

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Вадим Владимирович Коньшин, д.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Россия, Алтайский край, 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, e-mail: vadandral@mail.ru

Андрей Валентинович Протопопов, к.х.н., ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Россия, Алтайский край, 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46

Данил Дементьевич Ефрюшин, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Россия, Алтайский край, 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46

Аннотация. Представлены результаты исследования физико-химических превращений биомассы растительного сырья под воздействием перегретого водяного пара, а также при ацилировании аминокислотами в среде трифтороуксусной кислоты. Показаны пути применения полученных продуктов в качестве плитных материалов и ионно-селективных адсорбентов.

Ключевые слова. Взрывной автогидролиз, растительное сырье, плитные материалы, ацилирование, лигнин, адсорбенты.

CHEMICAL PROCESSING OF BIOMASS OF VEGETATIVE RAW MATERIALS

Vadim V. Kon'shin, DSc in Chemistry, Associated professor, Polzunov Altai State Technical University, Russia, Altai Region, 656038, Barnaul, Lenin av, 46, e-mail: vadandral@mail.ru

Andrey V. Protopopov, PhD in Chemistry, Associated Professor, Polzunov Altai State Technical University, Russia, Altai Region, 656038, Barnaul, Lenin av, 46

Danil D. Efryushin, Polzunov Altai State Technical University, Russia, Altai Region, 656038, Barnaul, Lenin av, 46

Abstract. The results of a study of the physico-chemical transformations of the biomass of plant raw materials under the influence of superheated water vapor and also in the acylation of amino acids in trifluoroacetic acid are presented. The ways of using the obtained products as plate materials and ion-selective adsorbents are shown.

Keywords. Explosive auto-hydrolysis, vegetable raw materials, plate materials, acylation, lignin, adsorbents.

В России ежегодно скапливаются миллионы тонн отходов материалов растительного происхождения: зерновых культур (солома, лузга овса, гречихи, подсолнечника и др.), продуктов деревообработки (коры, опилок, щепы, древесной зелени), побочных продуктов целлюлозно-бумажного производства (лигнин и др.). Основными методами утилизации побочных продуктов переработки биомассы растительного происхождения является сжигание, вывоз на свалки или запахивание. Наряду с этим, растительная биомасса (и её побочные продукты) является ценнейшим сырьем для получения практически значимых разнообразных веществ материалов.

Одним из перспективных способов, позволяющий вовлечь в производство отходы растительного происхождения является метод взрывного автогидролиза (ВАГ). Ранее проведенные учеными АлтГТУ исследования показали, что на основе обработанных по методу ВАГ древесных опилок, щепы, коры, соломы, могут быть получены материалы строительного назначения - ДВП, ДСП, МДФ и др.

Нами на основе оболочек овса, лузги подсолнечника и гречихи, зелени сосны обыкновенной, торфа были получены плитные материалы, не уступающие по своим свойствам традиционным плитным материалам.

Обработку отходов растительного происхождения проводили в аппарате ВАГ перегретым паром при давлении 1,42 – 2,03 МПа в течение 5-30 минут. Полученную массу высушивали на воздухе, и подвергали горячему прессованию в течении 5 минут при температуре 120 - 140 °С. Физико-механических показатели плитных материалов (водопоглощение и разбухание по толщине за 24 часа, предел прочности при статистическом изгибе) определялись в соответствии с ГОСТ 10634-88 и ГОСТ 10635-88.

Полученные материалы по основным характеристикам не уступают традиционным плитным материалам, в которых добавлены синтетические связующие типа фенолформальдегидных смол и др. При этом установлено, что роль связующего выполняет модифицированная масса растительного происхождения, в которой во время парового взрыва происходит частичное разрушение углеводной компоненты с образованием редуцирующих веществ (РВ). РВ, как показали результаты химического анализа, взаимодействуя с фенилпропановыми звеньями лигнина, образуют соединения (так называемый «лигноспирт»), выполняющие роль связующего.

Поскольку обработанная по методу ВАГ масса обладает свойствами смолы, были проведены попытки её добавления к исходным опилкам в качестве связующего. Эксперименты показали, что при добавлении не более 50 % «взорванной» массы могут быть получены плитные материалы удовлетворительного качества.

При этом, как показали проведенные исследования, плитные материалы обладают хорошими теплоизоляционными свойствами при увлажнении образца до 10 %.

Полученные по методу ВАГ материалы могут быть использованы при производстве композиционных материалов типа ДСП и ДВП различных марок и могут быть использованы при внутренней и внешней отделке помещений, при производстве напольных покрытий, изготовлении столов и т.д.

Одним из крупнотоннажных и трудноутилизуемых отходов переработки биомассы растительного сырья является лигнин. Нами проведено ацилирование технических лигнинов алифатическими (ϵ -аминокапроновой) и ароматическими аминокислотами (n -, o - и m -аминобензойная) в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты.

Химический анализ продуктов реакции показывает, что с увеличением температуры (от 25 до 55 °С) и времени синтеза (от 1 до 6 часов) возрастает количество связанных ОН-групп в лигнине для продуктов взаимодействия с ϵ -аминокапроновой, o - и m -аминобензойными кислотами. При ацилировании лигнинов n -аминобензойной кислотой, увеличение температуры синтеза приводит к снижению степени замещения. На основании данных по содержанию количества вступивших в реакцию ОН-групп лигнина (до 11,9 % от массы исходного материала), можно предположить, о практически полном взаимодействии с ацилирующими агентами как алифатических, так и фенольных гидроксидов.

Строение продуктов реакции лигнинов с аминокислотами подтверждено данными химического анализа, ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии.

Ацилированные производные лигнина проявляют сорбционную активность по отношению к ионам поливалентных металлов: Cu^{2+} , Pb^{2+} и Th^{4+} . Значения предельной адсорбции насыщения и энергия адсорбции, рассчитанные по уравнению Дубинина-Радушкевича, показывают, что продукты ацилирования лигнина значительно превосходят исходный лигнин (превышение по предельной адсорбции по Cu^{2+} в 2-67 раз; по Pb^{2+} в 2-376

раз; по Th^{4+} в 2-42 раза). Следует отметить, что рассчитанные значения энергии адсорбции в ряду увеличения радиуса ионов хорошо согласуются с рядами Гофмейстера.

Таким образом, ацилированные карбоновыми кислотами технические лигнины могут быть использованы в качестве эффективных адсорбентов ионов поливалентных металлов.

Список литературы

1. Коньшин В.В. Изготовление композиционных плитных материалов из оболочек овса/ В.В. Коньшин, А.Н. Афаньков, О.С. Беушева, М.В. Вододохова // Международный научно-исследовательский журнал. - 2014. - № 12. - с. 23-25.

2. Efryushin, D. D.; Konshin, V. V.; Evseyeva, T. P.; Shabalina, A. S.; Poteshkina, O. O. In Researches of Methylene Blue Adsorption with Chemically Modified Technical Lignins Products, Proceedings of XVI All-Russian Research and Training Conference for Students and Young Scientists with International Participation "Chemistry and Chemical Technology in XXI Century", Publishing office of Tomsk Polytechnic University: Tomsk, 2015, pp. 273–274 (In Russian).

3. Protopopov, A. V.; Klevtsova, M. V.; Bobrovskaya, S. A.; Voroshilova, A. V. Modification of Lignin by Aromatic Amino Acids. In Biotechnology and Society in XXI Century: Collection of Articles, Publishing office of Altai University: Barnaul, 2015; pp. 258–262 (In Russian).