

УДК 630*813.16

М.В. Ефанов, А.И. Галочкин

Ефанов Максим Викторович родился в 1973 г, окончил в 1995 г. Алтайский государственный университет, кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ древесных термопластов при Алтайском государственном университете. Имеет более 50 работ в области химии и химической технологии растительного сырья.



НИТРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Изучен функциональный состав продуктов окисления целлюлозы и лигнина, выделенных из древесины осины, пероксидисульфатом аммония в водно-аммиачной среде механохимическим способом.

Ключевые слова: окислительное нитрование, древесина осины, органоминеральные удобрения.

В настоящее время потребность сельского хозяйства в органических удобрениях, в том числе азотсодержащих, удовлетворяется не в полной мере.

Одним из эффективных способов получения органического азотсодержащего удобрения является нитрование древесных опилок азотной кислотой с последующей нейтрализацией всей массы, полученной после реакции нитрования, аммиачной водой [2 – 4].

В данной работе мы попытались совместить этот процесс с механохимической обработкой, которая позволит сократить расход реагентов.

В качестве исходного сырья была использована древесина осины в виде воздушно-сухих опилок размером 0,50 ... 0,75 мм. На первом этапе для сопоставления проведено нитрование исходной древесины в суспензии азотной кислоты из расчета 10 ... 30 г моногидрата на 1 г древесины. Последующую аммонизацию проводили обработкой смеси без отжима 25 %-м раствором аммиака с последующей сушкой.

В полученном продукте определяли содержание нитрата аммония по ГОСТ 18826–73, затем промывали его до отрицательной реакции на ион аммония и после гидролиза концентрированной серной кислотой определяли содержание нитроэфирных групп по количеству нитратов, перешедших в гидролизат (ГОСТ 18826–73). Содержание карбоксильных групп определяли методом кондуктометрического титрования, метоксильных групп – методом ГЖХ по методикам, приведенным в [1]. Данные представлены в табл. 1.

По результатам табл. 1 видно, что с увеличением количества азотной кислоты повышается содержание нитроэфирных групп и нитрата аммония.

Реакции нитрования сопровождаются окислением и деметоксилированием древесины.

В опытах по нитрованию древесины механохимическим способом в вибромельнице варьировалось количество азотной кислоты из расчета 0,25 ... 2,00 г моногидрата на 1 г древесины. Последующая аммонизация проведена обработкой смеси без отжима 25 %-м раствором аммиака.

Из данных по составу аммонизированной композиции, приведенных в табл. 2, видно, что полу-

ченные продукты по своим показателям сопоставимы с продуктами предыдущей серии, хотя расход реагента значительно меньше.

В ИК-спектрах полученных продуктов обнаружены характеристические полосы в областях 1630 см^{-1} (поглощение нитроэфирных групп) и 1720 см^{-1} (поглощение карбоксильных групп), что подтверждает данные химического анализа.

Таблица 1

Состав аммонизированной нитродревесины, полученной в суспензии (продолжительность реакции 60 мин)

Количество HNO_3 , г/г древесины	Содержание, %			
	NH_4NO_3	COOH	ONO_2	OCH_3
0,25	10,3		1,4	
0,50	11,2		2,0	
1,00	13,1		2,7	
1,50	16,4		2,8	
2,00	17,1		2,9	

Таблица 2

Влияние количества азотной кислоты на состав продуктов нитрования древесины осины механохимическим способом (продолжительность измельчения 20 мин)

10	12,1	3,2	2,3	3,0
20	20,3	4,4	2,8	2,0
30	27,2	5,7	4,0	1,0

На третьем этапе работы исследовали влияние продолжительности измельчения в вибромельнице в интервале 5 ... 30 мин при расходе кислоты 2,0 г моногидрата на 1 г древесины. Нитрование проводили 60 %-м раствором азотной кислоты при комнатной температуре. Последующую аммонизацию проводили как и в предыдущих опытах. Данные приведены в табл. 3.

Смеси после аммонизации содержат сравнимые количества нитрата аммония и нитроэфирных групп, как и продукты, полученные в суспензии.

Таким образом, установлено, что механохимическое воздействие активирует древесину в процессе нитрования.

Таблица 3

Продолжительность, мин	Содержание, %	
	NH_4NO_3	ONO_2
5	10,1	1,1
10	12,3	1,6
15	15,2	2,2
20	17,1	2,9
30	18,2	2,5

На рисунках *a – z* приведены зависимости содержания метоксильных и карбоксильных групп в составе древесины от расхода азотной кислоты (в граммах моногидрата HNO_3 на 1 г древесины) и продолжительности нитрования.

