

УДК 662.73

## КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ТОРФА МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ<sup>1</sup>

© 2019 г. М. В. Ефанов<sup>1,\*</sup>, И. В. Ананьина<sup>1</sup>, В. В. Коньшин<sup>1</sup>, М. П. Сартаков<sup>1</sup>, В. А. Чумак<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ООО «МИП «Югра-Биотехнологии», 628011 Ханты-Мансийск, Россия

\*e-mail: efanov\_1973@mail.ru

Поступила в редакцию 17.07.2018 г.

После доработки 24.09.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Изучено влияние продолжительности синтеза, количества щелочи и количества алкилирующего реагента при карбоксиметилировании торфа монохлорацетатом натрия в присутствии гидроксида натрия в условиях механохимической обработки на содержание связанных карбоксиметильных групп и растворимость полученных продуктов в водно-щелочных растворах.

Ключевые слова: торф, карбоксиметилирование, механохимический метод, поверхностно-активные материалы, стимуляторы роста растений

DOI: 10.1134/S0023117719020051

Торф — уникальный природный композит, источник гуминовых веществ и сырье для промышленности и сельского хозяйства [1]. Комплексное использование торфа — это одна из актуальных задач торфяной промышленности. Одной из которых является глубокая химическая переработка всей биомассы торфа с целью получения различных гуминовых препаратов. Гуминовые кислоты и продукты их химической модификации используются в различных областях промышленности, а также в сельском хозяйстве в качестве стимуляторов роста и удобрений [1].

Процесс карбоксиметилирования целлюлозы и древесины — это перспективное производство поверхностно-активных веществ для применения в качестве регуляторов реологических свойств суспензий и стимуляторов роста растений [2, 13]. Карбоксиметилированию непосредственно древесины посвящено значительное количество публикаций [2–7]. Проведены работы, направленные на получение карбоксиметилированной целлюлозы непосредственно из древесины [2]. При этом сокращается число стадий получения, а, следовательно, стоимость карбоксиметилцеллюлозы. Процесс карбоксиметилирования рассматривается как метод утилизации отходов сельскохозяйственной переработки (жома сахарного тростника, рисовой соломы, джута, отходов хлопка, деревообработки и т.д.). Таким образом, продукты карбоксиметилирования находят широкое

применение в промышленности, а сам процесс карбоксиметилирования интенсивно изучается [5].

В работе [3] впервые проведено исследование процесса взаимодействия лигноуглеводных материалов с монохлоруксусной кислотой в среде пропанола-2. Изучена реакция О-алкилирования древесины различных пород в среде пропанола-2 в присутствии NaOH при 50°C в течение 3 ч. Показано, что все изученные лигноуглеводные материалы различного состава вступают в реакцию с монохлоруксусной кислотой в среде пропанола-2 с образованием частично растворимых (42–64%) в воде продуктов, содержащих до 12.0% карбоксиметильных групп [3]. В работе [6] изучено влияние предварительной щелочной обработки древесины березы на процесс ее карбоксиметилирования в среде пропанола-2. Показано, что содержание карбоксиметильных групп зависит от продолжительности и температуры предварительной щелочной обработки древесины.

Торф и древесина имеют общее сходство в химическом составе и одну биологическую природу. Торф в отличие от древесины содержит кроме целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз еще и гуминовые вещества, которые легко реагируют со щелочами и содержат значительное количество кислых ОН-групп, наиболее реакционноспособных в щелочной среде. В работах [8, 9] изучено карбоксиметилирование торфа под действием монохлоруксусной кислоты в среде пропанола-2 в присутствии гидроксида натрия. Впервые получены водорастворимые карбоксиметилирован-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства ХМАО-Югры (проект № 18-43-860001\_p\_a).

**Таблица 1.** Химический состав исходного торфа\*

| Компонент                                   | Содержание, % на <i>daf</i> |
|---------------------------------------------|-----------------------------|
| Зольность ( $A^d$ )                         | 9.70                        |
| Выход битумов                               | 16.63                       |
| Лигнин                                      | 21.50                       |
| Гуминовые кислоты                           | 32.89                       |
| Целлюлоза                                   | 9.38                        |
| Гемицеллюлозы + фульвокислоты (по разности) | 9.92                        |

\*Влага ( $W^a$ ) исходного торфа 8.0%.

ные производные торфа. Технология карбоксиметилирования торфа в среде органических растворителей имеет существенные недостатки: использование токсичных органических растворителей, образование отходов.

Цель данной работы — изучение процесса карбоксиметилирования торфа монохлорацетатом натрия в присутствии гидроксида натрия для получения по высокоэффективной безотходной технологии водорастворимых поверхностно-активных полимерных материалов и стимуляторов роста растений.

