3448	0,35	0,021 (1718)	0,509	0,041	–
8**	720	3448	0,35	0,008 (1718)	0,561	0,014	360

\*Озонирование «лепестков» целлюлозы 31,7%-ной сухости.

\*\*Озонирование разбавленной суспензии целлюлозы.

### Выводы

1. Изучен процесс озонирования водных суспензий лиственной сульфатной целлюлозы в присутствии ионов металлов переменной валентности –  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ . Показано, что ионы металлов переменной валентности увеличивают глубину делигнификации в 1,1–1,6 раза ( $Fe^{2+}-Cr^{3+}$ ) при интенсивном перемешивании суспензии целлюлозы, и в 2,3 раза ( $Mn^{2+}$ ) – в условиях недостаточного перемешивания (только барботажа). Наибольшая глубина делигнификации в присутствии ионов МПВ составляет 39,8%.

2. Озонирование водных суспензий сопровождается деструкцией целлюлозы, которая усиливается по мере увеличения концентрации ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в реакционной смеси: при концентрации  $\cong 0,85$  г/л СП снижается от 1050 до 650, 720 и 800 соответственно.

3. Озонирование влажной целлюлозы в газовой фазе приводит к более существенному увеличению глубины делигнификации лиственной сульфатной целлюлозы, чем обработка разбавленных суспензий: в зависимости от вида кислоты ГД достигает 62,1–66,0% без катализатора и 67,5% в присутствии ионов  $Mn^{2+}$ . Снижение СП целлюлозы ставится более значительным, вероятно, за счет лучшей доступности озона к целлюлозе и образования карбонильных групп, вызывающих деструкцию при последующей щелочной обработке.

4. По данным ИК Фурье спектроскопии, озонирование мерсеризированной и активированной УЗ обработкой целлюлозы (II) не приводит к существенному накоплению окисленных групп.

### Список литературы

1. Демин В.А., Донцов А.Г. Особенности применения озона в технологии отбелки целлюлозы // Озон и другие экологически чистые окислители : 30-е заседание Всероссийского научно-прикладного семинара. М., 2008. С. 73–85.
2. Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Перспективы озонных технологий в химической переработке древесины // Озон и другие экологически чистые окислители : материалы I Всероссийской конференции. М., 2005. С. 47–57.
3. Демин В.А. Отбелка целлюлозы озоном // Современные фундаментальные и прикладные исследования. 2012. №4(7). С. 91–95.
4. Демин В.А. Теоретические основы отбелки целлюлозы. СПб., 2013. 100 с.
5. Донцов А.Г. Избирательность делигнификации лиственной целлюлозы озоном : автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2001. 20 с.
6. Демин В.А., Герман Е.В. Активация и окисление лигнина в процессах отбелки сульфатной целлюлозы. 2. Делигнификация сульфатной целлюлозы после кислотного-каталитического активации лигнина // Химия древесины. 1994. №3. С. 38–45.
7. Пазухина Г.А., Давляшин К.С. Гидразин и возможности его применения при получении целлюлозы из древесины // Известия СПбГЛТА. 2011. Вып. 195. №2. С. 163–171.
8. Чуйко Г.В., Чупка Э. И., Никитин В.М. Влияние моноэтаноламина на делигнификацию при щелочных варках // Бумажная промышленность. 1972. Т. 47. №8. С. 7–8.
9. Митрофанова А.Н., Худошин А.Г., Лунин В.В. Озонирование модельных соединений лигнина в водных растворах, катализируемое ионами  $Mn(II)$  // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. №7. С. 1263–1268.
10. Бенько Е.М., Муковня А.В., Лунин В.В. Каталитическое озонирование модельных соединений лигнина в присутствии ионов  $Fe(III)$  // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. №5. С. 815–819.
11. Митрофанова А.Н., Худошин А.Г., Лунин В.В. Механизм каталитического озонирования лигнина в присутствии ионов  $Mn(II)$  // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. №7. С. 1049–1053.
12. Ксенофонтowa М.М., Митрофанова А.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В. Реакции озона с лигносульфонатом натрия в присутствии ионов железа // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. №7. С. 1185–1188.
13. Shatalov A.A., Pereira H. Polyoxometalate catalyzed ozonation of chemical pulps in organic solvent media // Chemical Engineering Journal. 2009. Vol. 155. Pp. 380–387.
14. Shatalov A.A., Pereira H. Molybdo-vanado-phosphate heteropolyanion catalyzed pulp ozonation in acetone/water solution. Part 1. Effect of process variables // Bioresource Technology. 2010. Vol. 101. Pp. 4616–4621.
15. Мамлеева Н.А., Ауглов С.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Превращения полисахаридов и лигнина в древесине при озонировании // Химия растительного сырья. 2015. №4. С. 5–13.
16. Худошин А.Г., Митрофанова А.Н., Лунин В.В. Превращения и реакционная способность лигнина при озонировании в водной среде // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. №3. С. 360–365.
17. Власова Т.Е., Нехайчук А.Д. Определение содержания лигнина в целлюлозе фотометрическими методами // Целлюлоза, бумага, картон. 1974. Вып. 9. С. 9.
18. Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Т.И. Метод определения вязкости и степени полимеризации целлюлозы // Журнал прикладной химии. 1966. Т. 39. №1. С. 176–180.

