

На правах рукописи

Шабанов Наби Сайдуллахович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА В ЛИГНИНСОДЕРЖАЩИХ
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание
ученой степени кандидата химических наук

Махачкала 2011

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Дагестанский государственный университет» на кафедре экологической химии и технологии.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Алиев Зазав Мустафаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Хидиров Шахабуди Шайдабекович (ДГУ)

доктор технических наук, доцент
Попова Ольга Васильевна (ТРТУ)

Ведущая организация: Южно-российский государственный
технический университет.

Защита состоится «25» ноября 2011 г. в 14 ч.00 мин. на заседании диссертационного совета Д. 212.053.06 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата химических наук при Дагестанском государственном университете по адресу: 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43 а, химический факультет, аудитория 28.

Тел/Факс (8722) 68-07-03, E-mail: ukhgmag@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Дагестанского государственного университета.

Автореферат разослан «25» октября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

Гасанова Х. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одна из важнейших проблем совершенствования технологического процесса – разработка способов и методов, позволяющих исключить проникновение отходов в окружающую среду. Серьезную опасность загрязнения окружающей среды представляет целлюлозно-бумажная промышленность, наиболее трудноутилизируемым отходом которой является гидролизный лигнин.

В настоящее время проводится множество исследований по окислению лигнина с высокими выходами функциональных групп. Такие исследования направлены в основном на селективную окислительную деструкцию технических лигнинов.

Одним из соединений, образующихся при окислительном расщеплении лигнина, является ванилин, являющийся основным и наиболее ценным продуктом, получаемым при химической переработке лигнинов. Поэтому, с целью получения ароматических альдегидов с высокими выходами, разрабатываются различные варианты окисления лигнинов.

Известные в настоящее время исследования посвящены в основном химическому окислению лигнинов или его модельных соединений кислородом воздуха, пероксидом водорода, органическими пероксидами и др. в присутствии различных катализаторов. Исходя из этого, интерес исследователей к различным методам селективного окисления лигнина неуклонно растёт.

Использование электрохимических методов позволяет проводить процесс окисления лигнина без использования различных катализаторов. Наиболее интенсивно развиваются исследования процессов электрохимического окисления органических соединений интермедиатами восстановления кислорода. Их сущность заключается в электрохимической генерации на катоде пероксида водорода из кислорода и последующих химических реакций его интермедиатов с органическими веществами в растворе электролита.

Цель работы состояла в исследовании возможности электрохимического окисления лигнина при повышенных давлениях кислорода.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение влияния давления кислорода на процессы катодного восстановления в лигнинсодержащих водных растворах;
- исследование закономерностей анодного окисления лигнина при повышенных давлениях кислорода;
- установление кинетических закономерностей селективного электрохимического окисления лигнина до ванилина под давлением кислорода.

Методы исследования. Для решения поставленных задач использовались электрохимические методы, включающие потенциодинамический способ получения зависимостей «ток – потенциал», а также метод гальваностатического электролиза.

Обоснованность и достоверность проведенных исследований подтверждается большим объемом экспериментального материала, использова-

нием официально признанных методик и сравнительным анализом полученных результатов с опубликованными в литературе.

Научная новизна заключается в выявлении закономерностей анодных и катодных процессов, протекающих с участием лигнина в водных растворах при повышенных давлениях кислорода.

На защиту выносятся:

- закономерности процесса катодного восстановления кислорода в лигнин-содержащих водных растворах;
- закономерности протекания анодного окисления гидролизного лигнина под давлением кислорода;
- результаты исследований электрохимического окисления лигнина под давлением кислорода до ванилина.

Практическая ценность работы:

- показана возможность интенсификации электрохимического окисления лигнина под давлением кислорода;
- разработаны оптимальные режимы деструкции лигнина за счет анодного окисления и окисления продуктами восстановления кислорода;
- полученные в работе результаты по электрохимическому окислению лигнина могут быть использованы для создания перспективных технологий утилизации промышленных, лигнинсодержащих сточных вод с получением ценных продуктов.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на V Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (г. Астрахань, 27 – 29 апреля 2011г), международной конференции «инноватика – 2011» (Ульяновск 2011г), международном форуме по проблемам науки, техники и образования (М., 1-4 декабря 2009г), всероссийской конференции «Электрохимия и экология» (Махачкала, 19-21 сентября 2011 г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 работ в виде статей и тезисов докладов, в том числе 3 в реферируемых журналах ВАК.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 172 источника на русском и иностранных языках. Диссертация изложена на 107 страницах, содержит 39 рисунков и 1 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи исследований и основные положения диссертации.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Рассмотрены вопросы окислительной деструкции лигнина до ванилина. Проанализированы литературные данные по химическому окислению лиг-

нина молекулярным кислородом в присутствии различных катализаторов и электрохимическим способом. Рассмотрены вопросы механизма окислительной деструкции лигнина до ванилина.

Сравнительный анализ известных методов окисления лигнинов показал, что для интенсификации данных процессов применяют различные варианты их осуществления. В частности, стоит отметить применение различных добавок, наличие различных окислителей, в том числе и кислорода.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Описаны методики проведения эксперимента, включающие подготовку растворов, оборудования для проведения электролиза под давлением.

Дана схема ячейки, использованной для проведения исследований при повышенных давлениях. Давление в системе создавали путем подачи кислорода в автоклав. Измерения проводились после насыщения раствора газом при установившемся давлении.

Экспериментальные результаты были получены с помощью потенциостата ПИ-50-1 в комплексе с регистрирующими и управляющими приборами: программатором ПР-8, самописцем XY-recorder endim 620.02, цифровым вольтметром G-1001.500. В качестве рабочего электрода использовались точечные электроды из платины, никеля, золота, графита УС-3 и стеклоуглерода СУ-2000.

Приведена методика определения степени окисления лигнина с использованием методов ИК-, УФ-спектроскопии, а продукты его распада – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние давления кислорода на закономерности катодного восстановления в лигнинсодержащих водных растворах

3.1.1. Система: лигнин- Na_2SO_4

Для изучения процесса катодного восстановления кислорода до активных частиц были получены вольтамперные кривые на электродах из стеклоуглерода, графита, платины и никеля в 2М фоновом растворе Na_2SO_4 , содержащем 0,5 г/л лигнина при различных парциальных давлениях кислорода. С увеличением давления кислорода предельный ток его восстановления на всех изученных нами катодных материалах повышается. Ведение лигнина в фоновый раствор приводит к ингибированию катодного процесса, что выражается снижением предельного тока восстановления кислорода.

На примере графитового электрода (рис.1) видно, что повышение давления кислорода приводит к изменению, как формы вольтамперных кривых, так и высоты предельного тока. На кривой 1, соответствующей протеканию

процесса при атмосферном давлении наблюдается одна площадка предельного тока, а увеличение давления кислорода до 0,6 МПа и выше приводит к появлению второй площадки предельного тока (кривые 3, 4).

Появление второго участка предельного тока, по нашему мнению, связано с восстановлением образующегося на поверхности электрода пероксида водорода.

