Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2010 3) 340-354
~ ~ ~

УДК 546.652

Методы утилизации технических лигнинов

В.В. Симонова[а], Т.Г. Шендрик[а], Б.Н. Кузнецов[б]*

[а] Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко Национальной академии наук Украины, Украина 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

[б] Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42 [1]

Received 3.12.2010, received in revised form 10.12.2010, accepted 17.12.2010

В обзоре рассмотрены возможные направления и методы использования промышленных лигнинов, которые являются крупнотоннажным отходом целлюлозных и гидролизных заводов. Пути утилизации лигнинов в исходной форме основаны на использовании их диспергирующих, адгезионных и поверхностно-активных свойств. Они применяются в различных отраслях промышленности в качестве диспергирующих, стабилизирующих, связующих и клеящих агентов, наполнителей сорбционных материалов.

Химическая модификация лигнинов позволяет получить новые продукты для различных областей применения: нитролигнин, хлорлигнин для бурения, сульфированный лигнин для диспергирования красок, биодеградируемые полимеры и т. д. Химической переработкой лигнинов возможно получение ароматических альдегидов, органических кислот, жидких топлив.

Наиболее крупномасштабное направление использования технических лигнинов – это синтез углеродных сорбентов. В настоящее время изучаются новые методы термопереработки лигнина с получением пористых углеродных материалов с регулируемым размером пор, с требуемыми поверхностными функциональными группами и высокими прочностными свойствами.

Ключевые слова: технические лигнины, использование, переработка, модифицированные лигнины, органические продукты, активные угли.

Введение

Одна из актуальных задач рационального природопользования – решение проблемы утилизации крупнотоннажных промышленных отходов. Накопленные промышленные отходы занимают значительные земельные территории, выступают источником загрязнения окружающей среды, следствием чего является ухудшение условий жизни человека. Количество некоторых углеродсодержащих отходов столь велико, что их рассматривают как вторичные техногенные сырьевые ресурсы.

Лигнин как составная часть древесины наиболее трудноутилизируемый отход, который образуется при ее химической пере-

* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru

[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

работке на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях. С другой стороны, он потенциальный сырьевой ресурс для многих стран.

Количество лигнинов в Украине (отходы дрожжевой, кормовой, целлюлозно-бумажной промышленности), по разным данным, составляет от 5 до 15 млн т, в России и Белоруссии их на порядок больше. В настоящее время отсутствуют исчерпывающие технические решения по утилизации технических лигнинов, хотя обзор научной литературы последних лет свидетельствует о возрастающем интересе исследователей к этому сырьевому ресурсу.

В данном обзоре рассмотрены основные направления использования технических лигнинов с получением широкого спектра продуктов: ванилина и других ароматических альдегидов, фенолов и спиртов, активированных углей, бензина, композитных полимеров, материалов для строительства, компостов и кормовых добавок и др.

Виды и строение лигнинов

Лигнин, содержание которого в древесине достигает 30 % вес., является полимером ароматической природы, структурная единица которого в основном представлена фенилпропановыми звеньями, соединенными между собой α-O-4 -эфирной связью [1, 2]. Наличие хаотичного набора различных фрагментов определяет нерегулярную структуру лигнина и отсутствие кристалличности [3]. Лигнины различной природы, по данным, полученным методом РСА, существенно отличаются степенью упорядоченности своей надмолекулярной структуры.

Природный лигнин – полифункциональное соединение, содержащее –OH-фенольные и алифатические, =CO–, –COOH-группы. Вследствие необратимых изменений структуры лигнина в процессе промышленного гидролиза содержание этих групп в макромолекулах лигнина резко уменьшается, что существенно сказывается на реакционной способности технического лигнина [4, 5].

Показано, что макромолекулы лигнинов являются реальными фрактальными кластерами с хаотически разветвленными цепями [6] и представляют собой звездообразные структуры с линейной топологией ветвей, число которых равно четырем [7].

Комбинированием атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии выявлено существование сильных межмолекулярных сил притяжения между двумя индивидуальными макромолекулярными глобулами лигнина. Установлено, что они обладают слоистой структурой типа луковиц. Преобладающая часть пространства в глобулах заполнена либо окружающим растворителем, либо газом [8].

Поскольку в состав лигнина входят гваяцилпропановые, сирингилпропановые и n-оксифенилпропановые структуры [2], при его окислительной или восстановительной деструкции образуются ароматические и фенольные соединения, наиболее важными из которых считают ванилин, сиреневый альдегид, n-гидроксибензальдегид, пирокатехин, пирогаллол, фенол [9].

Лигнин как составная часть древесины – наиболее трудноутилизируемый отход, который образуется при ее химической переработке на целлюлозно-бумажных и гидролизных предприятиях.

Лигносульфонаты (сульфитные щелоки) образуются в количествах около 30 % от исходного сырья. В СССР на 15 заводах, выпускающих сульфитную целлюлозу, ежегодно получали до 2,5 млн т органических веществ в сульфитном щелоке. Кроме лигносульфо-

натов (ЛС) в сульфитном щелоке (СЩ) содержатся гемицеллюлозные сахара (гексозы и пентозы), а также некоторые органические и минеральные примеси (фурфурол, органические кислоты сернистый ангидрид и т.д.). Состав ЛС в значительной степени зависит от способа сульфитной варки. Сульфированный лигниновый комплекс имеет фенольную природу и является токсичным продуктом, поэтому сброс СЩ в водоемы запрещен.

