

УДК 634.0.813.16

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТА АММОНИЯ В АММИАЧНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ДРЕВЕСИНЫ

Ефанов М.В.

e-mail: m_efanov@tp86.ru

Изучена кинетика разложения персульфата аммония в среде аммиака в присутствии древесины осины при 20–80 °С. Используются методы функционального химического анализа для установления изменения функционального состава древесины при ее окислении пероксодисульфатом аммония в среде аммиака. Полученные азотсодержащие производные древесины могут найти практическое применение в качестве удобрений и сорбентов.

Ключевые слова: Древесина, персульфат аммония, окислительный аммонолиз, кинетика

STUDY OF KINETIC DEGRADATION OF AMMONIUM PEROXYDISULPHATE IN ANNONIA SOLUTION IN PRESENT OF WOOD

Efanov M.V.

e-mail: m_efanov@tp86.ru

It is studied kinetic decomposition ammonium peroxydisulphate the environment of ammonia in the presence of aspen wood at 20–80 wasps. Methods of the functional chemical analysis for an establishment of change of functional structure of wood are used at its oxidation ammonium peroxydisulphate in the environment of ammonia. Received nitrogen contains derivative wood can find practical application as fertilizers and sorbents.

Keywords: wood, ammonium peroxydisulphate, oxidizing ammonolyse, kinetic

Персульфаты – широко применяемые окислители органических соединений и, в частности, целлюлозы и ее эфиров [1, 2], однако работ, посвященных химизму действия персульфата на древесину и другие лигноуглеводные материалы очень мало [3, 4].

Целлюлоза и древесина при действии на них персульфата аммония подвергаются окислению, которое сопровождается изменением функционального состава и деструкцией. При обработке древесины пероксидными соединениями в ней возникают алкильные и ароксильные радикалы, в результате рекомбинации которых образуются химические связи между компонентами древесины.

В работе [4] исследована возможность использования персульфата аммония в качестве агента сшивания для древесины с целью уменьшения ее гидрофильности. Изучено влияние концентрации окислителя на некоторые физико-механические свойства исходной и уплотненной (обработанной и необработанной аммиаком) древесины. Показано, что в древесине персульфат аммония разлагается довольно интенсивно уже при комнатной температуре. Повышение температуры ускоряет процесс. При температуре 60 °С значение константы скорости разложения персульфата аммония в древесине примерно в 30 раз больше, чем в воде, что указывает на высокую реакционную способность древесины по отношению к пероксидным соединениям.

Предварительная обработка древесины аммиаком еще в большей степени увеличивает скорость разложения персульфата в

древесине, что, по-видимому, обусловлено увеличением доступности для окислителя лигнина, находящегося в клеточных стенках древесины, а также некоторыми изменениями в его химической структуре.

Степень набухания древесины, обработанной парами аммиака и раствором персульфата аммония, сильно уменьшается по сравнению с необработанной, что говорит об изменении плотности сетки сложноэфирных лигноуглеводных связей в древесине. Наибольшее увеличение гидрофобности волокон наблюдается в случае древесины, пропитанной 6–10%-ным раствором персульфата аммония в жидком аммиаке, при этом происходит очень быстрый распад персульфата вследствие его реакции с сорбированным древесиной аммиаком. Показано, что скорость разложения персульфата аммония в присутствии древесины выше скорости его разложения в водной среде на 1–2 порядка. Таким образом, после обработки древесины персульфатом аммония заметно увеличивается формостабильность, однако одновременно понижается механическая прочность, что является следствием окислительно-гидролитических процессов [4].

При разложении персульфата в древесине в присутствии жидкого аммиака происходит лишь незначительная фиксация азота (0,5–0,8% N), который легко отщепляется при гидролизе. Более значительное связывание древесиной азота наблюдалось нами впервые [5]. Получены эффективные азотсодержащие сорбенты и удобрения на ее основе [6, 7]. Изучение этого процесса при окислении лигноуглеводных материалов

аммиачным раствором персульфата аммония механохимическим способом описано нами в работе [8].

Предварительная механохимическая активация древесины в присутствии персульфата аммония позволяет сократить общую продолжительность процесса окисления древесины в аммиачной среде от 100 до 24 ч и получать продукты, содержащие до 10% связанного азота [7].

Целью настоящей работы является изучение кинетики разложения персульфата аммония в аммиачном растворе в присутствии древесины для оптимизации технологического процесса получения

азотсодержащих удобрений и сорбентов на основе лигноуглеводного растительного сырья.

Линейность полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых расходования персульфата аммония (активного кислорода) во времени (рис. 1) свидетельствует о том, что реакция протекает по первому порядку по персульфату. Рассчитанные константы скорости реакции разложения персульфата аммония при различных температурах приведены в табл. 1. Порядок реакции по персульфату (20 °С), рассчитанный по начальной скорости его разложения в аммиачной среде, составил 1,02.