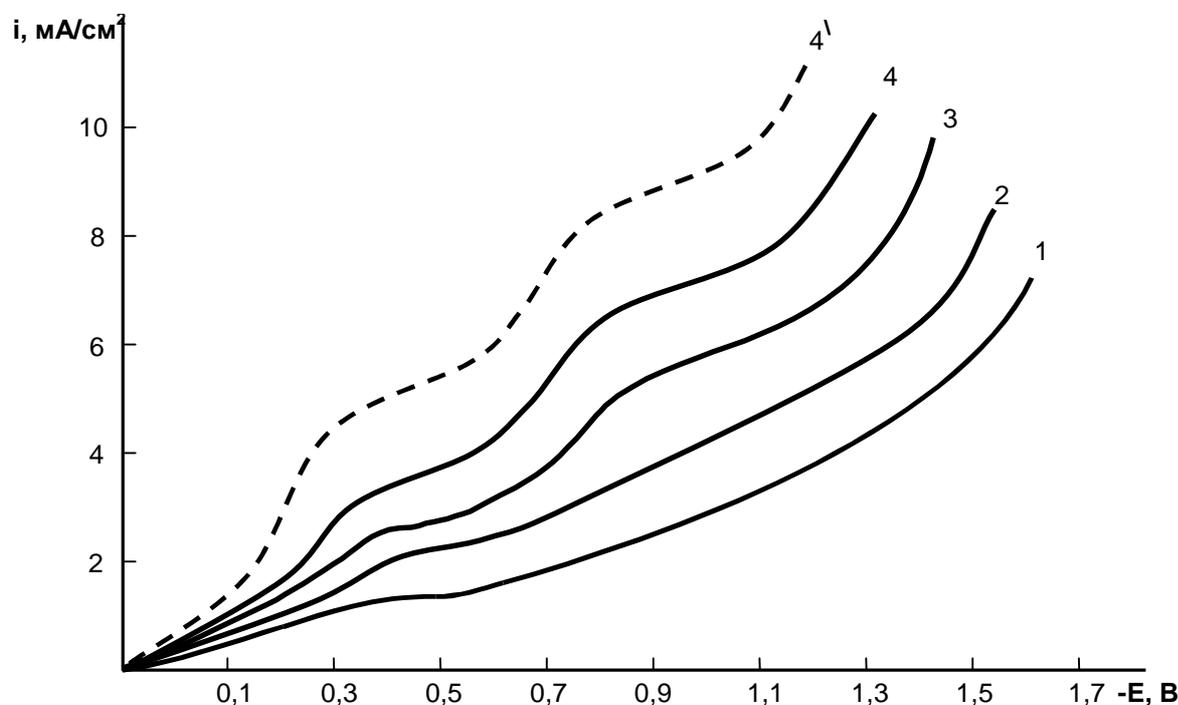


Рис. 3.3. Катодные вольтамперные кривые восстановления кислорода на графитовом электроде в 2М растворе Na_2SO_4 ($C_{\text{л}}=0,5\text{г/л}$, $V=10\text{ мВ/с}$, $t=25^{\circ}\text{C}$). 1 – без подачи кислорода, при различных давлениях кислорода, МПа: 2 – 0,2; 3 – 0,6; 4, 4¹ – 1,0 (пунктирная кривая – раствор фона).

Сравнение кривой 4 с кривой 4¹ (раствор фона) показывает, что наличие лигнина в растворе несколько смещает потенциал восстановления кислорода в катодную область и снижает площадку предельного тока, что вероятно, обусловлено экранированием поверхности катода, адсорбированным лигнином.

Повышение давления кислорода до 1,0 МПа на стеклоуглероде приводит к менее существенному ускорению катодного процесса, чем в случае с графитовым электродом, что, по-видимому, связано с уменьшением площади соприкосновения с растворенным молекулярным кислородом, из-за различной пористости электродных материалов (рис. 2).

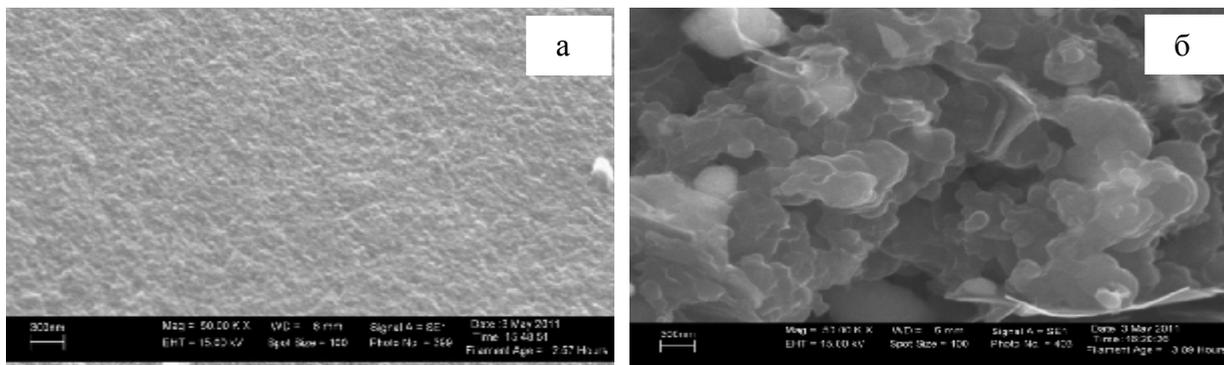
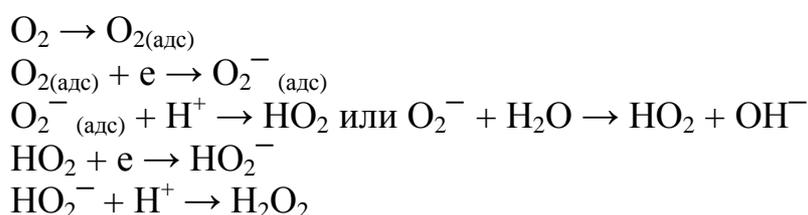
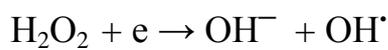


Рис 2. Изображения СЭМ стеклоуглеродного (а) и графитового (б) электродов.

Для описания механизма электровосстановления кислорода на электродных материалах из углерода с близкими кинетическими параметрами предложена следующая схема, с замедленной стадией перехода первого электрона:



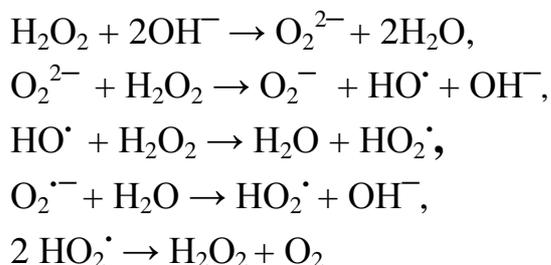
Далее, образующийся пероксид водорода способен восстанавливаться с образованием радикала:



Электровосстановление молекулярного кислорода для углеродных материалов может протекать по различным параллельно-последовательным направлениям, как через промежуточное образование пероксида водорода, так и непосредственно до воды.

