

Щербин Сергей Анатольевич,

к.т.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: dekan_ftk@angtu.ru

Евдокименко Дмитрий Сергеевич,

аспирант гр. ХТасп-21-1, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: evdockimencko.dima@yandex.ru

О ПРОБЛЕМЕ УТИЛИЗАЦИИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Shcherbin S.A., Evdokimenko D.S.

ABOUT THE PROBLEM OF UTILIZATION OF HYDROLYZED LIGNIN

Аннотация. В статье рассматривается актуальная проблема утилизации крупнотоннажного промышленного отхода гидролизной промышленности и варианты ее решения.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, переработка древесины, промышленные отходы, углеродные восстановители.

Abstract. The article discusses the current problem of utilization of large-tonnage industrial waste from the hydrolysis industry and its solutions.

Keywords: hydrolysis lignin, wood processing, industrial waste, carbon reducing agents.

Гидролизная промышленность бывшего СССР потребляла миллионы тонн древесины в год и занимала по этому показателю второе место после целлюлозной. Ежегодно на гидролизных заводах образовывалось в качестве отхода около миллиона тонн лигнина (в пересчете на абсолютно сухое вещество). Получаемый в гидролизных аппаратах лигнин имеет высокую влажность (60-75 %), поэтому даже удаление его с территории завода связано с определенными затруднениями и дополнительными затратами. Уровень использования гидролизного лигнина чрезвычайно низок, причем в основном лигнин применялся в качестве энергетического топлива на самих гидролизных заводах.

Накопленный в отвалах гидролизный лигнин негативно влияет на окружающую среду – отвалы занимают значительные площади, а при хранении под действием атмосферных осадков, перепадов температур продукты распада гидролизного лигнина попадают в естественные водоемы и грунтовые воды.

При делигнификации древесины в лигнине происходят существенные химические изменения, зависящие от способа выделения. Поэтому технические лигнины по своему строению не идентичны природным. Гидролизный лигнин (ГЛ) представляет собой полидисперсный продукт с размером частиц до 1 см и является комплексом различных по химической природе веществ. В него входит измельченный полимеризованный собственно лигнин, остатки полисахаридов, не отмытые при гидролизе моносахара, органические и минеральные кислоты, смолы, воски, азотистые вещества, зольные элементы [1]. Кроме того, он содержит следы фурфурола или оксиметилфурфурола и является по своей структуре сшитым полимерным продуктом, молекулярная масса и химическое строение которого точно не определены. ГЛ нерастворим в органических растворителях, щелочах и кислотах.

Весьма привлекательной представляется перспектива найти достойное применение этому отходу гидролизного производства, изыскать способы превращения его в ценное сырье. Решение данного вопроса – еще один шаг на пути к комплексному использованию растительного сырья.

Этой проблемой занимаются уже давно, есть определенные наработки, проекты по использованию лигнина в разных отраслях промышленности. Например, ГЛ может быть использован для получения активированного угля, терморезистивных смол, как активный наполнитель для термопластов, реактопластов и синтетических каучуков, поливинилхлоридной смолы при изготовлении линолеума [1-5]. Известно применение ГЛ в дрожжевом производстве, сельском хозяйстве, строительной промышленности (получение бетонов, асфальтов и других материалов), кирпичном производстве, в цветной и черной металлургии в качестве восстановителей можно использовать лигнобрикеты на его основе [6]. Продукты нитрования ГЛ могут применяться для снижения вязкости глинистых буровых растворов при нефтяном и газовом бурении [7].

Одним из перспективных методов утилизации лигнинных отходов гидролизного производства является использование их в производстве теплоизоляционных материалов. Считается, что потенциальные возможности использования ГЛ имеются в промышленности пластмасс, где актуальным является создание наполненных полимерных материалов с применением дешевых активных наполнителей [7].

К сожалению, не смотря на большие перспективы и возможности, в промышленном масштабе ГЛ сегодня практически не используется.

Изыскание чистых по примесям и недорогих углеродных восстановителей карбоэлектрометаллургических процессов выплавки сталей и кристаллического кремния является важной задачей в условиях современного дефицита углеродного сырья.