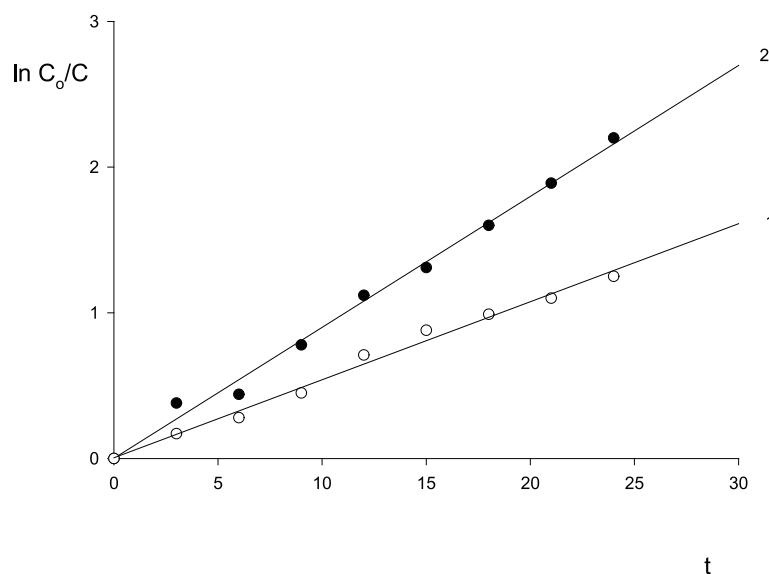


Рис. 1. Зависимость логарифма C_0/C при разложении персульфата аммония в водной (1) и аммиачной среде (2) в присутствии древесины при 20 °С от времени t (ч)

Таблица 1
Значения констант скорости разложения персульфата аммония

Т, °С	К·10 ⁴ , мин ⁻¹		
	В воде*	В водной среде**	В аммиачной среде**
20	1,3	3,5	14
60	3,2	86	255
80	54	474	1662

Примечание. * – литературные данные [4], ** – в присутствии древесины.

Установлено, что в водном растворе (рН 7) и в аммиачном растворе (рН 10 и 14) в присутствии древесины осины персульфат аммония разлагается довольно быстро уже при комнатной температуре (20 °С). Повышение температуры существенно ускоряет этот процесс. Эффективная энергия активации, найденная по аррениусов-

ской зависимости в интервале температур 20–80 °С, оказалась равной 69 кДж/моль для водного и 54 кДж/моль для аммиачного раствора персульфата в присутствии древесины. Для процесса его разложения в воде она составляет 120 кДж/моль, что согласуется с литературными данными [9, 14].

Следовательно, при взаимодействии персульфата аммония с древесиной в аммиачной среде скорость его разложения выше, чем в водной среде: за 24 ч реакции при 20 °С в растворе остается только около 50% персульфата от его начального количества, что обусловлено, вероятно, увеличением доступности для него лигнина в клеточных стенках древесины в присутствии основания (аммиак). Высокая скорость разложения персульфата аммония в аммиачном растворе, возможно, также объясняется его реакцией с аммиаком.

При температуре 80 °С значение константы скорости разложения персульфата

аммония в аммиачной среде в присутствии древесины примерно в 3 раза больше, чем значение константы скорости его разложения в водной среде в присутствии древесины и в 30 раз выше, чем в воде без древесины (см. табл. 1). Это объясняется высокой реакционной способностью древесины в реакции ее окисления персульфатом. С повышением температуры разность в скоростях разложения персульфата аммония в аммиачной среде и в водной среде в присутствии древесины увеличивается (см. табл. 1). На рис. 2 приведена зависимость логарифма константы скорости разложения персульфата аммония в присутствии древесины от pH среды (20 °С).

С целью выяснения особенностей окисления древесины персульфатом аммония, был изучен функциональный состав продуктов оксиаммонолиза в аммиачной и водной средах [8] (табл. 2). Как видно из данных табл. 2, при окислении древесины в аммиачном растворе персульфата аммония, в продуктах реакции значительно возрастает содержание COOH групп и уменьшается содержание метоксильных групп (5,85% OCH₃ групп в исходной древесине). Причем

в аммиачной среде окисление древесины протекает в большей степени. Эти данные позволяют полагать, что окисление древесины персульфатом аммония в щелочной среде (25%-й аммиак, pH 10–14) в значительной степени происходит за счет фенольных гидроксильных групп в лигнине. Для доказательства этого, нами была исследована кинетика взаимодействия персульфата аммония в аммиачной среде с древесиной, метилированной диметилсульфатом. При этом метилируются практически все гидроксильные группы. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, скорость распада персульфата аммония в присутствии древесины, метилированной диметилсульфатом близка к скорости разложения персульфата в аммиачной среде в древесине. Кроме того, как видно из зависимости, приведенной на рис. 2, скорость разложения персульфата аммония в присутствии древесины увеличивается с ростом pH среды. Таким образом, можно полагать, что индуцированный распад персульфата аммония, с окислением древесины в значительной степени протекает с участием кислых гидроксильных групп лигнина и гемицеллюлоз.

