

КИНЕТИКА МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Д. В. Дудкин, А. С. Змановская

Обеспечение устойчивого развития во времена глобального экономического кризиса требует поиска и реализации таких инноваций, которые позволят существенно снизить издержки производства и повысить производительность труда сразу в нескольких отраслях экономики.

Такую роль может сыграть технология производства жидких гуминовых удобрений нового поколения, поскольку она способна улучшить экономические показатели ключевых для России секторов экономики: агропромышленного комплекса, лесного хозяйства, химической и торфяной промышленности.

Традиционными источниками органического сырья для современной химической промышленности является нефть, газ и уголь. Высокий и непрерывно растущий спрос на данные виды энергоресурсов делает их потенциальное использование в качестве сырья при создании новых технологий экономически нецелесообразным. Необходима ориентация на дешевые, обширные и легкодоступные сырьевые ресурсы. К их числу следует отнести отходы лесопиления и лесозаготовки, торф, отходы переработки зерна. Не смотря на существенные различия во внешнем виде, перечисленные виды сырья обладают схожей химической природой и могут быть отнесены к числу лигноуглеводных материалов.

Проблематика вторичного использования лесотехнических отходов и торфа в качестве сырья химической промышленности наиболее актуальна для ХМАО – Югры, площадь которого практически полностью покрыта лесами, и на территории которого сосредоточено около 25 % российских и 10 % мировых запасов торфа [1]. На территории Округа действует довольно развитый лесопромышленный комплекс, однако доля отходов при заготовке и распиловке леса составляет до 50 % от биомассы дерева [2].

Поскольку безусловной точкой роста отечественной экономики должен стать агропромышленный комплекс страны, то для обеспечения мультипликативного эффекта необходимо создание агрохимикатов из лигноуглеводных материалов. Наиболее экономически эффективным, дешевым и экологически безопасным направлением переработки данных видов сырья является производство гуминовых агрохимикатов. Традиционным источником для их получения являются бурые угли, лигнит или низинный торф с высокой степенью разложения.

Основные запасы торфа региона представлены верховыми и переходными торфами с низкой степенью разложения [3]. Данные типы торфа непригодны в рамках существующих технологий для производства гуминовых препаратов. Более того, до недавнего времени не существовало технологии практической трансформации растительного сырья (например, опила гидролизного) в гуминовые препараты. В связи с этим такие виды сырья до сегодняшнего времени не нашли достойного применения в народном хозяйстве.

Поворотным этапом усовершенствования технологии производства гуминовых препаратов стало появление способов, основанных на искусственной (в условиях химического реактора) гумификации растительного сырья [4,5]. Их суть заключается в проведении окислительных процессов в водно-щелочных средах в условиях механохимического воздействия. Способы имеют высокую практическую значимость, так как позволяют рационально использовать природные ресурсы и существенно снижают энергетические и временные затраты [6].

Одним из необходимых условий масштабирования процессов является выявление кинетических закономерностей их протекания. Таким образом, целью исследования являлось

изучение кинетики процесса искусственной трансформации растительных материалов в гуминовые кислоты.

Задачами описываемых исследований являлись:

- установление порядка реакций образования пероксида водорода и гуминовых кислот (ГК) при сонолизе сырья;
- определение констант скоростей образования пероксида водорода и (ГК) при сонолизе сырья;
- выявление взаимосвязи скоростей генерирования перекиси водорода и процесса образования ГК.

Экспериментальная часть

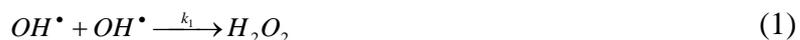
Объектом исследования являлся осоково-сфагновый торф со степенью разложения (R) 10%. Извлечение ГК выполняли по методике [4].

Навеску торфа обрабатывали в роторном кавитационном аппарате конструкции А.Д. Петракова с частотой вращения ротора 3000 об./мин. [7] раствором щелочи. Обработку проводили в течение заданного времени в водном растворе аммиака с концентрацией 1 М при гидромодуле 200:1 с последующим отделением раствора ГК от твердого остатка центрифугированием. Из полученного раствора ГК выделяли осаждением, подкисляя среду 10 %-м раствором серной кислоты до pH = 5. Промывали осадок от сульфат-ионов и других водорастворимых веществ. Выход ГК определяли гравиметрическим методом.