Лигносульфоновые кислоты, получающиеся при производстве сульфитной целлюлозы в виде солей – лигносульфонатов кальция, натрия, аммония или магния, имеют переменный состав, который зависит от глубины сульфирования и методов выделения. Брутто-формула кислот – ($C_{26}H_{30}O_{12}S$); средний элементный состав: С 53,46 %; Н 5,37 %; OCH_3 12 %; S 5,02 %.

Щелочной сульфатный лигнин образуется в количествах 30-35 % от исходного сырья. Из черного сульфатного щелока при варке целлюлозы сульфатным способом лигнин выделяют методом осаждения серной кислотой либо диоксидом углерода. Сульфатный лигнин (СЛ) в сухом виде представляет собой порошок коричневого цвета. Растворим в водных растворах аммиака и щелочи, диоксане, этиленгликоле, пиридине, фурфуроле, диметилсульфоксиде, ацетоне, ледяной уксусной кислоте. Состав СЛ, %: зола 1,0–2,5; кислоты в расчете на серную -0,1-0,3; водорастворимые – 9–11; смолистые 0,3–0,4; лигнин Класона 85.

Таловый сульфатный лигнин образуется в количестве 3–5 % от исходного сырья (5–10 тыс. т/год) при разложении сульфатного мыла серной кислотой. Часть талового лигнина утилизируется при регенерации щелочи, остальное идет в стоки. Представляет собой композицию из сульфатного лигнина, талового масла, воды и неорганических сульфатов. Образуется в выпарных цехах целлюлозных заводов.

Гидролизный лигнин образуется в количествах 30–40 % от древесного сырья, на некоторых гидролизных заводах количество его достигает 70 тыс. т/год. Технический лигнин имеет высокую влажность (50–70 %), содержит непрогидролизованные полисахариды (15–30 %), неотмытые моносахариды (2–10 %) и вещества лигногуминового комплекса (5–15 %), зольность 2–10 %.

Гидролизный лигнин существенно отличается от нативного и технических лигнинов, получаемых при производстве целлюлозы. В нем значительно уменьшено содержание основных функциональных групп, кроме метоксильных, устойчивых в процессе гидролиза. ГЛ не растворяется в щелочах и в полярных растворителях. Структура ГЛ характеризуется в отличие от природного лигнина, новообразованными многоядерными системами, которые при окислении щелочным перманганатом дают бензолполикарбоновые кислоты.

Использование технических лигнинов в исходной форме

Хотя известны многочисленные способы утилизации технических лигнинов [10], до настоящего времени основным из них является получение энергии. Большая часть сульфатного лигнина сжигается в процессе регенерации химикатов отработанного щелока.

Щелочные лигнины и лигносульфонаты находят самое разнообразное применение. Их используют в качестве: диспергаторов (для углеродной сажи, инсектицидов, гербицидов, пестицидов, глин, красителей, пигментов, керамических материалов); эмульгаторов, стабилизаторов и наполнителей (для почв, дорожных покрытий, асфальта, восков, каучуков, мыла, латексов, пены для огнетушения); соединений, связывающих

металлы (в технологической воде, сельскохозяйственных микроудобрениях); добавок (к бурильным растворам, бетону, цементу, моющим составам, дубильным веществам, резинам, пластикам на основе виниловых мономеров); связующих и клеящих веществ (для гранулированных кормов, типографской краски, слоистых пластиков, литейных форм, руд); частичных заменителей реагентов (при получении карбамидоформальдегидных и феноло-формальдегидных смол, фурановых и эпоксидных смол, полиуретанов).

Лигнин содержит реакционноспособные гидроксильные группировки и поэтому способен к реакции конденсации, в частности, с альдегидами. В щелочной среде процесс поликонденсации лигнина с глутаровым альдегидом происходит согласно механизму электрофильного замещения гидроксильной группы в орто-положении. Разработан метод получения лигнино-альдегидных смол из лигнина торгового наименования Куран (Лигнотекс, Швеция) и глутарового альдегида [11].

Большой практический интерес представляет модификация фенолформальдегидных смол лигнинсодержащими веществами. Использование последних позволило бы заменить фенол, ценное химическое сырье, и уменьшить загрязнение окружающей среды. Разработан способ синтеза низкотоксичной феноллигнин формальдегидной смолы, который дает возможность заменить 30–40 % фенола на таловый лигнин. Полученные смолы по физико-химическим показателям не уступают, а по некоторым превосходят фенолформальдегидные смолы, используемые в производстве древесных пластиков [12].

Лигнин может быть использован в производстве различных композиционных материалов [13–14]. Показана возможность получения композиционного материала из отходов гидролизного лигнина и полиэтилена в качестве термопластичного связующего. Для получения лигнопластика с высокой прочностью и низким водопоглощением необходимо применять мелкодисперсный лигнин при содержании полиэтилена в исходной смеси 20–40 %. Полученные материалы могут использоваться в производстве строительных изделий, облицовочных и теплоизоляционных материалов и т. п. [13].

Предлагается применять гидролизный лигнин в качестве наполнителя в клей для обуви с целью его экономии, повышения прочностных и технологических характеристик [15].