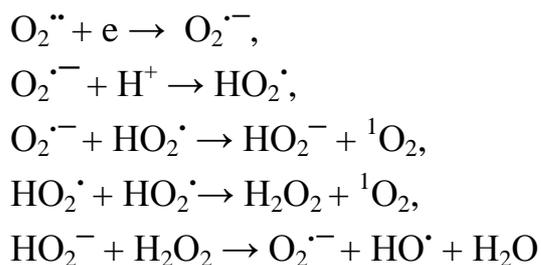
3.1.2. Система: лигнин- NaOH

В связи с хорошей растворимостью кислорода, а также лигнина в щелочной среде, были проведены исследования в 2М растворе гидроксида натрия, в котором согласно литературным данным, образующаяся на катоде перекись водорода претерпевает следующие изменения:



Окисление лигнина кислородом в щелочной среде сопровождается возникновением анион-радикалов, гидроксильных радикалов, синглетного ки-

слорода ($^1\text{O}_2$). Пути образования активных форм кислорода описываются уравнениями:



Исследования, проведенные в 2 М растворе гидроксида натрия показали, что предельный ток восстановления кислорода в присутствии лигнина снижается, что указывает на его ингибирующее действие на процесс катодного восстановления кислорода.

На рисунке 3 показано влияние давления молекулярного кислорода на ход вольтамперных кривых его восстановления при концентрации лигнина в растворе 3,5 г/л.

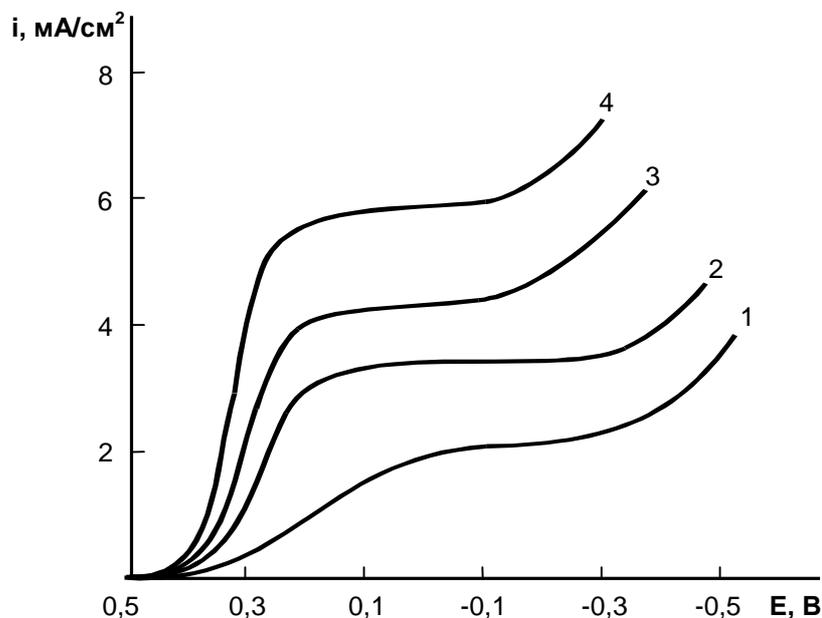


Рис. 3. Катодные вольтамперные кривые восстановления кислорода на платиновом электроде в 2М растворе NaOH ($C_{\text{л}}=3,5\text{г/л}$, $V=10\text{ мВ/с}$, $t=25^{\circ}\text{C}$). 1 – без подачи кислорода, при различных давлениях кислорода, МПа: 2 – 0,3; 3 – 0,6; 4 – 1,0.

Согласно приведенным данным, с увеличением давления кислорода предельный ток его восстановления в растворе, содержащем лигнин, возрастает примерно в три раза. Заметно смещение волны восстановления в анодную область на 230 мВ.

На графите повышение давления кислорода до 1,0 МПа приводит к увеличению предельного тока восстановления кислорода в 2 раза, на стеклогуглероде в 1,8 раз.

В связи с хорошей растворимостью лигнина в щелочной среде, было также изучено влияние концентрации лигнина на процесс катодного восстановления кислорода.

Результаты по влиянию концентрации лигнина и парциального давления кислорода на величину предельного тока окисления лигнина представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы величина предельного тока восстановления сильно зависит от концентрации лигнина в растворе и давления кислорода. Следует отметить, что чем выше концентрация лигнина, тем меньше величина предельного тока при постоянном давлении кислорода.

Таблица 1

Влияние концентрации лигнина на предельный ток восстановления кислорода, при различных давлениях кислорода.

Катод	Давление кислорода, МПа	Предельная плотность тока, мА/см ²			
		Концентрация лигнина, г/л			
		0,0	1,5	3,5	7,5
Pt	0,0	3,7	2,7	2,1	2,0
	0,2	5,8	4,2	3,3	3,1
	0,6	7,4	5,4	4,2	3,9
	1,0	10,5	7,7	6,0	5,5
Cu	0,0	4,6	3,8	3,5	2,8
	0,2	5,3	4,4	4,0	3,3
	0,6	5,7	4,7	4,3	3,6
	1,0	7,9	6,5	5,9	5,0
Gr	0,0	5,2	4,4	4,0	3,5
	0,2	6,4	5,4	4,9	4,3
	0,6	7,0	5,9	5,4	4,7
	1,0	8,5	7,2	6,6	5,7
St	0,0	5,0	4,1	3,5	2,6
	0,2	5,8	4,7	4,1	3,0
	0,6	6,2	5,0	4,5	3,3
	1,0	6,5	5,2	4,8	3,5

Увеличение концентрации лигнина в растворе, способного к адсорбции на поверхности электрода до 7,5 г/л, приводит к смещению потенциала восстановления кислорода в катодную область на платине на – 200 мВ, на графите – 150 мВ, на стеклоуглероде – 130 мВ и на стали – 100 мВ.

3.2. Вольтамперные исследования анодного окисления лигнина под давлением кислорода

3.2.1. Система лигнин-2М NaOH

На никелевом аноде под давлением кислорода лигнин дает вольтамперную кривую с максимумом, что следует из рисунка 4, на котором представлены вольтамперные кривые окисления лигнина в 2 М растворе NaOH под давлением кислорода. Окисление лигнина начинается при потенциале 0,1В и при дальнейшем увлечении потенциала до 0,43 В ток резко возрастает. Именно в этой области происходит преимущественное окисление лигнина. Далее происходит спад тока, наблюдаемый до потенциала 0,5 В, дальнейший рост потенциала характеризуется новым подъемом плотности тока, связанный с началом процесса выделения кислорода.

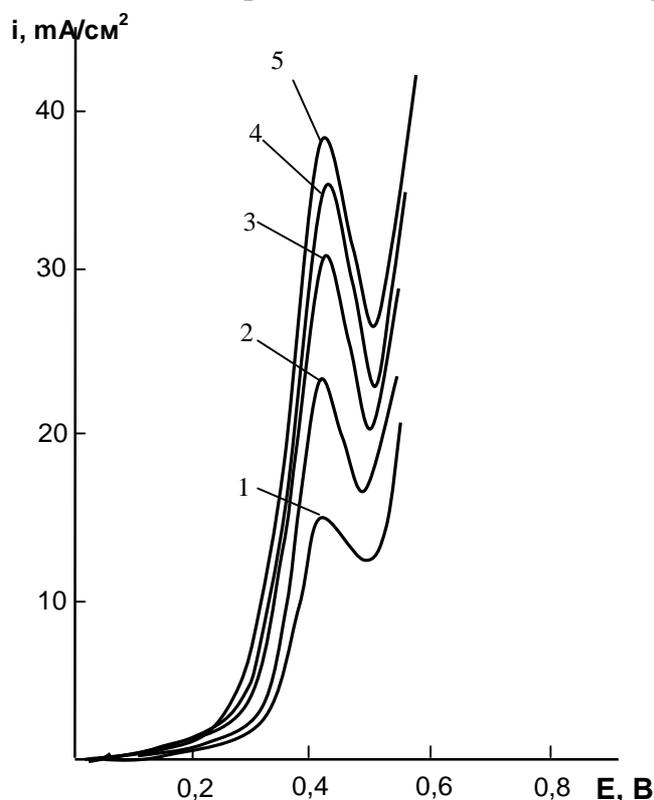


Рис. 4. Вольтамперные кривые окисления лигнина на никелевом аноде в 2М растворе NaOH (C_л=7,5г/л, V=10мВ/с, t=25⁰С). 1- без подачи кислорода, при различных давлениях кислорода, МПа: 2-0,2; 3-0,5; 4-0,8; 5-1,0.