Химический анализ исходного низинного торфа проводили по методикам, описанным в [10]. Степень разложения торфа, определяемая по ГОСТ 10650-2013, составила 30%. Битумы определяли экстракцией спиртотолуольной смесью по ГОСТ 28823-90, влагу — гравиметрически после высушивания в сушильном шкафу при  $100 \pm 5^\circ\text{C}$ , зольность — сожжением в муфеле при  $600^\circ\text{C}$ , лигнин — сернокислотным методом по Комарову, гуминовые кислоты — экстракцией щелочным раствором пиррофосфата натрия; сумму полисахаридов и фульвокислот рассчитывали по разности (табл. 1). Гидроксильные группы определяли методом ацетилирования по Верлею [11]. Содержание общих ОН-групп в исходном торфе составило 13.6%.

Процесс карбоксиметилирования торфа осуществляли следующим образом. Навеску воздушно-сухого низинного торфа массой 10.0 г (фракция 0.25–0.5 мм) смешивали с твердыми NaOH и Na-MXUK при мольном соотношении ОН:NaOH:Na-MXUK равном 1:(0.5–2.5):(0.5–2.5) в реакторе мельницы VML-2 с термостатированием мельницы и подвергали интенсивному механическому измельчению в течение 10–60 мин без добавления воды при температуре карбоксиметилирования  $25^\circ\text{C}$ . По окончании реакции полученный продукт промывали этанолом, подкисленным уксусной кислотой до pH 5, затем — до нейтральной реакции и до отрицательной реакции на хлорид-ионы с нитратом серебра и сушили в сушильном шкафу до постоянной массы. Карбоксиметилированные производные торфа анализировали на содержание карбоксиметильных групп (КМГ), растворимость в 2%-ном водно-щелочном растворе ( $P$ , %) при  $20^\circ\text{C}$  в течение 1 ч согласно ТУ для КМЦ [12].

Изучено влияние щелочной механохимической обработки торфа при  $25^\circ\text{C}$  на свойства продуктов его карбоксиметилирования (табл. 2).

Установлено, что увеличение продолжительности механохимического карбоксиметилирования торфа от 10 до 50 мин приводит к закономерному увеличению содержания карбоксиметильных групп и растворимости полученных карбоксиметилированных производных торфа (табл. 2). Продукт карбоксиметилирования с максимальной растворимостью в водно-щелочном растворе в 76% и содержанием карбоксиметильных групп в 21.4% получен после механохимической обработки торфа монохлорацетатом натрия в присутствии щелочи в течение 50 мин (табл. 2). Дальнейшее увеличение продолжительности механохимического синтеза до 60 мин не приводит к существенному увеличению степени карбоксиметилирования и растворимости полученного продукта в водно-щелочном растворе.

**Таблица 2.** Влияние продолжительности ( $\tau$ , мин) механохимического карбоксиметилирования торфа в присутствии гидроксида натрия на свойства полученных продуктов\*

| Образец       | $\tau$ , мин | Содержание карбоксиметильных групп, % на <i>daf</i> | Растворимость в 2%-ном водном растворе NaOH, % |
|---------------|--------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Исходный торф | —            | —                                                   | 5                                              |
| 1             | 10           | 17.9                                                | 42                                             |
| 2             | 20           | 20.5                                                | 69                                             |
| 3             | 30           | 20.7                                                | 71                                             |
| 4             | 40           | 21.1                                                | 71                                             |
| 5             | 50           | 21.4                                                | 76                                             |
| 6             | 60           | 21.6                                                | 78                                             |

\*Масса торфа 10.0 г, мольное соотношение ОН (торфа):NaOH:MXANa — 1:1:1, температура карбоксиметилирования  $25^\circ\text{C}$ .

**Таблица 3.** Влияние количества гидроксида натрия (моль) в процессе механохимического карбоксиметилирования торфа на свойства его карбоксиметилированных производных\*

| Образец | Мольное соотношение<br>ОН:NaOH:MXANa | Содержание карбоксиметильных<br>групп, % на <i>daf</i> | Растворимость в 2%-ном<br>водном растворе NaOH, % |
|---------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 7       | 1:0.5:1                              | 24.6                                                   | 34                                                |
| 3       | 1:1:1                                | 20.7                                                   | 71                                                |
| 8       | 1:1.5:1                              | 25.0                                                   | 78                                                |
| 9       | 1:2:1                                | 25.0                                                   | 28                                                |
| 10      | 1:2.5:1                              | 25.1                                                   | 27                                                |

\*Масса торфа 10.0 г, продолжительность карбоксиметилирования 30 мин, температура карбоксиметилирования 25°C.