Скорость образования пероксида водорода определяли перманганатометрическим методом. Для этого эквивалентный объем дистиллированной воды помещали в роторный кавитационный аппарат конструкции А.Д. Петракова и подвергали сонолизу. Через заданные временные интервалы из аппарата отбирали пробы и путем титрования в них определяли концентрацию пероксида водорода.

Обсуждение результатов

В работе [8] показано, что процесс трансформации компонентов клеточной стенки растений в компоненты торфо-гуминового комплекса описывается уравнением первого порядка и определяется интенсивностью механохимического воздействия, которое генерирует свободно-радикальные состояния. Простейшей реакцией, протекающей в результате сонолиза водных растворов, является образование пероксида водорода [9], описываемое реакцией:



Источником гидроксильных радикалов являются молекулы воды, которые подвержены гемолизу в результате сонолиза водных сред. Данная реакция протекает в парогазовой фазе кавитационного пузырька [9]. Поскольку время жизни кавитационного пузырька мало, то молекула пероксида водорода переходит из парогазовой среды в жидкость. При этом в первом приближении можно предположить, что данный переход (диффузия), является мгновенным процессом, вкладом которого в кинетическую модель всего процесса можно пренебречь.

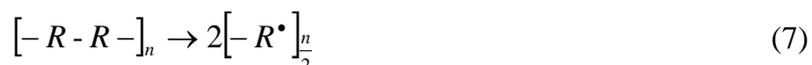
В работе [10] показано, что разложение пероксида водорода в растворах щелочей, концентрация которых отлична от сильно разбавленных, сопровождается образованием гидроксильных радикалов, которые интенсивно взаимодействуют с компонентами клеточной стенки растений, инициируя протекание взаимосвязанных окислительных и конденсационных процессов. Скорость разложения перекиси водорода возрастает при увеличении pH раствора и описывается кинетическим уравнением первого порядка:



Так как рН раствора в ходе реакции остается неизменным, а концентрация гидроксильных радикалов в изотермических условиях определяется интенсивностью механохимического воздействия, то можно предположить, что $k_{-1} \gg k_1$.

Процесс трансформации компонентов торфо-гуминового комплекса в гуминовые кислоты (ГК) можно разделить на две последовательно-параллельных стадии: 1) щелочной гидролиз эфирных связей и 2) конденсация арильных фрагментов посредством образования углерод-углеродной связи. Протекание этих реакций разграничить на отдельные кинетические стадии невозможно, поэтому, было сделано допущение, позволяющее пренебречь первой стадией процесса. Данное допущение возможно, так как компоненты конденсации находятся в твердой фазе, и их концентрация в растворе намного меньше концентрации воды и щелочи, следовательно, скорость гидролиза будет намного выше скорости конденсации арильных фрагментов. Другими словами, при изучении кинетики процесса образования ГК стадию гидролиза эфирных связей можно не учитывать.

Таким образом, заключительные кинетические стадии процесса можно записать в следующем виде:



Уравнение (3) описывает кинетическую стадию роста цепи, выражающуюся в переносе свободно-радикального состояния из жидкой среды на твердую фазу полимерных компонентов растительного сырья фенольной природы. Уравнения (4), (5), (6) описывают кинетическую стадию обрыва цепи, в которой фенольные и хинонные макрорадикалы конденсируются, образуя гуминовые вещества и воду в качестве аддукта реакции. Поскольку время жизни полиароматических фенольных радикалов стремится к бесконечности, а реакция между ними происходит в реакторе идеального перемешивания, то можно предположить, что стадии (4) и (5) лежат в кинетической, а не диффузионной области.

Наряду с уравнением (2), кинетическая стадия инициирования должна быть дополнена уравнением, описывающим механокрекинг жесткоцепного полимера – целлюлозы (7).