ния лигнина на никелевом аноде, что выражается увеличением максимального тока в 2,5 раз.

Аналогичная зависимость плотности тока от давления кислорода наблюдается и на золотом электроде, на котором повышение давления кислорода до 1,0 МПа приводит к увеличению высоты пика в 1,5 раз.

Для сравнения влияния лигнина на ход поляризационных кривых были также сняты анодные вольтамперные кривые в фоновом растворе NaOH. На анодной вольтамперной кривой наблюдается максимум тока при потенциалах 0,35 В, которых согласно литературным данным обусловлен переходом оксида никеля (II) в оксид никеля (III).

Таким образом, окисления лигнина в щелочной среде протекает в так называемой NiOOH-области. Это указывает на то, что процессы, протекающие на аноде, не связаны с кислородом, а обусловлены прямым переносом электронов, ведущих к образованию радикалов.

Так, повышение давления кислорода до 1,0 МПа увеличивает скорость прямого окисления лигнина на никелевом аноде, что выражается увеличением максимального тока в 2,5 раз.

При рассмотрении вольтамперных кривых полученных на платиновом аноде в 2 М растворе NaOH (рис. 5) видно, что лигнин дает одну волну окисления, которая начинается при потенциале 0,5 В и при дальнейшем увеличении потенциала до 0,7-0,8 В плотность тока резко возрастает.

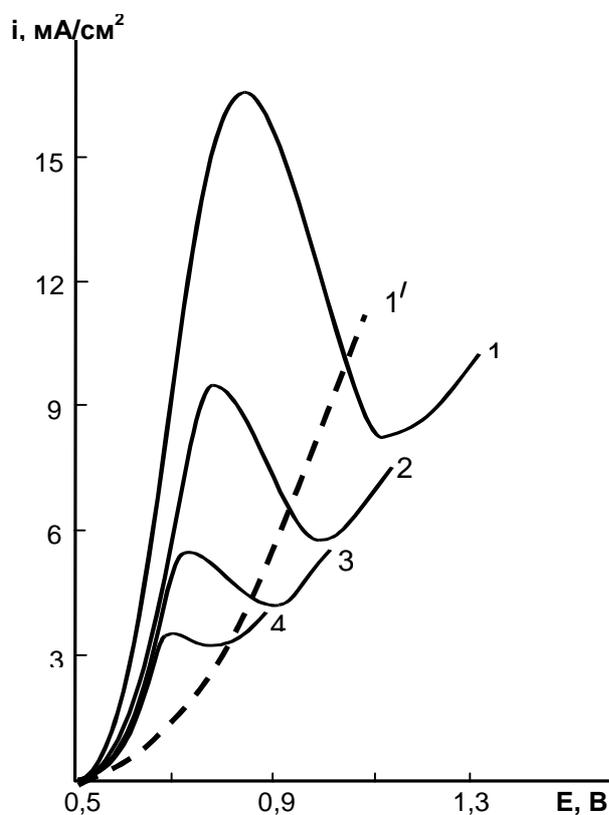


Рис. 5. Вольтамперные кривые окисления лигнина на платине в 2М растворе NaOH ($C_{л}=7,5\text{г/л}$, $V=10\text{ мВ/с}$, $t=25^{\circ}\text{C}$). 1, 1' – без подачи кислорода, при различных давлениях кислорода МПа: 2 – 0,2; 3 – 0,6; 4 – 1,0 (пунктирная кривая - фон).

Из рисунка видно, что наибольшее влияние на максимальную плотность тока давление кислорода оказывает в диапазоне от 0,0 до 0,6 МПа, дальнейшее повышение давления приводит лишь к незначительному увеличению пика тока.

Сравнивая полученные зависимости на различных анодных материалах, следует отметить, что на анодах из никеля и золота с увеличением давления происходит повышение максимального тока окисления, при этом на никеле проявляются относительно высокие токи. На анодах из платины, графита и стеклоуглерода происходит снижение максимальной плотности тока с повышением давления кислорода.

Это можно объяснить тем, что на всех анодных материалах протекают два конкурирующих процесса. Помимо прямого окисления лигнина, на электродах протекают процессы непрямого окисления, адсорбированным на аноде активным кислородом.

Как видно из рисунка с увеличением давления кислорода на платиновом аноде скорость прямого окисления лигнина резко снижается в отличие от зависимостей, полученных на анодах из никеля и золота. С увеличением давления кислорода до 1,0 МПа максимальный ток окисления снижается примерно в 4,5 раз.

Для выяснения того, наблюдается ли выявленная для платины закономерность снижения скорости окисления лигнина с повышением давления кислорода, на других электродных материалах, нами были проведены аналогичные исследования на углеродных электродах (графит и стеклоуглерод).

Общая зависимость максимальной плотности тока от давления кислорода на различных анодных материалах приведена на рисунке 6.

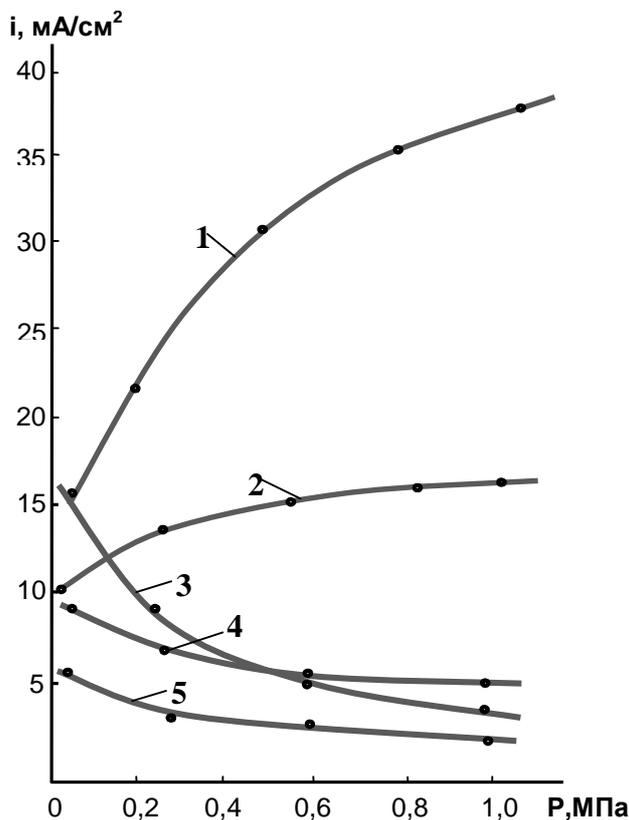


Рис. 6. Зависимость максимального тока окисления лигнина от давления кислорода (2M NaOH, $C_{\text{л}}=7,5\text{г/л}$, $t=25^{\circ}\text{C}$) на электродах:
1 – никель; 2 – золото; 3- платина; 4- графит;
5- стеклоуглерод.