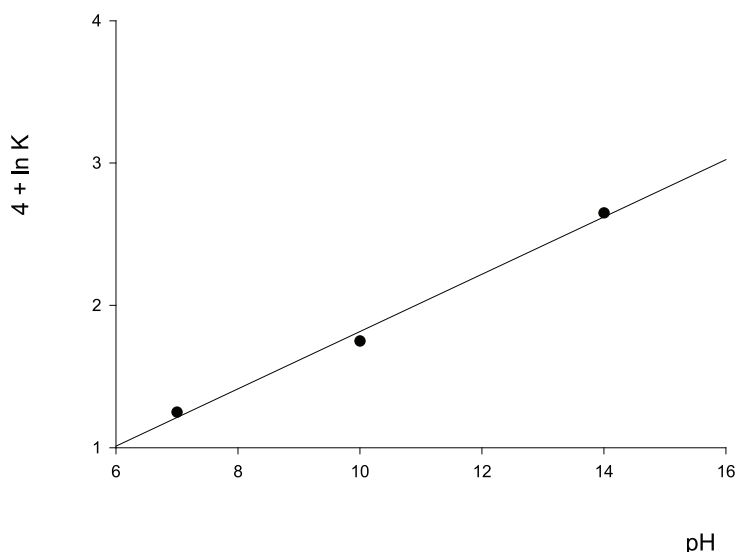


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости разложения персульфата аммония в аммиачной среде в присутствии древесины ($4 + \ln K$) от pH среды при 20 °С

Таблица 2

Функциональный состав продуктов окисления древесины персульфатом аммония (24 ч, 20 °С) и константы скорости распада персульфата аммония

Образец древесины	Содержание функциональных групп, %				K · 10 ⁴ , мин ⁻¹
	COOH	OCH ₃	C = O хинонные	N	
Исходная*	1,15	4,99	2,39	0,86	3,5
Исходная**	2,48	4,24	4,67	4,51	14
Метилированная диметилсульфатом**	2,19	12,6	3,43	3,87	13

Примечание. * – в водной среде, ** – в аммиачной среде.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали воздушно-сухие опилки древесины осины (фракция 0,4–0,75 мм), аммиак (25%-й раствор) и персульфат аммония марки х.ч. Предварительную механохимическую активацию древесины проводили на лабораторной шаровой мельнице (3000 об./мин) при 25 °С в течение 30 мин.

Взаимодействие персульфата аммония с навеской древесины массой 1,0 г осуществляли в водной (рН 7) или в аммиачной среде (рН 10 и 14) при 20–80 °С в колбе с обратным холодильником. Гидромодуль – 20 при начальной концентрации персульфата аммония 0,1 моль/л, концентрацию персульфата в фильтратах после реакции определяли перманганатометрическим титрованием по [9]. Содержание связанного при окислении древесины азота определяли методом Кьельдаля [10]. Содержание карбоксильных групп в препаратах окисленной древесины определяли методом кондуктометрического титрования по методике, описанной в работе [11].

Содержание метоксильных групп в окисленных образцах древесины рассчитывали по содержанию метанола в фильтратах после окисления, количество которого определяли методом ГЖХ по [12]. Метилирование древесины диметилсульфатом

(трехкратное) проводили по методике описанной в работе [13].

Список литературы

1. Баскина А.Б., Корнева Г.М., Кармилова Л.В. Взаимодействие персульфата аммония с целлюлозой. – М., 1977. – 11 с. – Деп. в ВИНИТИ № 3804-77.
2. Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53, № 12. – С. 2069–2072.
3. Sohs W.E. // Forest Products Journal. – 1977. – Vol. 27, № 1. – P. 17–25.
4. Клуге З.Э., Золднерс Ю.А. // Химия древесины. – 1984. – № 6. – С. 91–94.
5. Першина Л.А., Ефанов М.В., Забелина А.В., Клепиков А.Г. // Химия растительного сырья. – 2000. – № 4. – С. 65–71.
6. Ефанов М.В., Клепиков А.Г. // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, № 2. – С. 340–342.
7. Ефанов М.В., Першина Л.А., Забелина А.В., Клепиков А.Г. // Малоотходные технологии переработки древесины: тезисы докладов Международной научно-технической конференции. – М.: НТС ЦБП, 2000. – С. 54.
8. Ефанов М.В., Першина Л.А., Клепиков А.Г. // Химия растительного сырья. – 2000. – № 4. – С. 73–80.
9. Берлин А.А., Кисленко В.Н. Окисление органических соединений персульфатом. – Львов: Изд-во ЛГУ, 1991. – 128 с.
10. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 211 с.
11. Можейко Л.Н., Сергеева В.Н. и др. // Химия древесины. – 1969. – Вып. 3. – С. 139–141.
12. Болотин Д.Б., Черных А.Г. // Химия древесины. – 1982. – № 5. – С. 110–112.
13. Соколова Л.А., Семакова А.А. // Химия древесины. – 1968. – Вып. 1. – С. 65–70.
14. Берлин А.А., Кисленко В.Н. // Кинетика и катализ. – 1986. – № 1. – С. 43–46.