Показано, что наполнители строительных шпатлевок, грунтовых мастик, используемых под окраску и оклейку конструкций, служат центрами структурообразования в композиционных материалах. В этом аспекте выделена особая роль гидролизного лигнина: его предложено применять в составе выравнивающей композиции [14].

Установлено, что уксусно-кислотный лигнин может служить в качестве связующего компонента для производства древесных плитных прессованных материалов [16, 17]. Найдено оптимальное количество лигнина в древесной пресс-композиции, составляющее 40–50 % мас., температура прессования 160–165 °С, давление прессования 10–13 МПа.

Показано, что модифицирование уксусно-кислотных лигнинов и древесного наполнителя водным раствором серной кислоты с последующим горячим прессованием приводит к повышению водостойкости древесных композитов в 2,5–3 раза.

Организован выпуск медицинского препарата полифепана на основе гидролизного лигнина, обладающего высокими сорбционными свойствами. Медицинский лигнин имеет высокую адсорбционную способность по отношению к различным микроорганиз-

мам – носителям инфекционных заболеваний [18]. На основе гидролизного лигнина получены новые лечебные препараты билигнины, которые селективно адсорбируют желчные кислоты и 3-липопротеиды.

Предложено использовать в качестве энтеросорбентов уксусно-кислотные лигнины, образующиеся при получении микрокристаллической целлюлозы из лигноцеллюлозных отходов разработанным методом окислительной каталитической делигнификации.

Образцы, полученные обработкой уксусно-кислотных лигнинов пихты, осины и березы разбавленным раствором (0,4 %) щелочи и гидрокарбоната натрия, отличаются высокой сорбционной активностью по веществам-маркерам, используемым для характеристики медицинских сорбентов. Адсорбционная активность полученных образцов уксусно-кислотных лигнинов по метиленовому синему и желатину (маркер белковосвязывающей активности) более чем в 2 раза превышает активность промышленного энтеросорбента полифепана.

Химическая модификация лигнинов

Химическая модификация лигнина позволяет получать новые продукты для различных областей применения.

Производство нитролигнина освоено на Андижанском гидролизном заводе. Основной областью применения нитролигнина является нефтегазовая промышленность, где он используется в качестве эффективного регулятора структурно-механических свойств глинистых растворов. Хлорлигнин – активный понизитель вязкости буровых растворов, применяющихся для промывки скважин с целью очистки забоя от измельченной породы и улучшения состояния стенок скважин. При соответствующих дозировках хлорлигнин может защищать буровые растворы от коагуляции минеральными солями. Это свойство делает его ценным реагентом при бурении в геологических разрезах с большой минерализацией пластовых вод.

Хлорлигнин придает биостойкость и атмосфероустойчивость техническим тканям; он может быть также использован как флотореагент при обратной флотации руд тяжелых металлов.

На Запорожском и Николаевском гидролизно-дрожжевых заводах освоено производство преобразователя ржавчины ПРЛ-2. В качестве исходного материала используют гидролизный лигнин.

После аммонолиза в лигнине значительно увеличивается содержание карбоксильных и общих ОН-групп (14,3 и 20,9 % соответственно). Эти группы принимают участие в процессах ионообмена и комплексообразования с окисями и гидроокисями железа, что приводит к модификации ржавчины в стабильные водонерастворимые продукты.

Сухую смесь сульфонированного лигнина и щелочного лигнина в соотношениях 6:4–8:2 используют в качестве замедлителя твердения при получении вспененных портландцементов, шлаковых, пуццолановых, гипсовых, высокоалюминатных и высокощелочных цементов.

В работе [19] изучено влияние условий электрохимического синтеза на содержание фосфора и функциональных групп в гидролизном лигнине. Показана возможность синтеза высококачественных катионитов на основе фосфорсодержащих лигнинов, определены их основные физико-химические и физико-механические характеристики. Приведены данные по отверждению эпоксидной смолы с добавками фосфорсодержащего лигнина.

Показана возможность синтеза биоразлагаемых сополимеров лигнина, привитых

полимеров сахаридов с лигнином. Из лигнина также могут быть получены глицедилэфиры, ЭС, ПЭФ. Эти полимерные материалы рекомендуется применять для формования автодеталей, сельскохозяйственных материалов, деталей домашних приборов и упаковки [20].

Предложен способ получения водных красок на основе дисперсных красителей, содержащих в качестве диспергатора для них сульфированный и (или) сульфометилированный лигнин со средней молекулярной массой 25000 [21].

Лигнин может быть использован при получении антикоррозионных материалов для защиты металлических ржавеющих поверхностей от коррозии без их предварительной подготовки. Для этого гидролизный лигнин подвергают обработке 10–20 %-ным водным раствором соли в автоклаве при температуре 160–200 °С, гидромодуле 1:10 в течение 0,5–2 ч. В качестве соли используют $SnCl_4$, $CoSO_4 \times 7H_2O$, $LaCl_3$, $ZrCl_3$, $ZnCl_2$, $Ru(OH)Cl_3$, $TiCl_4$, $BiCl_3$ и $Pb(NO_3)_2$ [22].