Так как основная часть лигноуглеводных связей при сонолизе сохраняется, то совершенно очевидно, что образующиеся в результате механокрекинга свободно-радикальные состояния мигрируют в рамках одной молекулы от углеводного кольца молекулы к фенольному. Описанная миграция происходит мгновенно и не требует записи в виде кинетического уравнения.

Поскольку уравнения (1) и (2) находятся в равновесии, а скорость уравнений (7) и (2) определяется общей для процесса сонолиза интенсивностью механохимического воздействия, то скорости уравнений (7) и (2) должны быть равны. А скорость образования гуминовых кислот при сонолизе (т. е. суммарная скорость уравнений (4) и (5)) равна удвоенной скорости разложения перекиси – $2k_1$.

При сонолизе торфа или механохимически оксиаммонизированной биомассы дерева возможно непосредственное определение константы скорости образования ГК. При этом представляется также возможным оценить скорость образования пероксида водорода как основного источника свободно-радикальных состояний при гидродинамическом кавитационном воздействии. Проведенные расчеты графическим методом и методом подстановки порядка реакции показали, что обе группы кинетических кривых имеют второй порядок реакции (рис.1 – 3).

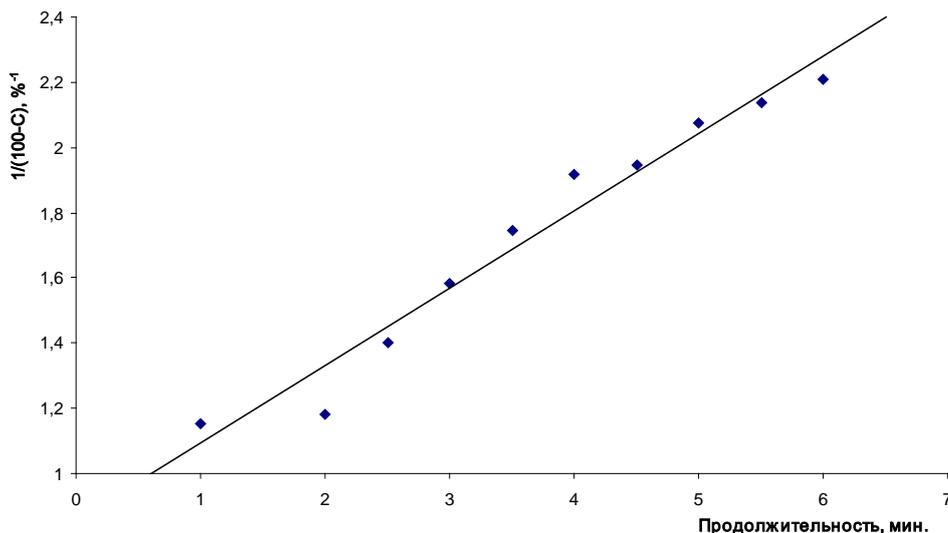


Рисунок 1. Зависимость выхода ГК от продолжительности сонолиза торфа в водном растворе аммиака