Полученные на различных анодных материалах в 2 M растворе NaOH указывают на то, что зависимость предельного тока окисления от концентрации лигнина близка к линейной, с увеличением концентрации лигнина линейная зависимость нарушается, ток стремится к предельной величине. Можно предположить, что рост плотности тока и соответственно скорости окисления лигнина при одинаковом давлении связан с ростом диффузионной составляющей процесса, т.е. с увеличением концентрации молекул лигнина у поверхности электрода.

3.2.2. Система: лигнин - 2M Na₂SO₄

Для сравнительной характеристики природы электролита были проведены аналогичные исследования в растворе 2M Na₂SO₄. Насыщение лигнинсодержащего раствора, кислородом под давлением оказывает существенное влияние на закономерности протекания анодного процесса в 2M растворе Na₂SO₄.

На рисунке 7 представлены вольтамперные кривые окисления лигнина на платиновом аноде в растворе 2M Na₂SO₄ при атмосферном давлении (кривая 1) и при его насыщении кислородом (кривая 2,3,4) при различных давлениях.

Так, по-видимому, из-за высокой адсорбционной способности платины, графита и стеклоуглерода по отношению к кислороду, с повышением давления кислорода увеличивается скорость непрямого окисления лигнина, что приводит к снижению максимальной плотности тока.

Кроме того, сильное влияние кислорода на процессы, протекающие на платиновом, графитовом и стеклоуглеродном анодах можно объяснить еще и тем, что потенциалы прямого окисления лигнина на этих электродах очень близки к потенциалам выделения кислорода, что вероятно повышает конкурирующий фактор между двумя процессами.

В связи с хорошей растворимостью лигнина в щелочной среде, было также изучено влияние концентрации лигнина на его анодное поведение. Данные по-

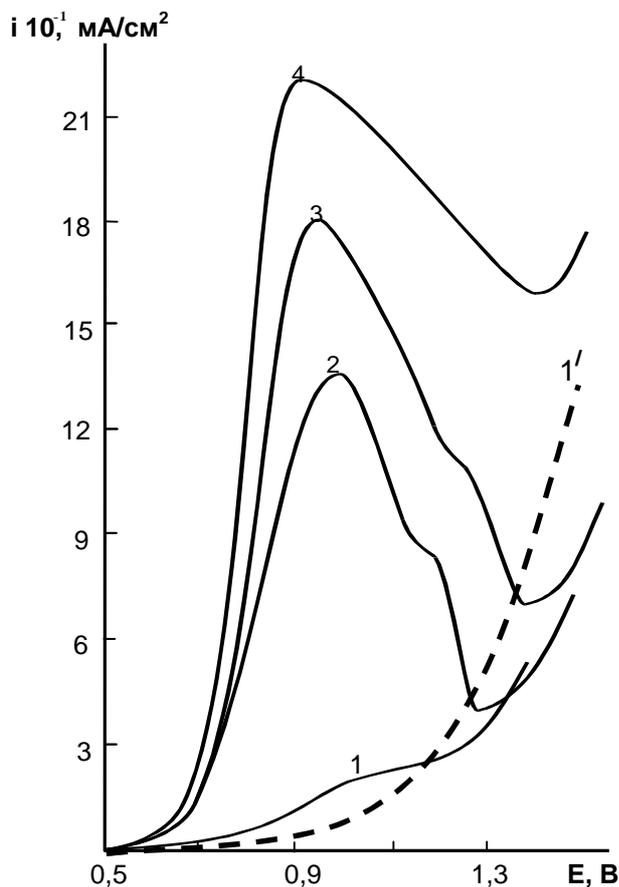


Рис. 7. Вольтамперные кривые окисления лигнина на платине в 2М растворе Na_2SO_4 ($C_{\text{л}}=0,5\text{г/л}$, $V=10\text{ мВ/с}$, $t=25^\circ\text{C}$). 1,1' – без подачи кислорода, при различных давлениях кислорода МПа: 2 – 0,2; 3 – 0,6; 4 – 1,0 (пунктирная кривая - фон).

давления кислорода на всех анодных материалах связано, по-видимому, со снижением влияния кислорода на процесс прямого окисления лигнина, что выражается смещением потенциала выделения кислорода в анодную область (кривая 1'), так как в щелочной среде образование кислорода происходит в результате разряда на аноде OH -иона вместо молекул воды, разряд которой требует большей энергии.

Таким образом, скорость образования кислорода, участвующего в окислении лигнина в нейтральной среде, значительно меньше, чем в щелочной. Это приводит к повышению предельного тока прямого окисления лигнина с увеличением давления кислорода.

Величины максимальных токов в системе [лигнин – 2М Na_2SO_4] в среднем на порядок ниже токов, полученных в [лигнин – 2М NaOH], что обусловлено плохой растворимостью лигнина в нейтральных растворах. Исходя из этого, можно заключить, что в связи с хорошей растворимостью лигнина и кислорода в щелочной среде наиболее предпочтительным фоновым раствором для электролиза растворов лигнина под давлением кислорода является 2 М NaOH .

Как видно из вольтамперных кривых 2, 3 и 4 в области потенциалов 0,6-0,9 В, ток возрастает, достигая максимального значения при 0,9 В. С увеличением потенциала выше 1,0 В ток в начале резко падает и при потенциалах выделения кислорода снова возрастает.

Сравнение кривых 1, 2, 3 и 4 показывает, что с повышением давления кислорода скорость реакции, выраженная высотой максимума, резко увеличивается. Установлено, что при повышении давления кислорода до 1,0 МПа максимальный ток окисления лигнина на платине возрастает примерно в 10 раз.

Аналогичная зависимость плотности тока от давления кислорода наблюдается на всех изученных нами анодных материалах в фоновом растворе 2М Na_2SO_4 .

Увеличение максимальной плотности тока с повышением

3.3. Практические аспекты.

3.3.1. Выбор оптимальных условий для электролиза водно-щелочного раствора лигнина под давлением кислорода

Все дальнейшие исследования проводились с учетом результатов вольтамперных исследований электродных процессов и известных литературных данных по окислению лигнина.

Результаты вольтамперных исследований показали, что электрохимическое окисление лигнина возможно только при положительных потенциалах, соответствующих выделению кислорода, для предотвращения пассивации электрода продуктами окисления лигнина.

Для изучения закономерностей процесса электрохимического окисления лигнина была проведена серия экспериментов по электролизу растворов лигнина, где в качестве анодов были использованы никель и платина. Катодом служил стальной корпус автоклава с площадью рабочей поверхности 120 см².

3.3.2. Влияние давления кислорода на выход продуктов электролиза лигнинсодержащего раствора

При рассмотрении влияния давления кислорода на выход продуктов окисления лигнина установлено, что увеличение давления кислорода до 1,0 МПа приводит к повышению выхода всех продуктов окисления лигнина.

