

Thermochemistry of organic and organometallic compounds.—London, 1970.—643 p. [12]. Effect of the structure of coal-related model ethers on the rate and mechanism of their thermolysis. 4. Effect of the end groups in the  $C_6H_5-CH_2-O-R$  structure / V. Yu. Korobkov, E. N. Grigorieva, V. I. Bykov, I. V. Kalechitz // *Fuel*.—1989.—Vol. 68, N 9.—P. 1220—1222. [13]. Paul S., Back M. N. A kinetic determination of the dissociation energy of the C—O bond in anisole // *Can. J. Chem.*—1975.—Vol. 53, N 22.—P. 3330—3338. [14]. Schlosberg R. H., Davis W. H. Jr., Ashe T. R. Pyrolysis studies of organic oxygenates. Benzyl phenyl ether pyrolysis under batch autoclave conditions // *Fuel*.—1981.—Vol. 60, N 3.—P. 201—204. [15]. The upgrading of lignin-derived compounds: Case studies on model compounds / A. J. Afifi, E. Chornet, R. P. Overend, J. P. Hindermann // *Research in thermochemical biomass conversion*.—London, New York: Eds. A. V. Bridgwater and J. L. Kuester, 1988.—P. 439—451.

Поступила 17 ноября 1994 г.

УДК 676.038.2

Г. А. ИВАНОВ, О. В. ГУЛИНКИНА

Иванов Геннадий Алексеевич родился в 1940 г., окончил в 1963 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии древесины и полимеров Московского государственного университета леса. Имеет 52 печатных труда в области промышленной экологии и переработки отходов.



Гулинкина Ольга Вячеславовна родилась в 1969 г., окончила в 1991 г. Московский лесотехнический институт, аспирант кафедры промышленной экологии и защиты леса Московского государственного университета леса. Имеет 3 печатных работы в области промышленной экологии и переработки отходов.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Изложены результаты экспериментального исследования процесса окисления макулатуры марок МС-5, МС-10, МС-6 в различных режимах термообработки.

The results of experimental investigation into waste paper oxidation process of the marks MS-5, MS-10, MS-6 under various thermo-treatment conditions have been presented.

В настоящее время целлюлозосодержащие отходы составляют 30...40 % от общей массы бытовых отходов. На протяжении многих лет ведутся интенсивные поиски методов переработки целлюлозосодержащих материалов в различные продукты: белок, этанол, са-

хара, органические кислоты, удобрения и др. Существующие сегодня методы переработки бытовых отходов не способны рационально решить проблему использования вторичного целлюлозного сырья и направлены, в основном, на получение тепла (сжигание), низкосортного удобрения (аэробное компостирование) и биогаза (анаэробная ферментация). Лишь немногие лабораторные исследования нашли приемлемые технологические, экономические и экологические решения.

Цель данного исследования — разработать экологически обусловленный метод переработки целлюлозосодержащих отходов.

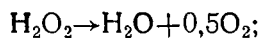
Для получения органического удобрения целлюлозосодержащие отходы необходимо деструктировать экологически «мягкими» агентами и максимально приблизить технологический процесс разложения к природному. Окисление и термическая деструкция являются естественными природными процессами разложения целлюлозосодержащих материалов. Поэтому наши исследования направлены на оптимизацию процессов окисления.

При изучении литературных данных выявлен ряд факторов, влияющих на процесс термоокисления. Это, прежде всего, исходные характеристики исследуемых материалов, а также температура, окислитель, катализатор, рН среды и концентрация обрабатываемой волокнистой суспензии.