**Таблица 4.** Влияние количества монохлорацетата натрия (моль) в процессе механохимического карбоксиметилирования торфа на свойства его карбоксиметилированных производных\*

| Образец | Мольное соотношение<br>ОН:NaOH:MXANa | Содержание карбоксиметильных<br>групп, % на <i>daf</i> | Растворимость в 2%-ном<br>водном растворе NaOH, % |
|---------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 3       | 1:1:1                                | 20.7                                                   | 71                                                |
| 11      | 1:1:0.5                              | 21.7                                                   | 55                                                |
| 12      | 1:1:1.5                              | 25.2                                                   | 71                                                |
| 13      | 1:1:2                                | 25.3                                                   | 76                                                |
| 14      | 1:1:2.5                              | 25.4                                                   | 84                                                |

\*Масса торфа 10.0 г, продолжительность карбоксиметилирования 30 мин, температура карбоксиметилирования 25°C.

Исследовано влияние мольного соотношения реагентов ОН (торфа):NaOH:MXANa на свойства продуктов карбоксиметилирования торфа (табл. 3). Содержание карбоксиметильных групп при увеличении количества щелочи от 0.5 до 2.5 моль на 1 моль ОН-групп торфа увеличивается от 24.6 до 25.1% (табл. 3).

Растворимость при увеличении количества гидроксида натрия носит экстремальный характер вследствие протекания двух параллельных процессов карбоксиметилирования и механохимической деструкции органического вещества торфа в присутствии щелочи, так же и уменьшение растворимости при повышенном количестве щелочи в реакционной смеси, начиная с мольного соотношения 1:2:1 может быть обусловлено значительным вкладом побочной реакции деструкции монохлорацетата натрия (табл. 3). При увеличении количества монохлорацетата натрия от 1 до 2.5 моль на 1 моль ОН-групп торфа происходит закономерное увеличение содержания связанных карбоксиметильных групп в полученных продуктах и их растворимости в водном растворе щелочи (табл. 4).

Следовательно, изменяя условия механохимического карбоксиметилирования торфа в присутствии гидроксида натрия, можно синтезировать продукты с заданными свойствами, т.е. осуществлять направленный синтез его карбоксиметильных эфиров.

Изучены ИК-спектры исходного торфа и продукта его карбоксиметилирования при мольном соотношении реагентов 1:1:1. Установлено, что ИК-спектры продуктов О-алкилирования отличаются от ИК-спектра исходного торфа во всем интервале исследуемых частот 4000–600 см<sup>-1</sup>. В ИК-спектре продукта сохраняется полоса поглощения в области 3400 см<sup>-1</sup>, ответственная за колебания ОН-групп с ослабленными водородными связями, что свидетельствует об их неполном замещении.

Продукт карбоксиметилирования содержит в своем составе –CH<sub>2</sub>COOH-группу, связанную простой эфирной связью. Валентным колебаниям карбоксила карбоксиметильной группы в ИК-спектре соответствуют полосы поглощения при 1732 см<sup>-1</sup>. Полоса в области около 680 см<sup>-1</sup> относится к деформационным колебаниям связи CH<sub>2</sub>-групп в карбоксиметильной группе.

Таким образом, ИК-спектральные данные подтверждают протекание реакции О-алкилирования с частичным замещением ОН-групп торфа с введением в его состав карбоксиметильных групп.

Для изучения возможности использования продуктов карбоксиметилирования торфа в сельском хозяйстве проведены их полевые агрохимические исследования в качестве стимулятора роста. В качестве препарата для полевых агрохимических исследований использовали образец

**Таблица 5.** Химический состав карбоксиметилированного стимулятора роста из торфа

| Образец | Содержание карбоксиметильных групп, % на <i>daf</i> | Содержание, % на <i>daf</i>             |                                      |                                 | Растворимость в воде, % |
|---------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
|         |                                                     | карбоксиметилированных гуминовых кислот | карбоксиметилированных полисахаридов | карбоксиметилированного лигнина |                         |
| 13      | 25.3                                                | 32.5                                    | 28.8                                 | 20.8                            | 76                      |

**Таблица 6.** Влияние концентрации стимулятора роста из торфа на урожайность различных сортов картофеля (т/га)

| Вариант                                                          | Сорт картофеля |         |          |            |
|------------------------------------------------------------------|----------------|---------|----------|------------|
|                                                                  | “Невский”      | “Браво” | “Горняк” | “Чудесник” |
| Обработка клубней водой                                          | 34.0           | 41.1    | 40.2     | 37.4       |
| Обработка клубней в 0.1%-ном водном растворе Стимулятора № 13    | 41.3           | 50.2    | 45.5     | 42.3       |
| Обработка клубней в 0.01%-ном водном растворе Стимулятора № 13   | 45.0           | 58.4    | 46.8     | 52.1       |
| Обработка клубней в 0.001%-ном водном растворе Стимулятора № 13  | 53.5           | 49.2    | 47.3     | 46.8       |
| Обработка клубней в 0.0001%-ном водном растворе Стимулятора № 13 | 44.3           | 44.2    | 45.4     | 40.2       |
| НСР <sub>05</sub>                                                | 6.8            |         |          |            |