На хроматограмме растворов лигнина, окисленных на платиновом аноде под давлением кислорода (рис. 8 а), видно, что наиболее выражены пики соответствующие карбоновым кислотам, т.е. продуктам химической реакции органических веществ с кислородом, образующимся на аноде, что указывает на активное участие кислорода в электрохимическом окислении лигнина на платиновом электроде. Окисление лигнина на никелевом аноде под давлением кислорода, также приводит к росту концентрации всех продуктов окисления. Сравнивая полученные данные (рис. 8 б), с выходами продуктов окисления на платиновом аноде, следует отметить высокие выходы ванилина, сиреневого альдегида и других ароматических соединений. Менее выражены пики соответствующие низкомолекулярным органическим кислотам, что говорит о более мягком и селективном характере прямого окисления лигнина на никелевом аноде.

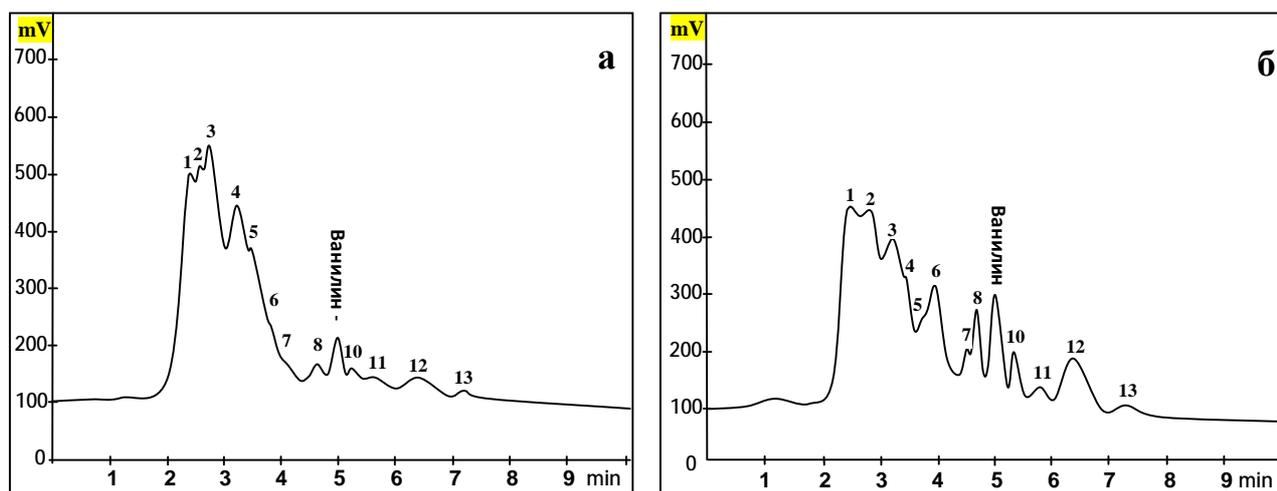


Рис. 8. Хроматограмма раствора лигнина после электрохимического окисления под давлением кислорода на анодных материалах:

а – платина: 1- янтарная кислота; 3-фумаровая кислота; 4-бензойная кислота; 6-гваякол; 9-ванилин; 12-сиреневый альдегид; 2, 5, 7, 8, 10 – не идентифицированные вещества.

б – никель: 1- янтарная кислота; 2-фумаровая кислота; 3-бензойная кислота; 6-гваякол; 7- вератровый альдегид; 9- ванилин; 12-сиреневый альдегид; 4, 5, 8, 10 – не идентифицированные вещества.

Сравнивая содержание функциональных групп в окисленных лигнинах, следует отметить, что повышение давления кислорода, при электрохимическом окислении на платиновом аноде, заметно повышается содержание COOH- и OH-групп по сравнению с лигнинами окисленными на никелевом аноде (табл. 2).

Таблица 2

Содержание функциональных групп в лигнинах, окисленных, при различных давлениях кислорода.

Анод	Группа	Функциональный состав, %			
		Давление кислорода, МПа			
		0	0,3	0,6	1,0
Pt	COOH	2,5	6,0	8,6	10,7
	OH	10,0	10,7	11,2	11,6
Ni	COOH	1,5	2,8	4,1	5,2
	OH	9,8	10,2	10,3	10,4

Однако, несмотря на низкое содержание функциональных групп с ростом давления кислорода, при окислении лигнина на никелевом аноде заметно повышается выход ванилина, которые превосходят выходы на платине примерно в два раза (табл. 3).

Низкие выходы ванилина при окислении лигнина на платиновом аноде, по-видимому, обусловлены активным участием кислорода в электрохимическом окислении, так как кислород относится к неселективным окислителям, что вероятно, приводит к снижению выхода целевых продуктов окисления лигнина и заметно увеличивает выходы низкомолекулярных, кислородсодержащих органических веществ.

Выход ванилина при различных давлениях кислорода.

Анод	Выход ванилина, %			
	Давление кислорода, МПа			
	0	0,3	0,6	1,0
Pt	2,8	3,5	4,2	4,5
Ni	3,0	5,8	7,6	9,2

Изменение в структуре макромолекулы лигнина в процессе электрохимического окисления также хорошо проявляются на ИК- спектрах окисленных лигнинов.

На рисунке 9 изображены ИК-спектры лигнинов окисленных на платиновом аноде, при различных давлениях кислорода. Как видно из рисунка, с повышением давления кислорода уменьшаются полосы поглощения при 1600 см^{-1} , характерные для скелетных колебаний бензольного кольца. Возрастание количества карбоксильных групп в окисленных лигнинах подтверждает возрастание интенсивности полосы поглощения при 1700 см^{-1} , которую также относят к валентным колебаниям карбонильных групп, сопряженных с бензольным кольцом, что указывает на снижения общего количества ароматических структур и увеличения количества продуктов окисления лигнина.

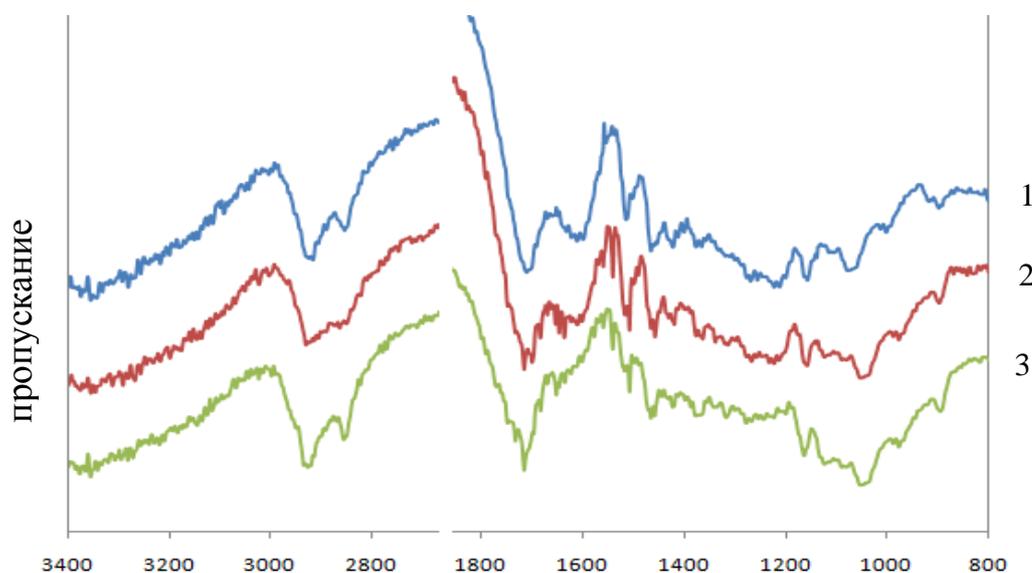


Рис. 9. ИК-спектры окисленных лигнинов на платиновом аноде в 2М NaOH: (Слиг. – 10г/л; Q = 2,0 А·ч/г): 1 – исходных лигнин; 2 – без давления; 3 – под давлением 1,0 МПа.