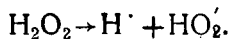
В качестве окислительного агента нами выбран пероксид водорода, действующий наряду с молекулярным кислородом воздуха. Реакция в присутствии пероксида водорода аналогична действию фермента — целлюлаза при распаде целлюлозы в природе [9]. Некоторые ферменты, образованные микроорганизмами, способны продуцировать пероксид водорода в количестве, достаточном для протекания медленной реакции окисления целлюлозы. К таким ферментам относится глюкоза-оксидаза. Очень часто в волокнистых материалах присутствует остаточный лигнин. Пероксид водорода способен окислять лигнин до органических кислот. В природе фермент гриба *Phanerochaete Chrysosporium* — метанол-оксидаза, окисляя метанол, образовавшийся из метоксильных групп лигнина, продуцирует пероксид водорода, необходимый для дальнейшего разложения лигнина [11]. В результате окисления волокнистых материалов пероксидом водорода образуются следующие органические вещества: кислоты, близкие по составу к гумусовым, сахара, микроволокна целлюлозы со степенью полимеризации около 300 и др. [5, 8, 10, 11]. Установлено, что конечные продукты окисления близки по своему химическому составу к верхнему слою гумуса смешанных лесов. Поэтому с помощью окисления целлюлозосодержащих отходов можно получить органическое удобрение.

Пероксид водорода, окисляя исследуемый материал, расходуется по следующим направлениям:

на разложение с выделением свободного кислорода



на диссоциацию с образованием гидропероксидного иона



Решающую роль в процессе окислительной деструкции играет реакция разложения с выделением свободного кислорода [3]. Если при разложении пероксида водорода преобладает реакция диссоциации, то окислительная деструкция целлюлозных волокон практически не происходит. Поэтому в проведенных исследованиях большое внимание уделено факторам, стимулирующим реакцию разложения пероксида водорода с выделением свободного кислорода.

Катализаторами этой реакции служат галогены (за исключением фтора), углерод, свинец, медь, серебро, кобальт, марганец, железо и др. Как правило, большинство катализаторов действуют в гомогенной среде, т. е. в виде растворов какой-либо соли. Из изученных катализаторов самое сильное воздействие на разложение пероксида водорода и усиление при этом окислительной деструкции целлюлозосодержащих материалов оказывают соли двух- и трехвалентного железа [1—4]. В этом случае каталитическое разложение пероксида водорода протекает следующим образом:

Восстановленный катализатор +  $H_2O_2 \rightarrow$  Окисленный катализатор +  $H_2O$ ;

Окисленный катализатор +  $H_2O_2 \rightarrow$  Восстановленный катализатор +  $O_2$ .

Кислотность (рН) среды влияет на разложение пероксида водорода и протекание окислительной деструкции. С увеличением рН преобладающей становится реакция диссоциации с образованием гидропероксидного иона и, следовательно, разрушение целлюлозных волокон замедляется. В нейтральной и кислой средах преимущественно протекает реакция разложения с выделением свободного кислорода [8]. Введение катализатора резко усиливает этот процесс.

Влияние температуры на скорость термоокислительной деструкции целлюлозосодержащих материалов тесно связано с вышеописанными факторами и не зависит от них лишь в случае пиролиза в вакууме. В большинстве случаев увеличение температуры ускоряет процесс разрушения целлюлозосодержащих материалов.

Методическая задача исследований заключалась в объяснении и изучении совместного влияния катализатора, рН среды и температуры на процесс термоокислительной деструкции целлюлозосодержащих отходов.

В качестве исследуемых образцов взята макулатура марок МС-5, МС-6, МС-10. Образцы предварительно размалывали на лабораторной мельнице. Средняя степень помола составляла: 30 °ШР — МС-5; 35 °ШР — МС-6; 60 °ШР — МС-10. Степень помола определяли на приборе СР-2 типа Шоппер — Риглера [7]. Для исследований использовали воздушно-сухие навески макулатуры массой 1 г. Термоокисление образцов проводили в термостате при температуре 70...100 °С в непрерывном режиме. В качестве слабокислого буфера (рН 4,2) взят водный раствор ацетата натрия и уксусной кислоты (концентрация  $CH_3COOH$  — 0,2 н.;  $CH_3COONa$  — 0,2 М). Окисление проходило в присутствии солей двухвалентного железа. Концентрация  $FeSO_4$  составляла 0,44 мМ в 9 мл общего раствора, состоящего из 4 мл буферного раствора, 0,4 мл 10 мМ-го раствора  $FeSO_4$ , 0,6 мл дистиллированной воды и 4 мл раствора  $H_2O_2$  с изменяющимся от 0,12 до 0,60 г на 1 г воздушно-сухого волокнистого материала расходом.

