УДК 634.0.816

М.В. ЕФАНОВ

Алтайский государственный университет, г.Барнаул

РАЗРАБОТКА НОВОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Изучен процесс окислительной делигнификации древесины сосны пероксидом водорода в среде аммиака. Разработан способ получения целлюлозы и азотсодержащих органических удобрений. Исследовано взаимодействие древесины с пероксидом водорода в водно-аммиачной среде в твердой фазе. Разработан способ получения азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов механохимическим методом.

The process oxidizing delignification of wood of a pine of hydrogen peroxide in environment of ammonia is investigated. The way of reception of cellulose and nitrogen contains of organic fertilizers is developed. The interaction of wood with of hydrogen peroxide nitrogen contains lignohydrocarbon of materials by a mechanochemical method is developed.

Комплексное использование растительного сырья – одна из актуальных задач современности с экологической точки зрения. Определенный интерес в прикладном плане представляют азотсодержащие производные лигнина, которые рекомендованы для применения в качестве азотных органоминеральных удобрений и сорбентов.

Основной метод их получения – окислительный аммонолиз, заключающийся в обработке лигнинсодержащего сырья кислородом в аммиачной среде при 120-250 °С в автоклавах под давлением 5-50 атм [2]. Эти способы имеют существенные технологические недостатки: сложность и длительность процесса, низкий выход продуктов при довольно значительных расходах окислителя и аммиака.

Окислительный аммонолиз как способ делигнификации древесины хорошо известен. В этом процессе, который проходит в жестких условиях, происходит разрыв связей между лигнином и углеводами. По ходу процесса лигнин подвергается в значительной степени химическим превращениям, прежде всего, окислению.

Пероксидная делигнификация древесины в щелочной среде является эффективным и экологически чистым методом получения целлюлозы и довольно перспективна в экономическом и технологическом плане. Пероксид водорода как варочный реагент имеет определенные преимущества перед кислородсодержащими газами: он находится в одной фазе с реакционной средой и свободно диффундирует внутрь древесных волокон. Поэтому процесс не требует повышенных давления и температуры.

Введение аммиака в качестве щелочного варочного реагента может способствовать комплексному использованию растительного сырья с образованием в качестве вторичных продуктов азотсодержащих щелоков, которые можно легко утилизировать в виде органических удобрений и сорбентов.

Предлагаемый способ получения азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов путем окисления древесных опилок аммиачным раствором персульфата аммония при 20 ^{o}С механохимическим методом позволяет получать органические удобрения, содержащие до 13 % органически связанного азота и около 20-40 % его легкогидролизуемых форм [1, 3]. Практическое применение данного способа

сдерживается высокой стоимостью персульфата аммония и значительным расходом последнего.

Работ по систематическому изучению оксиаммонолиза растительного сырья с применением в качестве пероксисоединения-окислителя пероксида водорода в среде аммиака и технологических разработок в литературе не обнаружено. В связи с этим были проведены исследования процесса окисления древесины пероксидом водорода в среде аммиака суспензионным и механохимическим методами с целью разработки способа ее комплексной химической переработки с получением целлюлозы и азотсодержащих органических удобрений.

Задачи исследования формулировались следующим образом:

- изучение влияния параметров процесса на выход и состав древесного остатка и азотсодержащих производных;
- изучение свойств щелоков и азотсодержащих органических удобрений на основе растительного сырья.

Для исследования состава древесного остатка и функционального состава азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов использованы классические методы анализа древесины, методы функционального химического анализа, кондуктометрический и газохроматографический методы.

Изучено влияние продолжительности делигнификации древесины сосны пероксидом водорода в водно-аммиачной среде на выход и состав твердого остатка (табл.1). Как показали эксперименты, увеличение продолжительности делигнификации древесины 3-процентным раствором пероксида водорода в среде 10-процентного аммиака при 90 °С сопровождается снижением выхода твердого остатка и массовой доли лигнина в целлюлозе. Степень превращения лигнина растет до 89 %, т.е. делигнификация протекает достаточно глубоко.

Таблица 1

Влияние продолжительности делигнификации древесины сосны на выход и состав твердого остатка

Время, ч	Выход твердого остатка, %	Содержание лигнина по Комарову, %	Степень превращения лигнина, %
0,5	81,5	17,2	34
1	74,5	12,5	52
1,5	71,3	10,3	61
2	69,5	8,4	68
2,5	67,3	6,3	76
3	64,5	4,2	84
4	60,7	2,9	89

Нами было использовано лигноуглеводное растительное сырье (ЛУМ) различного состава: древесина березы, осины, сосны, костра льна, подсолнечная лузга и лузга гречихи. Твердофазную реакцию ЛУМ с аммиачным раствором пероксида водорода осуществляли следующим образом. Воздушно-сухие опилки сырья (фракция около 0,5 мм) обрабатывали раствором пероксида водорода (из расчета 0,3 г H_2O_2 на 1 г сырья) в 25-процентном водном аммиаке (из расчета 0,25 г NH_3 на 1 г сырья) при интенсивном механическом измельчении в течение 60 мин при 20-25 °С на вибрационной мельнице.

Окислительный аммонолиз различных лигноуглеводных материалов показал, что древесина различных пород дает несколько больший выход целлюлозы и лигнина, чем другие лигноуглеводные материалы (недревесное растительное сырье), что можно объяснить большей окислительной деструкцией лигнина и полисахаридов этих ЛУМ при их окислении в аммиачной среде механохимическим методом (табл.2). Установлено, что лигноуглеводные материалы, содержащие большее количество лигнина, подвергаются оксиаммонолизу лучше. Кроме того, наблюдается зависимость содержания связанного азота и карбоксильных групп в продуктах окислительного аммонолиза растительного сырья от его состава (табл.2).

Таблица 2

Свойства азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов

Исходный образец ЛУМ	Содержание в исходных образцах, %		Выход, %	Состав модифицированных ЛУМ, %		
	целлюлозы	лигнина		N	COOH	OCH_3
Древесина березы	45,8	19,6	96,5	1,8	3,5	5,1
Древесина осины	49,6	21,2	94,7	2,5	4,2	4,8
Древесина сосны	53,8	26,1	93,8	2,9	4,9	3,9
Подсолнечная лузга	31,9	29,3	91,5	3,6	6,3	3,1
Костра льна	36,3	31,7	89,4	4,3	7,4	2,7
Лузга гречихи	35,9	34,6	88,3	4,6	7,9	2,4

Таким образом, разработаны способ делигнификации растительного сырья пероксидом водорода в водно-аммиачной среде с получением технической целлюлозы и азотсодержащих щелоков и способ получения азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов механохимическим методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ефанов М.В.* Окислительный аммонолиз лигноуглеводных материалов / М.В.Ефанов, Л.А.Першина, А.Г.Клепиков // Химия растительного сырья. 2000. № 4.

2. *Никитин В.М.* Теоретические основы делигнификации. М.: Лесная промышленность, 1981.

3. Пат. 2185394 РФ. Способ получения азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов / Л.А.Першина, М.В.Ефанов, А.И.Галочкин, А.Г.Клепиков // Б.И. 2002. № 20.