Для сравнения на рисунке 10 приводятся ИК-спектры окисленных лигнинов на платиновом и никелевом анодах.

Сравнивая ИК-спектры окисленных лигнинов, можно отметить, что при окислении на платиновом электроде заметно проявляются полосы поглощения при 1700 см^{-1} , которое указывает на присутствие в окисленных лигнинах карбоксильных групп. На спектре лигнинов окисленных на никеле-

вом аноде сохраняется полоса поглощения при 1600 см^{-1} характерная скелетному колебанию бензольных колец.

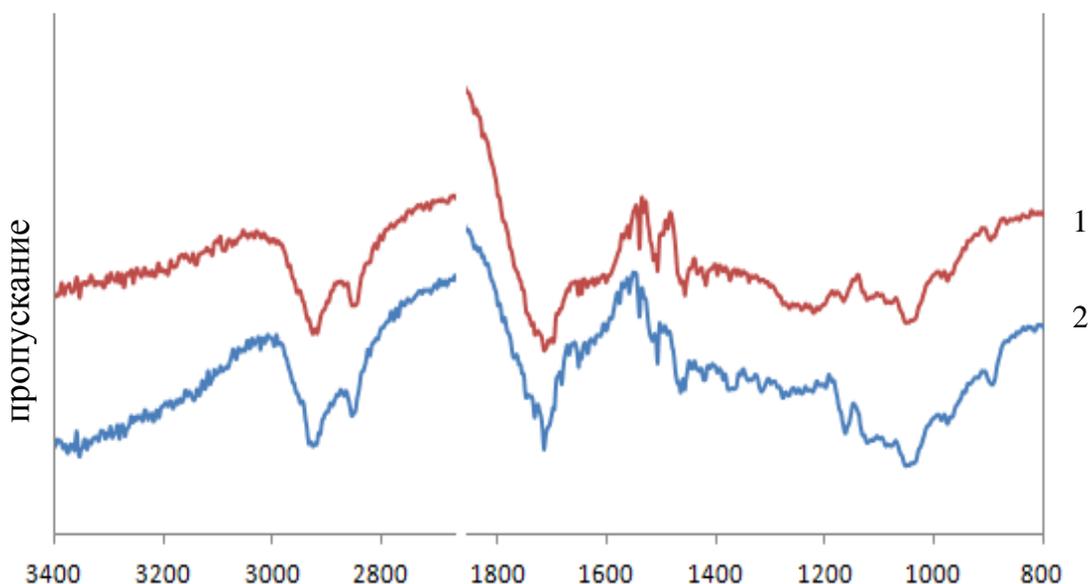


Рис. 10. ИК-спектры окисленных лигнинов в 2М NaOH (Слиг. – 10 г/л; Q = 2,0 А·ч/г; P_{O_2} = 1,0 МПа) на анодах: 1 – никель; 2 – платина.

Исходя из выше изложенного, можно заключить, что для полной утилизации органических веществ или деструкции лигнина до низкомолекулярных продуктов окисления перспективным является использование в качестве анода платины. Тогда как для селективной деструкции лигнина с получением ароматических альдегидов наиболее предпочтительным в условиях повышенных давлений, является никель.

Таким образом, в электрохимических процессах появляется возможность направлять электрохимическое окисление органических веществ по пути прямого или непрямого окисления не только подбором анодного материала и потенциала электрохимического процесса, но и регулированием давления кислорода, что может значительно расширить возможности электрохимических производств и повысить селективность препаративных синтезов.

3.3.3. Зависимость выхода продуктов окисления лигнина от количества пропущенного электричества.

Для определения влияния количества пропущенного электричества была проведена серия экспериментов по электролизу 2 М растворов гидроксида натрия, содержащем 10 г/л лигнина при давлении кислорода 1,0 МПа.

Время электролиза существенно влияет на содержание функциональных групп в окисленных лигнинах (рис. 11). Так, при пропускании 4 А·ч/г электричества и давлении кислорода 1,0 МПа, количество COOH -групп в лигнинах окисленных на платиновом аноде увеличивается в 16 раз, в лигнинах окисленных на аноде из никеля повышается в 8 раз. При более длитель-

ном электролизе рост концентрации карбоксильных групп замедляется, что вероятно обусловлено снижением концентрации окисляемого в растворе лигнина и полного разложения органических веществ до CO_2 и H_2O .

На рисунке 12 изображено влияние количество пропущенного электричества на выход ванилина. Как видно из рисунка, выход ванилина достигает максимума при прохождении 1,5 - 2 А·ч/г, при более длительном электролизе концентрация ванилина уменьшается вследствие его более глубокой деструкции.

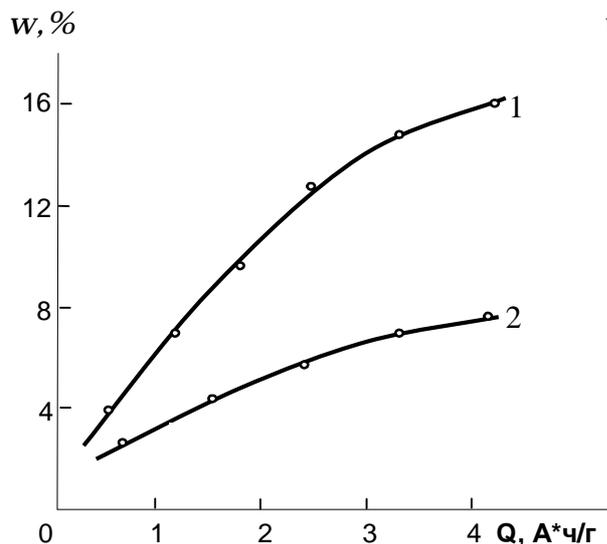


Рис. 11. Влияние количества пропущенного электричества на выход карбоксильных групп ($i = 300 \text{ А/м}^2$, $C_{\text{лигн.}} = 10 \text{ г/л}$, $C_{\text{щел.}} = 2 \text{ М}$, $P = 1,0 \text{ МПа}$). Электроды: 1 – платина; 2 – никель.

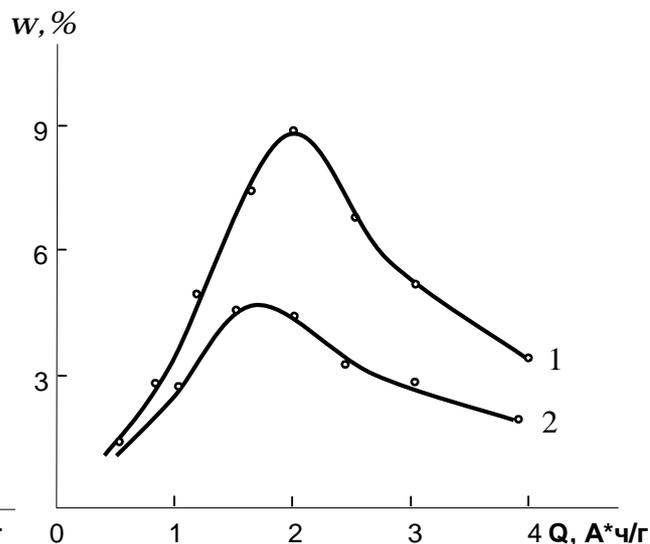


Рис. 12. Влияние количества пропущенного электричества на выход ванилина ($i = 300 \text{ А/м}^2$, $C_{\text{лигн.}} = 10 \text{ г/л}$, $C_{\text{щел.}} = 2 \text{ М}$, $P = 1,0 \text{ МПа}$). Электроды: 1 – никель; 2 – платина.