Переработка лигнина в низкомолекулярные химические продукты

Лигнин, содержащий одновременно ароматические и алифатические фрагменты, может служить сырьем для получения химикатов, производимых в настоящее время нефтехимическим синтезом.

Лигнины хвойных пород при окислении в щелочной среде дают ванилин, а из лиственных лигнинов наряду с ванилином может быть получен сиреневый альдегид (4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид).

Ванилин широко используется в пищевой, фармацевтической и парфюмерно-косметической промышленности. Сиреневый альдегид может быть использован в качестве сырья для производства триметоксибензальдегида, триметоприма, бисептола, бактрима и других фармпрепаратов.

В настоящее время химической переработкой лигнина в промышленных масштабах получают только ванилин, диметилсульфид (ДМС) и диметилсульфоксид (ДМСО). Получение ДМС из лигнина основано на реакции нуклеофильного деметилирования. Чаще всего ДМС получают из сульфатных черных щелоков, в которых уже присутствуют щелочь и сульфид натрия. В принципе ДМС и ММ можно получить и из натронного лигнина или очищенных сульфитных щелоков.

Выход ДМС зависит от содержания метоксильных групп в лигнине и составляет в среднем около 3 % по отношению к лигнину.

Используют ДМС и ММ в качестве одоранта для природного газа, в органическом синтезе, а ДМС и как растворитель. Наиболее важным производным ДМС является продукт его окисления ДМСО, один из отличных растворителей. Используют ДМСО в качестве растворителя для биологических и фармацевтических препаратов, в производстве синтетических волокон, для селективной экстракции в нефтехимии, в качестве носителя гербицидов, инсектицидов, лекарственных веществ, а также как реагент и каталитический растворитель в разнообразных химических реакциях.

Исследуются различные методы переработки лигнина в жидкие топлива [23]. Процессы пиролиза без доступа кислорода и термического растворения в органических растворителях проводят к образованию преимущественно высококипящих продуктов с повышенным содержанием кислорода [24]. В дальнейшем эти продукты должны подвергаться каталитическому крекингу и гидрооблагораживанию для получения моторных топлив.

Гидрирование или гидрогенизация лигнинов под давлением водорода позволяет увеличить выход легкокипящих продуктов и снизить содержание в них кислорода. К недостаткам гидрогенизационных методов можно отнести большое потребление водорода, значительная часть которого идет на образование воды.

Гидропереработка лигнина при 350–390 °С в присутствии катализаторов (кобальт. никель, рутений, платина, железо, рений, палладий, хром) и давлении водорода равном 133–196 атм, приводит к образованию моно-, ди-, три- и тетраалкилциклогексанов, циклогептана, парафинов C_{7-10}, алкилбензолов и других продуктов [25].

С целью определения подходящих условий получения жидкого топлива из возобновляемых источников исследован процесс ожижения лигнина, полученного из тростниковой багассы. Для создания давления использован H_2, а в качестве растворителя – моноэтаноламин. Проведена оптимизация процесса ожижения с целью повышения выхода легких масел модифицированным симплексным методом при использовании трех переменных параметров, в частности температуры, времени и отношения растворенного вещества и растворителя [26].

Перспективным методом получения жидких углеводородов является совместное термическое превращение лигнина и отходов синтетических полимеров. Синтетические полимеры на основе полиолефинов содержат до 14 мас. % водорода. Считается, что обогащенные водородом продукты термораспада полимеров могут принимать участие в насыщении радикальных фрагментов термической деструкции лигнина, что будет приводить к увеличению степени его конверсии [27].

Проведено исследование состава жидких продуктов термических превращений в токе аргона следующих образцов лигнинов: гидролизный лигнин Красноярского БХЗ, органосольвентный лигнин – Aldrich (CAS N° 8068-03-9), «серно-кислотный лигнин» – остаток гидролиза древесины осины в серной кислоте, «щелочной лигнин» – лигнин, выделенный из древесины осины экстракцией водным раствором щелочи [28].

Установлено, что жидкие продукты термического превращения лигнинов, выделенных из древесины кислотным гидролизом в жестких условиях, характеризуются повышенным содержанием ароматических и полиароматических веществ. Жидкие продукты из щелочного и органосольвентного лигнина характеризуются высоким содержанием фенолов и повышенной термической стабильностью.

Продукты совместного превращения гидролизного лигнина с полиэтиленом или полипропиленом обогащены веществами алифатического строения и имеют пониженное содержание полиароматических соединений в высококипящих фракциях [28]. Их состав определяется условиями получения. Фракции, выкипающие в интервале 180–350 °С, полученные гидрированием смеси гидролизный лигнин/синтетический полимер, характеризуются пониженным содержанием циклоалканов, а также полиароматических и гетероциклических соединений.

При окислении лигнинов образуются ароматические альдегиды, которые являются ценным сырьем для пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности. С целью увеличения выхода ароматических альдегидов при окислении лигнина предлагают использовать различные каталитические системы: нитробензол-фенантролин, фенантролинат меди и полиэтиленгликоля, в качестве окислителя использовать кислород воздуха в присутствии медного катализатора [9, 29, 30].

Окислительная деструкция лигнина в щелочном растворе при определенных условиях температуры и давления дает возможность превратить 75–80 % органического вещества лигнина в органические кислоты – летучие и нелетучие. Новые субстраты (они названы оксидатами) могут быть использованы для биохимической переработки.