стимулятора роста табл. 4, образец № 13 (табл. 5). Предлагаемый карбоксиметилированный продукт на основе торфа (стимулятор роста) содержит в своем составе значительное количество гуминовых ростостимулирующих веществ (32.5%).

В качестве сельскохозяйственной культуры для полевых испытаний использованы 10 клубней картофеля следующих среднеранних сортов: “Невский”, “Браво”, “Горняк” и “Чудесник” в трех повторностях. В качестве контроля служил вариант обработки 10 клубней водой в трех повторностях. Схема полевого опыта (2017 г.):

1. Обработка клубней картофеля водой (контроль).
2. Замачивание клубней картофеля в 0.1%-ном водном растворе Стимулятора № 13.
3. Замачивание клубней картофеля 0.01%-ном водном растворе Стимулятора № 13.
4. Замачивание клубней картофеля 0.001%-ном водном растворе Стимулятора № 13.
5. Замачивание клубней картофеля 0.0001%-ном водном растворе Стимулятора № 13.
6. Замачивание клубней картофеля 0.2%-ном водном растворе Стимулятора № 13.

В качестве показателя эффективности применения стимулятора роста из торфа использовали урожайность клубней картофеля. Как показывают результаты полевых агрохимических исследований (табл. 6), наблюдается существенное повы-

шение урожайности при использовании стимулятора роста по сравнению контролем на 20–57%.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан способ карбоксиметилирования торфа под действием монохлорацетата натрия в присутствии NaOH механохимическим методом. Изучено влияние условий карбоксиметилирования торфа на содержание связанных карбоксиметильных групп и растворимость полученных продуктов в водно-щелочных растворах. Найдены оптимальные условия карбоксиметилирования торфа: продолжительность механохимического карбоксиметилирования 30 мин, при температуре 25°C, мольное соотношение OH:NaOH:MXANa равное 1:1:2.5.

2. Полученные продукты карбоксиметилирования торфа растворимы до 84% в водно-щелочных растворах и могут быть рекомендованы для испытаний в качестве поверхностно-активных веществ. ИК-спектроскопические исследования продуктов карбоксиметилирования торфа подтверждают данные химического анализа, и свидетельствуют о введении в состав торфа карбоксиметильных групп.

3. Показано, что продукты карбоксиметилирования торфа механохимическим методом, содержащие до 25.3% карбоксиметильных групп и 32.5% карбоксиметилированных гуминовых кислот в своем составе, обладают ростостимулиру-

щими свойствами, и повышают урожайность картофеля на 20–57% по сравнению с контролем – обработкой клубней водой (без стимулятора роста).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Наумова Г.В.* Торф в биотехнологии. Минск: Наука и техника, 1987. 158 с.
2. *Григорьева Т.А., Давыдова М.И.* // Пластические массы. 1981. № 11. С. 42.
3. *Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И.* // Химия растительного сырья. 1997. № 1. С. 26.
4. *Базарнова Н.Г., Токарева И.В., Ольхов Ю.А., Галочкин А.И., Карпова Е.В.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1998. Т. 41. № 5. С. 104.
5. *Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И.* // Рос. хим. журн. 2004. Т. 68. № 3. С. 108.
6. *Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Захарова В.В.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1998. № 5. С. 108.
7. *Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г.* Способ получения сшитого карбоксиметилированного лигноуглеводного материала. Пат. 2387668 РФ // Б.И. 2010. № 12.
8. *Ефанов М.В., Франкиевский В.Н., Попова А.А.* Способ карбоксиметилирования торфа. Пат. 2446201 РФ // Б.И. 2012. № 9.
9. *Ефанов М.В., Попова А.А.* // ХТТ. 2011. № 4. С. 60. [Solid Fuel Chemistry. 2011. V. 45. № 4. P. 270. doi 10.3103/S0361521911040045].
10. Методические указания по анализу торфа. Л.: Изд-во ВНИИТП, 1973. 87 с.
11. *Закис Г.Ф.* Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 288 с.
12. ТУ 6-55-40-90. На-КМЦ. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1990. 28 с.
13. *Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И.* // Химия раст. сырья. 2016. № 2. С. 145. doi 10.14258/jcprm.2016021296