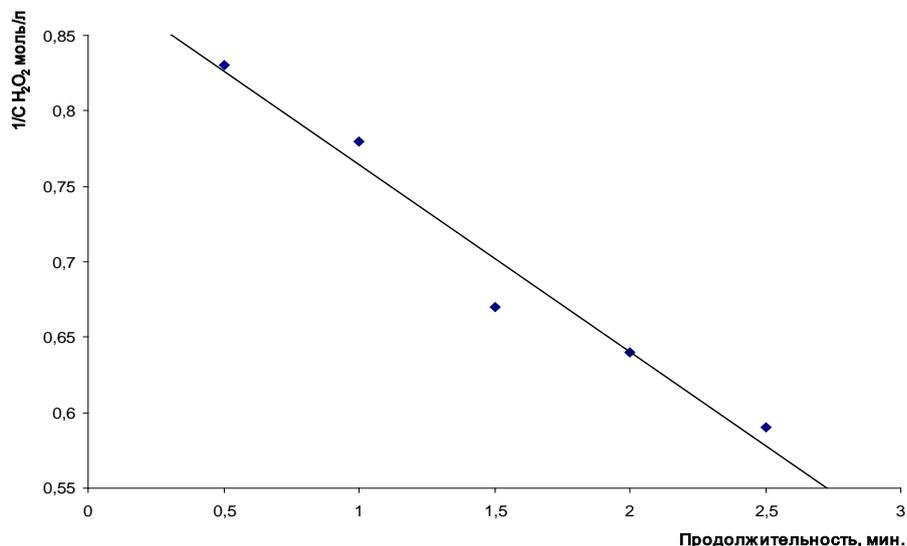


Рисунок 2. Зависимость концентрации пероксидных групп при сонолизе водного раствора аммиака с концентрацией 1,1 моль/л.

Константа скорости реакции образования H_2O_2 (табл. 1) в два раза меньше, чем константа скорости образования ГК. Это обстоятельство подтверждает правильность выбранной кинетической модели, описывающей процесс. Согласно приведенным выше кинетическим стадиям (2) и (3), распад одной молекулы пероксида водорода должен вызывать образование двух молекул ГК. Численное равенство констант скоростей образования ГК из различных материалов косвенно подтверждает сделанное ранее предположение о том, что скорость гидролитических процессов выше скорости процессов конденсации и, следовательно, не может влиять на скорость образования ГК.

Таблица 1

Константы скорости образования перекиси водорода и ГК при сонолизе в водном растворе аммиака

$K_{\text{образ. ГК}}, \text{мин}^{-1}$	$K_{\text{образ. H}_2\text{O}_2}, \text{мин}^{-1}$
0,2318	0,1176

Скорость гидролитических и деструктивных процессов может быть оценена при помощи изучения динамики изменения степени полимеризации (СП) целлюлозы. Данный полимер является линейным, жесткоцепным, построенным посредством эфирной связи, которая способна гидролизироваться, а ее структурные фрагменты содержат гидроксильные группы, способные окисляться, придавая полимеру большую гидрофильность и способность растворяться. Кроме того, его массовая доля в древесине составляет более 70 %.

На основе полученной кинетической кривой, графическим методом показан первый порядок реакции и рассчитана константа скорости гидролитической деструкции целлюлозы (рис. 3).

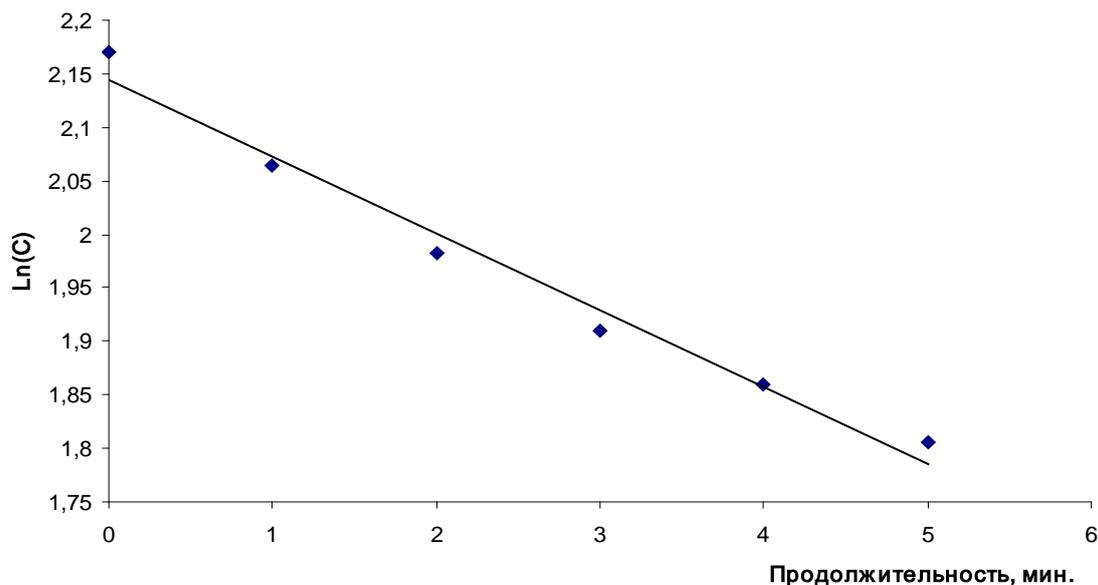


Рис. 3 Зависимость степени полимеризации (СП) целлюлозы от продолжительности сонолиза оксиаммонизированного растительного материала в водном растворе аммиака с концентрацией 1,1 моль/л.