Разработан метод дробного окисления гидролизного лигнина азотной кислотой и технологический регламент получения новых биологически активных продуктов – хинонных нитрополикарбоновых кислот (ХНПК), реализованный на опытно-промышленной установке Андижанского гидролизного завода.

ХНПК и их соли при концентрации 50–100 мг/л, введенные в корневую или в вегетативную массу растений, увеличивают урожайность ряда овощных культур и картофеля на 15–20 %.

Получение активных углей из лигнина

В настоящее время накоплен значительный опыт использования лигнина для получения адсорбентов различного назначения.

На Бирюсинском гидролизном заводе создан цех по получению активных углей из гидролизного лигнина. Технология основана на получении активных углей из гранул, сформованных из влажного лигнина. Метод не лишен недостатков, главные из которых низкая прочность и высокая истираемость гранул АУ. Для улучшения их свойств предложено активировать лигнин в смеси с кукурузной кочерыжкой, целлолигнином одубины фурфурольных варок в щелевом аппарате в вертикальном слое, обеспечивающем совместное проведение процессов пиролиза кускового углеродсодержащего сырья и активации образующегося из него угля. При этом получаются высококачественные адсорбенты, удовлетворяющие требованиям действующих стандартов. Из гидролизного угля может быть получен активный уголь типа БАУ, БАУ-МФ, а также окисленный активный уголь [31].

Разработан одностадийный способ получения активных углей из лигнина и других видов растительной биомассы, использующий катализаторы низкотемпературного разложения и порообразующие добавки [32]. Установлено, что дегидратация и углефикация пропитанной катализаторами биомассы протекают при 80–350 °С. Таким образом можно получать универсальные угольные сорбенты, обладающие как высоким сорбционным объемом пор, так и ионообменными свойствами. Адсорбент перспективен для очистки газовых выбросов, создания метановых хранилищ, сорбции примесей сточных вод и технических жидкостей.

Изучен процесс формирования микротекстуры в углеродных сорбентах, полученных на основе гидролизного лигнина. Адсорбенты получали карбонизацией гранул гидролизного лигнина в течение 120 мин при 300–1300 °С со скоростью нагрева 0,1–4 град/мин и последующей активацией при 800 °С в течение 5–120 мин. Были получены однородномикропористые адсорбенты с узким распределением пор по размерам в диапазоне 0,7–0,9 нм и величиной удельной поверхности до 750 м^2/г [33].

По существующим представлениям с увеличением температуры активации происходит постепенное выгорание фрагментов структуры исходного углеродного материала, имеющих различную термическую устойчивость. Оно сопровождается снижением выхода АУ и увеличением его удельной поверхности (S_{BET}) [34]. Величина S_{BET} достигает максимального значения при определенной

температуре, а затем снижается. С увеличением степени обгара при активации гидролизного лигнина наблюдается монотонное возрастание объема микропор и удельной поверхности, при этом средний размер пор по сравнению с неактивированным материалом сначала уменьшается с 1,24 до 0,80 нм при обгаре 18 %, а затем возрастает (при обгаре 82 % – 1,26 нм) [33].

Установлены основные закономерности совмещенного процесса пиролиза-активации технических лигносульфонатов, которые заключаются в том, что первичная пористая структура АУ формируется на стадии карбонизации, тогда как парогазовая активация необходима для раскрытия сформировавшихся пор, что обеспечивает доступ к ним молекул-адсорбтивов. При этом формируется развитая щелевидная пористая структура, включающая микропоры полушириной 0,50–0,64 нм. Соединения натрия, образующиеся при восстановлении сульфита натрия, могут при этом участвовать в топохимических процессах образования микропор [35]. При этом на характеристику активных углей существенное влияние оказывает скорость нагрева материала. Увеличение ее в 5 раз (с 2 до 10 град/мин) приводит к увеличению удельного объема макро- и микропор, но не влияет на объем мезопор.

Эффективный способ получения порошковых АУ из различных видов твердого органического сырья основан на использовании реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора окисления [36]. Путем вдувания частиц измельченного сырья в псевдоожиженный слой более крупных частиц катализатора потоком азота с небольшим содержанием кислорода и водяного пара удается совместить процессы пиролиза сырья и активации образующихся углеродных продуктов, а также обеспечить получение широкого ассортимента АУ. Роль частиц катализатора сводится к ускорению реакций окисления летучих органических продуктов пиролиза сырья в псевдоожиженном слое. Выделяющееся при этом тепло обеспечивает автотермический режим процесса.

Кратковременной (несколько секунд) термообработкой измельченного гидролизного лигнина в псевдоожиженном слое оксидного Al-Cu-Cr катализатора при температурах 670–820 °С получены ПУМ с развитой пористой структурой [37]. Сорбционная емкость углеродных продуктов в отношении иода и реакционная способность в активации водяным паром зависят от режимных параметров процесса термообработки лигнина. Осуществлен подбор условий карбонизации гидролизного лигнина и активации углеродного продукта, обеспечивающих получение качественных ПУМ (объем пор 2,9 см^3/г, удельная поверхность 750–800 м^2/г) с выходом 15–19 % относительно массы сухого лигнина.

Активированные угли, полученные из лигнина, могут применяться для очистки воды от органических примесей (фенол и нефтепродукты) в динамических условиях [38].