Сравнивая выходы ванилина на различных анодных материалах, следует отметить, что на никелевом аноде количество образующегося ванилина превосходит его количество на платине примерно в два раза при этом максимальное значение на платине достигается при пропускании 1,5 А·ч/г, на никеле при – 2 А·ч/г.

В ИК-спектрах окисленных лигнинов (рис. 13) сохраняются полосы поглощения при $1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$, характерные для скелетных колебаний бензольного кольца. Заметно увеличение полосы поглощения при 1700 см^{-1} , соответствующие карбоксильным группам. Интенсивность полос поглощения при 2925 и 2850 см^{-1} , которые относят к валентным колебаниям алифатических углеводородов, возрастают с увеличением количества пропущенного электричества, что также свидетельствует о разложении ароматических структур лигнина.

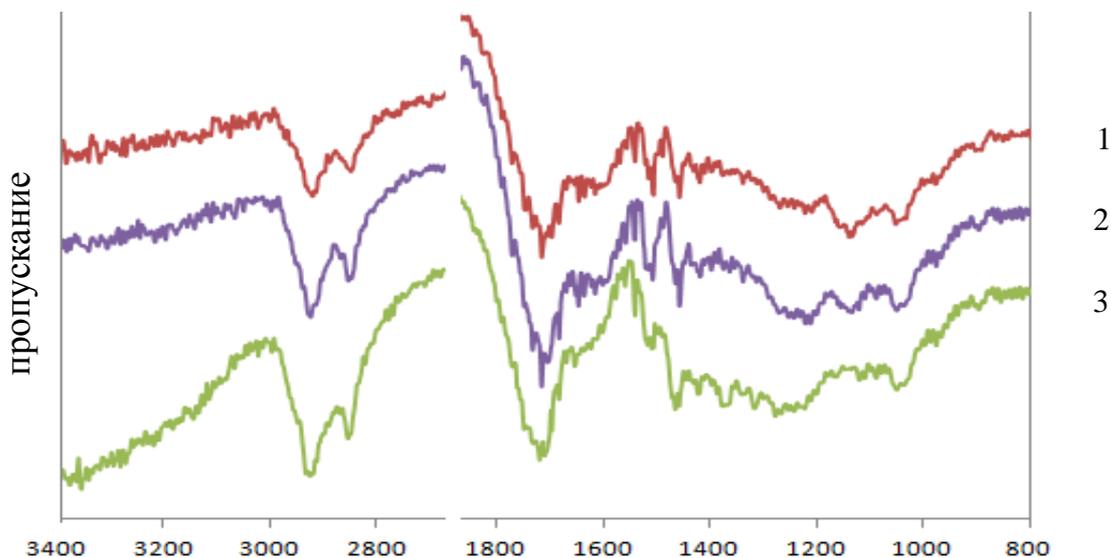


Рис. 13. ИК-спектры окисленных лигнинов в 2М NaOH
(Электрод – никель; $C_{\text{лиг.}}$ – 10г/л; $P_{O_2} = 1,0$ МПа).
Количество электричества, А·ч/г: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 4.

Выводы:

1. Анодный процесс протекает по пути прямого и непрямого окисления лигнина. Установлено, что в щелочной среде давление кислорода интенсифицирует процесс непрямого окисления лигнина на анодах из платины, стеклоуглерода и графита, и ускоряет процесс прямого окисления на анодах из никеля и золота.
2. В системе [2М Na₂SO₄ + лигнин] с повышением давления кислорода на анодах из платины, стеклоуглерода, графита и золота максимальный ток на ВАП повышается. С увеличением давления кислорода до 1,0 МПа величина предельного тока увеличивается от 2 до 10 раз в зависимости от анодного материала.
3. Установлено, что в пределах концентраций лигнина до 6,0 г/л зависимость предельного тока окисления от концентрации близка к линейной, с увеличением концентрации лигнина линейная зависимость нарушается, ток стремится к предельной величине.
4. Выявлены закономерности протекания катодных реакций, на различных электродных материалах. Показано, что с увеличением давления предельный ток восстановления кислорода на катоде повышается.
5. Установлено, что увеличение давления до 1,0 МПа приводит к повышению величины предельного тока восстановления кислорода в 1,5-3,0 раза и снижению перенапряжения до 250 мВ в зависимости от состава электролита и материала электрода.
6. Наличие лигнина в растворе оказывает ингибирующее влияние на процесс катодного восстановления. Повышение концентрации лигнина в растворе до 7,5 г/л, приводит к снижению предельного тока восстановления кислорода в 1,5 – 2,0 раз и смещению потенциала в катодную область на 100 – 200 мВ в зависимости от природы анодного материала.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Шабанов Н. С., Алиев З. М., Алафердов А. Ф. Электроокисление лигнина в щелочной среде под давлением кислорода. // Естественные и технические науки. - № 3 – 2010 – С. 48-50.

Шабанов Н. С., Алиев З. М. Анодные процессы окисления гидролизного лигнина под давлением кислорода. // Вестник Дагестанского государственного университета. - №1 – 2011 – С. 188-193.

Шабанов Н. С., Алиев З. М., Харламова Т. А. физико-химический анализ продуктов электрохимической деструкции лигнина под давлением кислорода. // Естественные и технические науки. - № 4. – 2011 – С. 93-95.

Шабанов Н. С., Алиев З. М. Влияние давления кислорода на электрохимическое окисление лигнина на никелевом электроде в водном растворе гидроксида натрия. // Труды международного форума по проблемам науки, техники и образования «Машиностроение, технические системы, технологии, материалы и химические продукты» / Под. ред. В. А. Малинникова, В. В. Вишневого, том 2. – М., 1-4 декабря 2009г. – С. 45-46.

Шабанов Н. С., Алиев З. М. Электрохимическое окисление лигнина в щелочной среде под давлением кислорода. // Материалы V Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» г. Астрахань, 27 – 29 апреля 2011. – С. 131-134.

Шабанов Н. С., Алиев З. М. Электроокисление лигнина в щелочной среде под давлением кислорода. // Труды международной конференции «инноватика – 2011» / под ред. С. В. Булярского, том 2. Ульяновск 2011. – С. 155.

Шабанов Н. С., Алиев З. М. Электрохимическое окисление лигнина продуктами катодного восстановления. // Сборник материалов всероссийской конференции «Электрохимия и экология», Махачкала, 19-21 сентября 2011 г. – С. 46-47.

Подписано в печать 23.10.2011г.
Формат 60x84_{1/16}. Печать ризографная. Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс». Усл. п. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии АЛЕФ, ИП Овчинников М.А.
Тел.: +7-928-264-88-64, +7-903-477-55-64, +7-988-2000-164