



(51) МПК

C05C 11/00 (2006.01)*C08H 5/04* (2006.01)*C07G 1/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006126211/15, 19.07.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.07.2006

(45) Опубликовано: 10.03.2008 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2185394 C2, 20.07.2002. RU 2249604
C2, 10.04.2005. RU 2215755 C1, 10.11.2003. SU
1010066 A, 07.04.1983. CN 1272459 A,
08.11.2000. US 5720792 A, 24.02.1998.

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет, отдел
информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Ефанов Максим Викторович (RU),
Галочкин Александр Иванович (RU),
Петраков Александр Дмитриевич (RU),
Сграбилова Людмила Сергеевна (RU),
Новоженов Владимир Антонович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Алтайский государственный университет" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЛИГНОУГЛЕВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической переработки древесины и может быть использовано для получения азотсодержащих удобрений и сорбентов на основе лигноуглеводного сырья. Для осуществления способа лигносодержащее сырье в виде воздушно-сухих опилок обрабатывают водным раствором персульфата аммония при 60 °С в условиях кавитационной обработки в роторно-импульсном аппарате с частотой вращения ротора 3000 об/мин. Обработку ведут в течение 0.25±1.0 ч при содержании персульфата аммония - 0.2 ±0.8 г/г сырья и концентрации аммиака в растворе - 0.5±2.0 мас.%. В способе достигается сокращение

расхода количества аммиака, окислителя - пероксисоединения, продолжительности процесса, что позволяет удешевить технологический процесс. Получаемые по предлагаемому способу высокомолекулярные продукты содержат до 4.3% органически связанного азота. Около 17-25% связанного азота отщепляется в виде аммиака при кислотном и щелочном гидролизе, а остальное количество азота прочно связано с древесиной. Азотсодержащие продукты содержат до 6.8% карбоксильных групп и до 20.5% лигнина. Изобретение обеспечивает сокращение расхода персульфата аммония в 7.5 ÷9 раз, уменьшение концентрации аммиака до 0.5±2.0 мас.% и продолжительности процесса от 2 до 0.25±1 ч. 4 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 318 783** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C05C 11/00 (2006.01)

C08H 5/04 (2006.01)

C07G 1/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006126211/15, 19.07.2006**

(24) Effective date for property rights: **19.07.2006**

(45) Date of publication: **10.03.2008 Bull. 7**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Efanov Maksim Viktorovich (RU),
Galochkin Aleksandr Ivanovich (RU),
Petrakov Aleksandr Dmitrievich (RU),
Sgrabilova Ljudmila Sergeevna (RU),
Novozhenov Vladimir Antonovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD FOR PREPARING NITROGEN-CONTAINING ORGANIC FERTILIZER BASED ON LIGNO-CARBOHYDRATE SUBSTANCES**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to chemical processing wood. Ligno-containing raw as air-dried saw-dust is treated with ammonium persulfate aqueous solution at temperature 60°C under conditions of cavitation treatment in rotor-pulsed device at the rotor revolution rate 3000 rev/min/. Treatment is carried out for 0.25-1.0 h at the concentration of ammonium persulfate 0.2-0.8 g/g of raw and at the concentration of ammonia 0.5-2.0 wt.-%. Method provides decreasing the ammonium consumption and peroxy-compound as an oxidant, duration of the process that allows decreasing cost of the technological process.

High-molecular materials prepared by the proposed method comprise up to 4.3% of bound nitrogen. About 17-25% of bound nitrogen is released as ammonium at acid and alkaline hydrolysis, and the remained amount of nitrogen is tightly bound with wood. Nitrogen-containing materials comprise up to 6.8% of carboxyl groups and 20.5% of lignin. Invention provides decreasing consumption of ammonium persulfate by 7.5-9 times, decreasing the concentration of ammonium up to 0.5-2.0 wt.-% and declining of the process period from 2 to 0.25-1 h. Invention can be used for preparing nitrogen-containing fertilizers and sorbents based on ligno-carbohydrate raw.

EFFECT: improved preparing method.

4 tbl, 10 ex

RU 2 318 783 C1

RU 2 318 783 C1

Изобретение относится к области химической переработки древесины и может быть использовано для получения азотсодержащих удобрений и сорбентов на основе различных лигноуглеводных материалов.