Показано, что образцы активных углей, полученных из хлопкового лигнина, проявляют высокую сорбционную емкость по золоту [39]. Предложен механизм сорбции цианидных комплексов золота и других сопутствующих металлов на исследованных образцах активных углей.

Для увеличения пористости, прочности, сорбционной способности, выхода АУ используют различные способы модификации исходного сырья, которые можно условно разделить на несколько групп:

а) предварительное окисление углеродсодержащего сырья;

б) добавка минеральных кислот и кислот Льюиса;

г) импрегнирование щелочами, карбонатами, галогенидами щелочных металлов;

д) добавка связующих.

Кроме того, широко распространены способы модификации уже готовых АУ различными веществами для придания им селективных свойств.

Обработка лигнина, торфа, опилок и их смесей минеральными кислотами (фосфорной, серной) и кислотами Льюиса обусловлена способностью этих веществ выступать в качестве обезвоживающих и порообразующих агентов в процессах карбонизации и активации углеродсодержащего сырья. Механизм их влияния на термолиз углеродсодержащих материалов еще мало изучен. Предполагается, что катализаторы кислотного типа ускоряют реакцию дегидратации, а образующиеся при этом соединения с альдегидными группами конденсируются в высокомолекулярные вещества, что, в конечном счете, приводит к повышенному выходу карбонизованного продукта. Действие различных веществ специфично в отношении выхода и пористости полученного материала. Выход АУ возрастает в присутствии добавок как $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4Cl, NH_4Br, H_2SO_4, H_3PO_4, $SbCl_3$, $CaCl_2$, $CaCO_3$, тетраборат натрия. В присутствии $AlCl_3$ и $FeCl_3$ пористость увеличивается в 1,5 раза.

В случае щелочной обработки углей возрастает количество основных центров, модифицирование серной кислотой увеличивает протоногенную кислотность, а введение перманганата калия и бихромата аммония, окисляя поверхность углей, формирует дополнительные спиртовые, альдегидные и кетонные функциональные группы [40].

Для производства из лигнина активированного угля применяется активация реагентами NaOH, KOH, $ZnCl_2$ и H_3PO_4 при температуре 500 и 900 °С. При этом удельная поверхность активированного угля достигает 1358–1533 м^2/г [41].

Изучено формирование структуры пористых углеродных материалов, получаемых щелочной термоактивацией уксуснокислотного лигнина, выделенного из соломы пшеницы с использованием метода окислительной каталитической делигнификации.

Вследствие одновременно протекающих термоинициируемых реакций взаимодействия щелочного компонента с функциональными группами лигнина, а также процессов конденсации и деполимеризации формируется развитая нанопористая структура карбонизованного продукта. Установлено влияние природы щелочи на строение и сорбционные свойства получаемых нанопористых углеродных материалов (НУМ). Осуществлен подбор условий щелочной термоактивации, позволяющих синтезировать НУМ с уникально высокой удельной поверхностью (до 3000 м^2/г [42].

Получаемые термощелочной активацией нанопористые углеродные материалы могут найти применение в улавливании паров углеводородов и токсичных органических веществ, а также для сорбции водорода и метана.

Для придания активным углям прочностных свойств широко используются связующие различной природы, в частности фенолформальдегидные и другие синтетические смолы, лигносульфаты, пеки, смолы коксования, масла, кислые остатки переработки нефти, жидкое стекло, глина и др.

Изучено влияние режимов карбонизации и последующей активации водяным паром на микроструктуру и молекулярно-ситовые свойства гранулированных пористых углеродных материалов, полученных из гидролизного лигнина Красноярского биохимического завода [43]. Установлено, что малая скорость

нагрева (менее 3 °С/мин) способствует образованию в углеродном продукте микропор со средним размером около 0,56–0,58 нм при температуре карбонизации 700 °С. При этих же условиях, но скорости нагрева более 3 °С/мин образуются микропоры со средним размером пор 0,70–0,78 нм. Активация угля из лигнина водяным паром при 800 °С приводит к формированию АУ с более развитым объемом микропор и шириной 0,6–0,66 нм. Эти активные угли обладают молекулярно-ситовыми свойствами и способны отделять гелий от метана в смесях He–CH_4.

Заключение

Рассмотрены возможные направления и методы утилизации технических лигнинов – отходов целлюлозно-бумажной промышленности (лигносульфонаты, щелочной, сульфатный и таловый лигнины) и гидролизного производства (гидролизный лигнин). Направления утилизации технических лигнинов в исходной форме основаны, главным образом, на их диспергирующих, адгезионных и поверхностно-активных свойствах. Их используют в качестве диспергаторов, эмульгаторов, стабилизаторов, наполнителей, связующих и клеящих веществ, частичных заменителей фенола, добавок к бурильным растворам, бетону, цементу, дубильным веществам, резинам, пластикам, сорбционных материалам. Химическая модификация лигнина позволяет получать новые продукты для различных областей применения: нитролигнина и хлорлигнина, которые применяются при бурении скважин, аммонизированного лигнина – преобразователя ржавчины, фосфорсодержащих лигнинов, сульфатированных и сульфометилированных лигнинов – диспергаторов красок, биоразлагаемых сополимеров лигнина.