Целлюлозу определяли по методу Кюршнера и Хоффера, лигнин — по методу Попова; холоцеллюлозу — с перуксусной кислотой; влажность — весовым методом; содержание карбонильных групп — по медному числу; среднюю степень полимеризации — на железовиннонатриевом комплексе (ЖВНК) [6]; рН водной вытяжки — по ГОСТ 12523—77; гемицеллюлозы — косвенно по разности значений холоцеллюлозы и целлюлозы. Химический состав образцов и их влажность приведены в табл. 1.

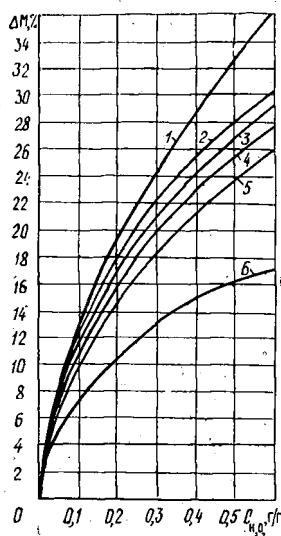
Исследования химического состава образцов макулатуры позволили сделать прогноз о стабильности материала в процессе термоокислительной деструкции. Целлюлоза, являясь наиболее термостойким кристаллическим компонентом, во многом определяет протекание процесса,

Таблица 1

Показатели	Значения показателей, %, для макулатуры марок		
	МС-6	МС-10	МС-5
Целлюлоза	70	42	80
Лигнин	20	30	13
Гемцеллюлоза	6,0	18,0	5,5
Влажность	5,96	8,60	5,51

термоокисления. Образец МС-5 в сравнении с другими содержит максимальное количество целлюлозы и, как показали дальнейшие испытания, наиболее стоек к разрушению. Поэтому поиск оптимальной температуры процесса в заданных условиях проводили на этом образце. Исследовали диапазон температур 70...100 °С. Продолжительность процесса 5 ч. Так как окисление проводили в режиме свободного массообмена с атмосферным воздухом, то температура 90 °С представляется оптимальной. Степень окисления оценивали по потере массы  $\Delta M$ , вышедшей в раствор после промывки окисленного материала.

Дальнейшие исследования проводили при температуре 90 °С и продолжительности процесса 5 ч (рис. 1). Выявлено, что образец МС-10 имеет максимальную склонность к разрушению. Потеря массы у него



Зависимость термоокислительной деструкции, оцениваемой по потере массы  $\Delta M$ , от расхода пероксида водорода  $C_{H_2O_2}$  для макулатуры марок МС-10 (1); МС-6 (2); МС-5 (3-6) при различной температуре: 1, 2 — 90; 3 — 85; 4 — 100; 5 — 80; 6 — 70 °С

Таблица 2

Расход $H_2O_2$ , г/г воздушно-сухой навески	Медное число, г			Степень полимеризации			рН среды		
	МС-6	МС-10	МС-5	МС-6	МС-10	МС-5	МС-6	МС-10	МС-5
0,61	10,00	13,20	9,85	172	77	260	5,0	4,0	5,0
0,48	9,90	12,90	9,67	389	152	550	5,3	4,1	5,1
0,36	9,80	12,80	9,61	432	266	725	6,1	4,2	5,3
0,24	9,70	12,30	9,58	474	303	798	6,2	4,8	5,4
0,12	9,60	12,10	9,55	726	600	1130	6,5	5,2	5,9
0,00	9,50	11,10	9,24	809	637	1625	6,6	6,4	6,8