Известен способ получения азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов методом окислительного аммонолиза, путем обработки исходного лигнинсодержащего сырья воздухом под давлением $1\div 9$ атм при 20°C в присутствии аммиака в условиях механохимической обработки [патент РФ № 2215755].

Основные недостатки данного способа: длительность процесса до 2 ч, повышенное давление воздуха до 9 атм и сравнительно высокий расход аммиака до 3.0 г/г сырья.

Известен способ получения азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов при действии на них пероксидом водорода в присутствии водного аммиака при 20°C в течение $0.25\div 2.0$ ч [патент РФ № 2249604]. Основными недостатками известного способа являются: длительность процесса механохимической обработки до 2 ч, высокий расход аммиака и пероксида водорода (окислителя).

Известен способ получения солей гуминовых кислот высокотемпературной обработкой лигносульфоната или гидролизного лигнина в две стадии в присутствии воздуха в качестве окислительного агента при температуре $50\text{-}210^{\circ}\text{C}$ давлении $0.5\text{-}3$ МПа при перемешивании реакционной смеси с одновременной активацией путем гидродинамического кавитационного воздействия при струйном эжектировании воздуха [патент РФ № 2205166].

К недостаткам известного способа следует отнести: использование в качестве исходного сырья лишь лигносульфонатов или гидролизного лигнина, возможность получения только солей гуминовых кислот, отсутствие в получаемом удобрении азота как основного элемента питания растений, необходимость предварительной обработки сырья пероксидом водорода (двухстадийность процесса), проведение процесса в жестких условиях (температура до 210°C и давление $0.5\text{-}3$ МПа), а также низкая плотность кавитации.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является способ получения азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов путем обработки древесных опилок аммиачным раствором персульфата аммония при 20°C и интенсивном механическом измельчении в течение $0.5\div 3.0$ ч при содержании аммиака $0.25\text{-}2.5$ г/г древесины (прототип) [патент РФ № 2185394].

Основные признаки заявляемого изобретения общие с прототипом: использование в качестве лигносодержащего сырья лигноуглеводных материалов, а в качестве окислителя аммиачного раствора персульфата аммония.

Основными недостатками прототипа являются: высокий расход пероксисоединения - окислителя ($1.5\div 7.5$ г/г сырья), а также сравнительно высокий расход аммиака (до 2.5 г/г сырья) и продолжительность процесса механохимического синтеза до 3.0 ч, которые устраняются в предлагаемом изобретении.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что лигносодержащее сырье в виде воздушно-сухих опилок обрабатывают водным раствором персульфата аммония при 60°C в условиях кавитационной обработки в роторно-импульсном аппарате с частотой вращения ротора 3000 об/мин в течение $0.25\div 1.0$ ч при содержании персульфата аммония - $0.2\div 0.8$ г/г сырья и концентрации аммиака в растворе $0.5\div 2.0$ мас. %.

Основным отличием от прототипа, обеспечивающим получение технического результата, является применение более интенсивной кавитационной обработки в водной суспензии в роторно-импульсном аппарате (частота вращения ротора 3000 об/мин), что позволяет сократить расход окислителя (персульфат аммония) в $7.5\div 9$ раз, использовать более разбавленные растворы аммиака с концентрацией до $0.5\div 2.0\%$ и уменьшить продолжительность процесса до 1.0 ч.

Таким образом, для сокращения продолжительности процесса получения удобрений,

количества аммиака и персульфата аммония в предлагаемом изобретении применяется интенсивная кавитационная обработка суспензии лигнинсодержащего сырья и реагентов в роторно-импульсном аппарате.

5 Кавитационную обработку ведут в роторно-импульсном аппарате при скорости вращения ротора 3000 об/мин [патент РФ № 2252826] в условиях механоакустического воздействия на лигноуглеводный материал при следующих параметрах кавитационного воздействия: частота колебаний от 18 до 45 кГц; интенсивность излучения от 10 до 100 Вт/см², температура реакционной среды - не выше 60°C; давление в кавитационном аппарате от 3 до 6 кг/см².