Нами была проведена серия экспериментов по карбонизации лигнина, анализу и сравнению составов карбонизатов, полученных при различных температурах. Цель исследований заключалась в оценке возможности применения гидролизного лигнина Зиминского гидролизного завода в качестве восстановителя при производстве кремния. Навеска лигнина загружалась в горизонтальную камерную печь и подвергалась пиролизу при температурах 350 и 400 °С. После достижения заданной температуры лигнин выдерживался при ней до полного прекращения процесса выделения жидких и газовых продуктов. После охлаждения по стандартной методике определялось содержание углерода, летучих, зольность и влажность карбонизатов. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика карбонизированного гидролизного лигнина

Показатель	Содержание, %, при конечной температуре карбонизации, °С	
	350	400
Углерод	57,80	63,60
Летучие	30,30	25,10
Зольность	11,90	11,30
Влажность	1,24	1,54

Таблица 2

Химический состав золы карбонизированного гидролизного лигнина

Вещество	Содержание, %, при конечной температуре карбонизации, °С	
	350	400
SiO ₂	55,70	56,30
Al ₂ O ₃	14,10	13,50
CaO	9,12	9,08
SO ₃	7,09	4,90
K ₂ O	3,66	4,47
Fe ₂ O ₃	3,41	3,93
Na ₂ O	2,88	2,57
MgO	1,36	2,09
P ₂ O ₅	1,19	1,20
TiO ₂	1,18	1,37
BaO	0,152	0,217
MnO	0,071	0,128
Cr ₂ O ₃	0,057	0,064
SrO	0,045	0,043
CuO	0,020	0,044
ZrO ₂	0,0170	0,0240
V ₂ O ₅	0,0083	0,0092
NiO	0,0013	0,0098

Примечание. Не указанные вещества содержатся в незначительном количестве.

Видно, что при повышении температуры процесса карбонизации в получаемом угле увеличивается содержание углерода и уменьшается зольность.

Так как в кремниевом производстве предъявляются жесткие требования к химическому составу восстановителей, был определен химический состав зо-

лы. Анализ проводился рентгенофлуоресцентным методом на приборе ARL 9800 (Швейцария). Результат приведен в таблице 2.

При повышении конечной температуры карбонизации можно отметить уменьшение на 2,19% содержания SO₃ и менее значительные изменения содержания других веществ.

Химический состав золы позволяет использовать этот уголь при производстве кремния. Однако, следует отметить недостаточное содержание углерода (57,8 и 63,6 %), которое должно быть не менее 85 %. Зольность также слишком велика – более 11 %, при максимально допустимой 4,2 %.

В литературе [4] приводятся данные о карбонизации гидролизного лигнина при температурах порядка 800-1100 °С. Представляется интересным продолжить начатые эксперименты и исследовать продукты карбонизации, полученные при более высоких температурах с целью выяснения максимально возможного содержания углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ахмина, Е.И.** Состояние разработок и перспектива промышленного производства углеродных адсорбентов из гидролизного лигнина. В кн.: Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / Е.И. Ахмина. – Москва: Наука, 1983. – С. 418.

2. **Духанин, В.П.** Сорбционные свойства и пористая структура активных углей, полученных методом термопрессования. В кн.: Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / В.П. Духанин, Т.Г. Плаченков, С.Л. Глушенков. – М.: Наука, 1983. – С. 36.

3. **Ершов, Б.Г.** Получение и сорбционные свойства окисленных древесных углей / Б.Г. Ершов, Г.Л. Быков, А.Ф. Селиверстов, В.М. Гелис, В.В. Милютин. // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, №5. – С. 1074-1078.

4. **Тимофеев, А.Ф.** Молекулярно-ситовые свойства углеродных адсорбентов на основе гидролизного лигнина / А.Ф. Тимофеев, С.Д. Колосенцев, Д.Н. Гаврилов, Т.Г. Плаченков // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59, № 6. – С. 1210-1214.

5. **Делкова, К.К.** Некоторые свойства гидролизного лигнина, активированного акустическими колебаниями / К.К. Делкова и др. // Журнал прикладной химии. – 1973. – Т. 46, № 2. – С. 401-404.

6. **Ксинтарис, В.Н.** Использование вторичного сырья и отходов в производстве (отечественный и зарубежный опыт, эффективность и тенденции) / В.Н. Ксинтарис и др. – Москва: Экономика, 1983. – 168 с.

7. **Любешкина, Е.Г.** Лигнины как компонент полимерных композиционных материалов / Е.Г. Любешкина // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 7. – С. 1196-1224.