19. Шабалина А.В., Фахрутдинова Е.Д., Федотова М.И., Белова К.А., Быкова П.В. Исследование изменения рН воды при озонировании // Вестник Томского государственного университета. 2013. №375. С. 200–203.
20. Леванов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. Первичная стадия реакции озона с хлорид-ионом в водном растворе. Окисление хлорид-иона озоном по механизму переноса атома кислорода // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. №3. С. 593–597.
21. Конторщикова К.Н., Обухова Л.М., Сибиркин А.А. Молекулярные продукты разложения озона в водных растворах // Биорадикалы и Антиоксиданты. 2015. Т. 2. №3. С. 45–53.
22. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и ее производных : учебное пособие. Барнаул, 2002. 160 с.
23. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 512 с.

*Поступило в редакцию 24 октября 2016 г.*

*После переработки 24 мая 2017 г.*

Mukhrygin K.S.<sup>1\*</sup>, Demin V.A.<sup>1,2</sup> CATALYTIC OZONATION OF HARDWOOD PULP

<sup>1</sup>Institute of Chemistry of the Komi Scientific Center of the Urals Branch of the RAS, Pervomaiskaya st., 48, Syktyvkar, 167000 (Russia), e-mail: bumblepc@mail.ru

<sup>2</sup>Syktyvkar Forest Institute (branch) FGBOU VO "St. Petersburg State Forestry University named after S.M. Kirov", Lenina st., 39, Syktyvkar, 167982 (Russia)

First influence of variable valence metal ions on the ozonation process of hardwood pulp was investigated. The oxidative delignification and destruction process of hardwood pulp by ozone treatment of water suspension and ozone treatment in gas phase in the presence of ions  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  by UV-spectrophotometry, IR-spectroscopy and viscosimetry methods was studied. It was showed, that addition of variable valence metal ions into the reaction mixture increased delignification depth in 1,1–1,6 times ( $Fe^{2+}$ – $Cr^{3+}$ ) under intensive pulp suspension mixing, and in 2,3 times ( $Mn^{2+}$ ) at insufficient mixing conditions (ozone-air mixture bubbling). The higher value of delignification depth was reached in the presence of variable valence metal ions – 39,8%. It was obtained that delignification depth was higher under the gas phase ozonation, than under the pulp suspension ozone treatment: till 62,1% without catalyst and till 67,5% in the presence of  $Mn^{2+}$  ions. Cellulose degradation increased with ions  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  and  $Fe^{2+}$  concentration rising in the reaction mixture. Degree of polymerization varied from 1050 to 650, 720 and 800, respectively. IR-spectres of ozonated pulp are studied.