10 Кавитация приводит к возникновению высоко реакционноспособных радикальных частиц. В случае воды такими частицами являются атом водорода и гидроксильный радикал: $H_2O = H^* + OH^* + e$

15 Гидроксил-радикал является мощным окислителем, который может существовать в воде, обладая высоким окислительным потенциалом. Он способен окислять практически все органические соединения. Вместе с тем, гидроксил-радикал является типичным электрофилом и поэтому легко вступает в реакцию с лигнином, содержащим ароматические кольца.

20 Образовавшиеся в зоне разложения кавитационные пузырьки, попадая в зону повышенного давления, быстро охлопываются, при этом образуется локальное концентрированно кумулятивной энергии (продолжительность схлопывания пузырька - 10^{-8} с, мгновенные значения температуры до 3400К, энергетический заряд на поверхности пузырька напряженностью до 10^{11} В/м, а мгновенное давление $2.5 \cdot 10^4$ кг/см²). Ударные волны, образовавшиеся в точках исчезновения кавитационных пузырьков, способствуют капиллярной диффузии в клеточные стенки лигноуглеводных материалов, а также их деформации и разрушению.

Предлагаемое изобретение осуществляется следующим образом.

30 Навеску воздушно-сухих опилок древесины (фракция около 1 мм) массой 300 г обрабатывали в роторно-импульсном аппарате с частотой вращения ротора 3000 об/мин персульфатом аммония (в расчете 0.2÷0.8 г/г древесины) в среде 0.5÷2.0%-ного водного раствора аммиака в водной суспензии при температуре 60°C в течение 0.25÷1.0 ч. Далее продукт отфильтровывают через плотняный фильтр, промывают водой до отрицательной реакции на ион аммония с реактивом Несслера и высушивают на воздухе до постоянной массы. Определяют выход твердого остатка. Твердый остаток анализируют на содержание связанного азота методом Кьельдаля, содержание легкогидролизуемого азота, карбоксильных групп методом обратного кондуктометрического титрования и содержание лигнина по Комарову.

40 В зависимости от условий обработки получают высокомолекулярные продукты с выходом 82÷98%, содержащие до 4.3% органически связанного азота. Азотсодержащие продукты содержат до 6.8% карбоксильных групп и до 20.5% лигнина.

45 Пример 1. Навеску воздушно-сухих опилок древесины сосны (фракция около 1 мм) массой 300 г обрабатывают в роторно-импульсном аппарате с частотой вращения ротора 3000 об/мин персульфатом аммония (в расчете 0.2 г/г древесины) в среде 0.5%-ного водного раствора аммиака в водной суспензии при температуре 60°C в течение 0.25 ч. Далее продукт отфильтровывают через плотняный фильтр, промывают водой до отрицательной реакции на ион аммония с реактивом Несслера и высушивают на воздухе до постоянной массы. Выход азотсодержащего продукта составляет 98%. Содержание связанного азота 1.2%, а содержание COOH групп 2.9%.

50 Примеры 2-4 проведены в условиях, аналогичных примеру 1, но при различной продолжительности кавитационной обработки (табл.1). Увеличение продолжительности кавитационной обработки свыше 1.0 ч нецелесообразно, так как приводит к резкому снижению выхода твердого остатка, то есть к делигнификации. При продолжительности обработки менее 0.25 ч получают продукты с малым содержанием азота (менее 1.0%).

Примеры 5-7 проведены в условиях, аналогичных примеру 1, но при различном количестве персульфата аммония (табл.2). При количестве персульфата аммония более 0.8 г/г сырья происходит резкое снижение выхода твердого остатка, а при его содержании менее 0.2 г/г получают продукты с малым содержанием азота (менее 1.0%).

5 Примеры 8-10 проведены в условиях, аналогичных примеру 1, но при различной концентрации водного раствора аммиака (табл.3). При концентрации водного раствора аммиака более 2.0% происходит снижение выхода твердого остатка, а при его концентрации менее 0.5% также получают продукты с малым содержанием азота (менее 1.0%).