Как видно из рисунков *a – z*, кривые изменения содержания функциональных групп (метоксильных и карбоксильных) имеют обратную направленность, что может свидетельствовать о взаимосвязанности процессов.

Полученные аммонизированные продукты нитрования древесины были испытаны в качестве стимулятора роста. В табл. 4 приведены данные о влиянии исследуемых продуктов, содержащих 18 % азота нитрата аммония и 3,5 % легкоусвояемого азота нитроэфирных групп, на рост растений пшеницы.

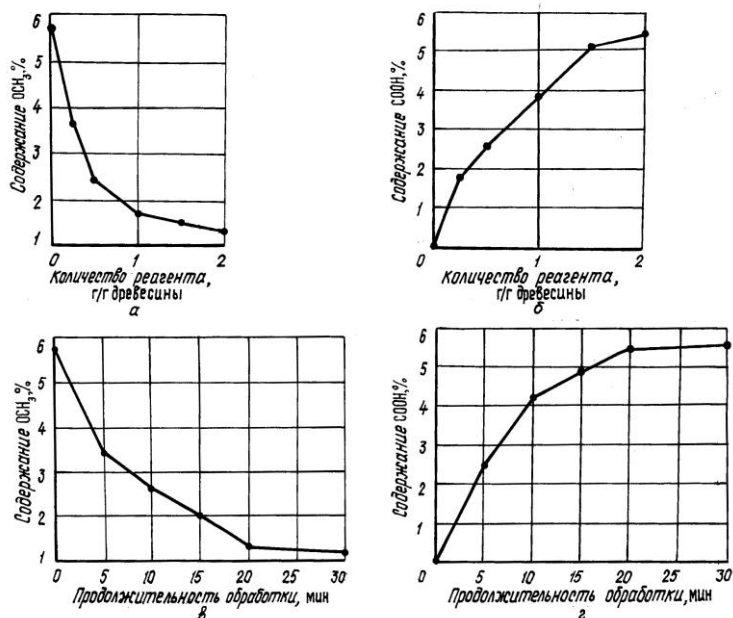
Таблица 4

Влияние азотсодержащих продуктов на основе древесины на вегетационные показатели пшеницы (через 15 дней вегетации)

Вариант	Доза азота, мг/100 г почвы	Длина растений, см	Прирост длины, %	
			к контролю	к фону
Контроль	–	30	–	–
Нитрат аммония (фон)	70	32	7	–
АНД*	70	35	17	9

* Образец аммонизированной нитродревесины из табл. 3 (пятая строка).

Изменение содержания метоксильных (*a, в*) и карбоксильных (*б, z*) групп в зависимости от количества азотной кислоты (*a, б*) и продолжительности механохимической обработки (*в, z*)



Как видно из данных табл. 4 аммонизированная нитродревесина при внесении в почву под пшеницу стимулирует ее рост на 17 % по отношению к контролю и на 9 % по отношению к фону (нитрат аммония).

Выводы

1. Проведение нитрования древесины механохимическим способом позволяет интенсифицировать процесс и сократить расход азотной кислоты в 2–4 раз.
2. Полученные продукты содержат до 31 % азота в различных формах (аммонийная, нитратная, нитроэфирная) и 1,8 ... 5,6 % карбоксильных групп и могут быть использованы в качестве азотсодержащих стимулирующих рост удобрений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 287 с.
2. Каплунова Т.С., Саипов З.К., Абдуазимов Х.А. О взаимодействии нитро-лигнина с аммиаком // Химия природных соединений. – 1985. – № 6. – С. 827–829.
3. Пат. 46-33928 Японии МКИ³ С 07 G 1/00. Получение нитрогуминовых кислот из древесных опилок / И.Седзо, Я. Нобуо // Открытия. Изобретения. – 1971.
4. Повышение экологической безопасности технологии нитрования лигнина / А.Ф. Гоготов, Ю.В. Панасенков, И.Л. Панчуков и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – Т. 4, № 4-5. – С. 245–257.

Алтайский государственный университет

Поступила 5.09.01

M.V. Efanov, A.I. Galochkin

Nitration of Aspen Wood under Mechanochemical Treatment

Functional composition of cellulose and lignin oxidation products isolated from aspen wood by ammonium persulfate in water-ammonium medium by mechanochemical method is studied.