Химической переработкой лигнина, который рассматривается в качестве возобновляемого сырья, можно получить низкомолекулярные органические продукты, производимые нефтехимическим синтезом. Реакциями окисления лигнина получают ванилин, сиреневый альдегид, органические кислоты. Процессы пиролиза, терморастворения и гидрогенизации лигнина используются для получения жидких топлив.

Наиболее крупнотоннажным направлением использования гидролизного лигнина является синтез углеродных сорбентов. Наряду с получением аналогов активных древесных углей, разрабатываются новые методы синтеза из лигнина пористых углеродных материалов с регулируемым размером пор, включая углеродные молекулярные сита, с заданным составом поверхностных функциональных групп, с повышенной механической прочностью.

Список литературы

1. Фенгел Д., Вегнер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): Пер. с англ. М.: Лесная пром-сть, 1988. Fengel D., Wegener G. Wood (Chemistry, Ultrastructure, Reactions). Berlin, New York: Walter de Gruyter, 1984.

2. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.

3. Королев Ю.М., Гагарин С.Г. Рентгенографическое исследование преобразований целлюлозы и лигнина при углефикации// *Химия твердого топлива*. 2003. №3. С. 13–20.

4. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств: Учебник для вузов. М.: Лесная промышленность, 1989. 486 с.

5. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М.: Лесная пром-сть, 1981. 296 с.

6. Карманов А.П., Беляев В.Ю., Марченко Т.А.. Кочева Л.С., Монаков Ю.Б. Топологическая структура макромолекул природного лигнина березы// *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2002. Т. 44. № 2. С. 233–238.

7. Марченко Т. А. Топологическая структура макромолекул лиственных лигнинов: Автореф. дисс. … канд. хим. наук/ Архангельский государственный технический ун-т. Архангельск, 2002. 18 с.

8. Micic Miodrag, Benitez Ivan, Ruano Melanie, Mavers Melissa, Jeremic Milorad, Radotic Ksenija, Moy Vincent, Leblanc Roger M. Probing the lignin nanomechanical properties and lignin-lignin interactions using the atomic force microscopy// *Chem. Phys. Lett*. 2001. V. 347. № 1–3. P. 41–45.

9. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород// *Российский химический журнал*. 2004. Т. 48. №3. С. 4–19.

10. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная пром-сть, 1983. 200 с.

11. Wrzesniewska-Tosik K., Tomaszewski W., Struszczyk H. Manufacturing and thermal properties of lignin-based resins// *Fibres and Text. East. Eur.* 2001. V. 9. № 2. P. 50–53.

12. Космачевская Н. В., Синегибская А. Д., Донская Т. А., Космачевская Н. П. Утилизация талового лигнина в производстве фенолформальдегидных смол// Контроль и реабилитация окружающей среды: Сб. тр. 2 Междунар. симпозиума. Томск, 2000. С. 271–272.

13. Капустина И.Б., Якимцов В.П., Казазян В.И.. Применение гидролизного лигнина для получения композиционных материалов// *Химия в интересах устойчивого развития*. 2003. 11. № 3. С. 489–492.

14. Шибаева Г.Н., Хрулев В.М.. Технология и свойства лигноминеральных отделочных композиций// *Изв. вузов «Строительство»*. 2003. № 1. С. 43–44.

15. Михалко И.К., Тавлинова Т.И., Денисова Н.П.. Использование отхода гидролизной промышленности – лигнина в качестве ПАВ и наполнителя в обувные клеи// Экология, технология и оборудование: Межвузовский сборник научных трудов. – Ростов н/Д: Изд. центр ДГТУ, 2001. С. 50–51.

16. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В., Королькова И.В. Состав и связующие свойства лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины пихты, осины и березы в среде уксусной кислоты// *Химия растительного сырья*. 2010. №3. С. 55–60.

17. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Кузнецов Б.Н. Использование связующих из лигнина при получении древесных композиционных материалов// Сб. тр. междунар. конф. «Композит 2010», Саратов, 2010. С. 217-219.

18. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Геращенко И.И. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов// *Химико-фармацевтический журнал*. 2008. Т. 42. № 7. С. 30–33.

19. Попова О.В., Александров А.А., Данченко И.Е., Сойер В.Г. Синтез фосфорсодержащих лигнинов и их использование для получения новых материалов// *Изв. вузов «Химия и химическая технология»*. 2002. Т. 45. № 6. С. 163–168.

20. Hatakeyama H. Possibility of obtaining ecological polymers with the use of plant components// *Petrotech*. 2000. V. 23. №9. P. 724–730.

21. Bullock James, Krapp Michael, Siemensmeyer Karl. Wassrige Farbmittelzubereitung fur den Tintenstrahldruck. Заявка 10042900 Германия, 2002. DE.

22. Форостян Ю.Н., Ерофеев М.Л., Форостян Е.И. Способ получения металлопроизводных лигнина. Патент 44947 Украина. 2002. UA.

23. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Kuznetsova S.A., Taraban'ko V.E., Ivanchenko N.M. The study of different methods of bio-liquids production from wood biomass and from biomass/polyolefine mixtures// *International Journal of Hydrogen Energy.* 2009. V. 34. P. 7051–7056.

24. Bridgwater A.V., Grassi G. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization. London: Elsevier applied science,1990. 377 p.