10 Удобрение из древесины сосны. Пример испытания. Для выяснения эффекта возможной стимуляции роста при использовании полученных азотсодержащих продуктов в качестве удобрений под различные сельскохозяйственные культуры, проводился посев районированного в Алтайском крае сорта 30 дневных проростков пшеницы сорта «Алтайская-50».

15 Семена пшеницы в количестве 50 зерен замачивают в 0.5%-ной водной суспензии азотсодержащих производных древесины (образцы из примеров 1 и 4) до момента их прорастания. Затем проводят последующую высадку в почву (500 г на 20 зерен). По прошествии 30 дней снимают следующие показатели: высота растений, их биомасса. Контролем служат проростки, выросшие на воде. Повторность опытов трехкратная.

20 Результаты агрохимических испытаний приведены в таблице 4.

Технический результат: сокращение расхода персульфата аммония в 7.5÷9 раз, уменьшение концентрации аммиака до 0.5÷2.0%, продолжительности процесса от 2 до 0.25÷1 ч.

Таблицы

25 Таблица 1

Влияние продолжительности кавитационной обработки при 60°C на содержание азота и карбоксильных групп в составе азотсодержащих производных древесины сосны (количество (NH₄)₂S₂O₈ - 0.2 г/г сырья, концентрация раствора NH₃ - 0.5 мас.%)

Пример	Продолжительность кавитационной обработки, ч	Выход продукта, %	Содержание, %		Содержание лигнина, %
			N	COOH	
Исходная древесина сосны	-	-	0.5	2.4	27.6
1	0.25	98	1.2	2.9	26.1
2	0.5	95	2.5	3.5	24.8
3	0.75	92	3.7	4.2	23.2
4	1.0	90	4.1	4.9	22.1

30

35 Таблица 2

Влияние количества персульфата аммония на свойства азотсодержащих производных древесины сосны (продолжительность кавитационной обработки - 0.25 ч, температура - 60°C, концентрация NH₃ - 0.5 мас.%)

Пример	Количество (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , г/г древесины	Выход продукта, %	Содержание, %		Содержание лигнина, %
			N	COOH	
Исходная древесина сосны	-	-	0.5	2.4	27.6
1	0.2	98	1.2	2.9	26.1
5	0.4	92	2.5	4.2	24.1
6	0.6	86	3.2	5.9	22.3
7	0.8	82	3.5	6.8	20.5

40

45 Таблица 3

Влияние количества аммиака на свойства азотсодержащих производных древесины (продолжительность кавитационной обработки - 0.25 ч, температура - 60°C, количество (NH₄)₂S₂O₈ - 0.2 г/г древесины)

Пример	Концентрация NH ₃ , масс.%	Выход продукта, %	Содержание, %		Содержание лигнина, %
			N	COOH	
Исходная древесина сосны	-	-	0.5	2.4	27.6
1	0.5	98	1.2	2.9	26.1
8	1.0	94	2.7	3.4	25.6
9	1.5	91	3.8	3.9	24.8
10	2.0	89	4.3	4.5	23.9

50

Таблица 4

Влияние азотсодержащих производных древесины сосны на биомассу растений пшеницы сорта «Алтайская-50»							
Варианты опыта	Содержание азота, %	Доза, мг/500 г почвы	Высота растений, см	Эффект к контролю		Абс. сухая масса, г	Эффект к контролю, %
				см	%		
Контроль	-	-	38	-	-	1.34	-
Пример 1	1.2	20	48	10	26	1.62	21
		40	40	2	5	1.65	23
Пример 4	4.1	20	45	7	18	1.83	37
		40	47	9	24	1.80	34

5

Формула изобретения

10

Способ получения азотсодержащих органических удобрений на основе лигноуглеводных материалов, заключающийся в том, что лигнинсодержащее сырье в виде воздушно-сухих опилок обрабатывают аммиачным раствором персульфата аммония, отличающийся тем, что лигноуглеводные материалы подвергают интенсивной кавитационной обработке в роторно-импульсном аппарате с частотой вращения ротора 3000 об./мин в течение 0.25÷1.0 ч при температуре 60°C и при содержании персульфата аммония 0.2÷0.8 г/г сырья, и концентрации аммиака в водном растворе 0.5÷2.0 мас.%.
15

20

25

30

35

40

45

50