**Keywords:** pulp, cellulose, residual lignin, ozone, catalytic ozonation, delignification depth.

### References

1. Demin V.A., Dontsov A.G. *Ozon i drugie ekologicheski chistye okisliteli : 30-e zasedanie Vserossiiskogo nauchno-prikladnogo seminar.* [30th meeting of the All-Russian Scientific and Applied Seminar "Ozone and other environmentally friendly oxidants"]. M., 2008, pp. 73–85. (in Russ.).
2. Bogolitsyn K.G., Skrebets T.E. *Materialy I Vserossiiskoi konferentsii «Ozon i drugie ekologicheski chistye okisliteli».* [Materials of the 1st All-Russian Conference "Ozone and other environmentally friendly oxidizers"]. M., 2005, pp. 47–57. (in Russ.).
3. Demin V.A. *Sovremennye fundamental'nye i prikladnye issledovaniia.* 2012, no. 4(7), pp. 91–95. (in Russ.).
4. Demin V.A. *Teoreticheskie osnovy otbelki tselliulozy.* [Theoretical Basics of Cellulose Bleaching]. St. Petersburg, 2013, 100 p. (in Russ.).
5. Dontsov A.G. *Izbiratel'nost' delignifikatsii listvennoi tselliulozy ozonom : avtoref. diss. ... kand. khim. nauk.* [Selectivity of delignification of deciduous cellulose with ozone. Abstract of diss. ... cand. chem. science]. Arkhangel'sk. 2001, 20 p. (in Russ.).
6. Demin V.A., German E.V. *Khimiia drevesiny,* 1994, no. 3, pp. 38–45. (in Russ.).
7. Pazukhina G.A., Davliashin K.S. *Izvestiia SPbGLTA,* 2011, vol. 195, no. 2, pp. 163–171. (in Russ.).
8. Chuiko G.V., Chupka E. I., Nikitin V.M. *Bumazhnaia promyshlennost',* 1972, vol. 47, no. 8, pp. 7–8. (in Russ.).
9. Mitrofanova A.N., Khudoshin A.G., Lunin V.V. *Zhurnal fizicheskoi khimii,* 2010, vol. 84, no. 7, pp. 1263–1268. (in Russ.).
10. Ben'ko E.M., Mukovnia A.V., Lunin V.V. *Zhurnal fizicheskoi khimii,* 2007, vol. 81, no. 5, pp. 815–819. (in Russ.).
11. Mitrofanova A.N., Khudoshin A.G., Lunin V.V. *Zhurnal fizicheskoi khimii,* 2013, vol. 87, no. 7, pp. 1049–1053. (in Russ.).
12. Ksenofontova M.M., Mitrofanova A.N., Priakhin A.N., Lunin V.V. *Zhurnal fizicheskoi khimii,* 2005, vol. 79, no. 7, pp. 1185–1188. (in Russ.).
13. Shatalov A.A., Pereira H. *Chemical Engineering Journal,* 2009, vol. 155, pp. 380–387.
14. Shatalov A.A., Pereira H. *Bioresource Technology,* 2010, vol. 101, pp. 4616–4621.
15. Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia,* 2015, no. 4, pp. 5–13. (in Russ.).
16. Khudoshin A.G., Mitrofanova A.N., Lunin V.V. *Zhurnal fizicheskoi khimii,* 2012, vol. 86, no. 3, pp. 360–365. (in Russ.).
17. Vlasova T.E., Nekhaichuk A.D. *Tselliuloza, bumaga, karton,* 1974, no. 9, p. 9. (in Russ.).
18. Bolotnikova L.S., Danilov S.N., Samsonova T.I. *Zhurnal prikladnoi khimii,* 1966, vol. 39, no. 1, pp. 176–180. (in Russ.).
19. Shabalina A.V., Fakhrutdinova E.D., Fedotova M.I., Belova K.A., Bykova P.V. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta,* 2013, no. 375, pp. 200–203. (in Russ.).
20. Levanov A.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. *Zhurnal fizicheskoi khimii,* 2012, vol. 86, no. 3, p. 593–597. (in Russ.).
21. Kontorshchikova K.N., Obukhova L.M., Sibirkin A.A. *Bioradikaly i Antioksidanty,* 2015, vol. 2, no. 3, pp. 45–53. (in Russ.).
22. Bazarnova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B. i dr. *Metody issledovaniia drevesiny i ee proizvodnykh : uchebnoe posobie.* [Methods of research of wood and its derivatives: Textbook]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
23. Rogovin Z.A. *Khimiia tselliulozy.* [Chemistry of cellulose]. Moscow, 1972, 512 p. (in Russ.).

Received October 24, 2016

Revised May 24, 2017

\* Corresponding author.