25. Process for conversion of lignin to reformulated hydrocarbon gasoline. Shabtai J.S., Zmierkzar W.W., Chornet E. The University of Utah Research Foundation. Патент 5959167 США. 1999. НПК 585/242.

26. Celeghini R., Mauro L.F. Optimization of the direct liquefaction of lignin obtained from sugar cane bagasse// *Energy Sources*. 2001. V. 23. № 4. P. 369–375.

27. Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Cebolla V.L., Weber J.V., Collura S., Finqueneisel G., Zimny T.J. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures: Part IV: Catalytic pyrolysis of pine wood and polyolefinic polymers mixtures in hydrogen atmosphere// *J.Anal. Appl. Pyrol*. 2006. V.76. P. 265–270.

28. Береговцова Н.Г., Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н. Исследование состава жидких продуктов термических превращений лигнина// *Журнал Сибирского федерального университета. Химия.* 2010. № 1. С. 36–44.

29. Гоготов А.Ф., Рыбальченко Н.А., Бабкин В.А. Достижения и проблемы переработки лигнина в ароматические альдегиды (обзор)// *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. Вып. 9. №2. С. 161–167.

30. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н. Влияние природы лигнина на эффективность каталитического окисления в ванилин и сиреневый альдегид// *Изв. РАН, сер.хим.* 1995. N 2. С.375–379.

31. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях// *Химия растительного сырья*. 2000. №2. С. 5–15.

32. Лунева Н.К., Сафонова А.М., Рекашова Н.И., Гончарова И.А. Получение активных углей на основе термического разложения биомассы// Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности: Сб. тр. Междунар. экологического конгресса. СПб., 2000. Т. 1. С. 582.

33. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья// *Российский химический журнал*. 2004. Т. 48. №3. С. 89–94.

34. Фенелонов С. Б. Пористый углерод. Красноярск, 1995. 518 с.

35. Бельков В.М. Методы, технологии и концепция утилизации углеродсодержащих промышленных и твердых бытовых отходов// *Химическая промышленность*. 2000. №11. С.8–25.

36. Кузнецов Б.Н. Углеродные подложки из природного органического сырья и палладиевые катализаторы на их основе// *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. №4. С. 612–620.

37. Kuznetsov B.N., Shchipko M.L., The conversion of wood lignin to char materials in fluidized bed of Al-Cu-Cr oxide catalysts. 1995, Bioresource Technology, v.52, p. 13-19.

38. Юнусов М.П., Перездриенко И.В., Умаров У.Т., Шерматов Б.Э. Сорбционные свойства активного угля, полученного из хлопкового лигнина, и его применение для очистки воды от органических веществ// Химия и технология воды. 2001. Т.23. № 6. С. 607–611.

39. Юнусов М.П., Перездриенко И.В., Намазбаев Ш.Н., Молодоженюк Т.Б. Исследование сорбции золота из водного раствора лигниновым активированным углем// Химическая промышленность. 2003. № 8. С. 8–11.

40. Юнусов М.П., Перездриенко И.В., Молодоженюк Т.Б., Намазбаев Ш.Н. Исследование влияния модифицирования на процесс формирования поверхностных центров активных углей, полученных из хлопкового лигнина // Химическая промышленность. 2003. № 8. С. 3–7.

41. Hayashi Jun'ichi, Muroyama Katsuhiko, Gomes Vincent G., Watkinson A. Paul. Fractal dimensions of activated carbons prepared from lignin by chemical activation// *Carbon*. 2002. V. 40. № 4. P. 630–632.

42. Микова Н.М., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. Изучение свойств нанопористых углеродных материалов, полученных щелочной активацией растительных полимеров// Сб. тр. Всерос. науч.-практ. конф. «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения». Красноярск, 2009. С. 391–397.

43. Baklanova O.N., Plaksin G.V., Drozdov V.A., Duplyakin V.K., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin// *Carbon*. V. 41. 2003. P. 1793–1800.

Methods of Industrial Lignins Utilization

Valentina V. Simonova[a],
Tatiana G. Shendrik[a] and Boris N. Kuznetsov[b]
[a] Institute of Physical and Organic Chemistry
and Coal Chemistry, NAS,
70 R. Luxemburg st., Donetsk, 831114 Ukraine
[b] Institute of Chemistry and Chemical Technology
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia

Possible directions and method of utilization of industrial lignins – large-tonnage waste of pulp and hydrolysis plants were considered in this survey. Ways of lignins utilization in the initial form are based on the use of their dispersing, adhesive and surface-active properties. They are used in different branches of industry as dispersing, antiaging, binding, and glue agents, emulsifiers, filling compounds, sorption materials.
Chemical modification of lignins allow of obtain new products for different fields of application: nitrolignin and chlorlignin for boring, sulfonated lignin for dyes dispersion, biodegraded polymers etc. Chemical processing of lignins makes also possible to obtain aromatic aldehydes, organic acids, liquid fuels.
The most large-scale direction of industrial lignins utilization is the synthesis of carbon sorbents. At present the new methods of lignin thermal conversion to porous carbon materials with regulated sizes of pores, with required surface functional groups and high strength properties are studied.

Keywords: industrial lignins, utilization, processing, modified lignins, organic products, active carbons.