Исходя из полученного уравнения, можно сделать вывод о том, что свободно-радикальные состояния, генерируемые сонолизом водно-щелочных сред, лежат в основе процесса химической гумификации вторичных растительных материалов. Вдвое большее значение константы скорости образования ГК объясняется тем, что результирующая половина свободно-радикальных состояний генерируется в результате механокрекинга, константа скорости которого не была учтена прямым образом. Тем не менее, полученный результат подтверждает адекватность выбранной кинетической модели сонолиза вторичного растительного сырья.

Выводы

- 1) Определен порядок и константы скоростей основных стадий механохимически обусловленной трансформации компонентов растительного сырья в гуминовые кислоты.
- 2) Движущим фактором процессов трансформации растительного сырья в гуминовые кислоты является интенсивность механохимического воздействия – основного источника свободно-радикальных состояний.
- 3) Интенсивность механоактивации при сонолизе вторичного растительного сырья может быть косвенно оценена по константе скорости образования перекиси водорода в соответствующих условиях.

Литература

1. Торфяные ресурсы мира : Справочник / Марков В. Д., Оленин А. С., Оспенникова Л. А. – М.: Недра, 1988. 384 с.
2. Беловежец, Л. А., Волчатова, И. В., Медведева, С. А. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 5–16.
3. Лопатин, К. И. Геоэкологические основы использования торфяных болот и лесов Среднего Приобья. Тверь: ООО «Издательство «Триада», 2012. 296 с.
4. Способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа: пат. 2429214 Рос. Федерация: С05F11/02/ [Текст] / Д. В. Дудкин, А. С. Толстяк, Г. Ф. Фахретдинова ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Югорский государственный университет». – № 2010118361/21; опубл. 20.09.2011. – Бюл. № 26.
5. Способ гумификации растительных материалов: пат. 2442763 Рос. Федерация: С05F11/02/ [Текст] / Д. В. Дудкин, Д. А. Евстратова ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Югорский государственный университет». – № 2010122182/13 ; заявл. 31.05.2010 ; опубл. 20.02.2012. – Бюл. № 5.
6. Дудкин, Д. В., Заров, Е. А., Змановская, А. С., Федяева, И. М. Влияние ботанического состава и степени разложения торфа на выход гуминовых кислот // Вестник Югорского государственного университета. – 2014. – № 3 (34). – С. 32–37.
7. Роторный насос-теплогенератор: пат. 2159901 Рос. Федерация: МПК F 24 J 3/00, F25B30/00 [Текст] / А. Д. Петраков, С. Т. Санников, О. П. Яковлев ; заявители и патентообладатели А. Д. Петраков, С. Т. Санников, О. П. Яковлев. – № 98115256/06 ; заявл. 07.08.1998 ; опубл. 27.11.2000. – Бюл. № 33. 2 с. ил.
8. Дудкин, Д.В. Взаимодействие лигноуглеводных материалов с окислителями в водном растворе аммиака при механохимическом воздействии: дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск, 2004. – 182 с.
9. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях) : учеб. пособие для химических и химико-технических специальностей вузов. / М. А. Маргулис. – М.: Высшая школа, 1984. – 272 с.
10. Вершаль, В. В., Медведева, Е. Н., Рыбальченко, Н. А., Бабкин, В. А. Исследование разложения пероксида водорода в щелочной среде и его влияние на отбелку лигноцеллюлозы и гомогенное окисление лигнина // Химия растительного сырья. – 1998. – № 1. – С. 45 – 50.