

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630*863

В. С. Болтовский, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

СОСТАВ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ИЗ ОТВАЛОВ ОАО «БОБРУЙСКИЙ ЗАВОД БИОТЕХНОЛОГИЙ» И РАЦИОНАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Исследован состав гидролизного лигнина из отвалов ОАО «Бобруйский завод биотехнологий». Показано, что в результате длительного хранения произошло уменьшение суммарного содержания полисахаридов при существенно меньшей деградации собственно лигнина. Рассмотрены основные направления использования гидролизного лигнина и даны рекомендации по наиболее перспективным и рациональным направлениям его утилизации: получение топливных брикетов и пеллет, органо-минеральных удобрений, сорбентов.

The composition of a hydrolytic lignin from dumps of JSC Bobruisk Plant of Biotechnologies is investigated. It is shown that long storage of lignin resulted in the reduction of the total content of polysaccharides at significantly smaller degradation of the actual lignin. The main directions of use of a hydrolytic lignin are considered, and recommendations about the most perspective and rational directions of its utilization are made: receiving fuel briquettes and pellets, organo-mineral fertilizers and sorbents.

Введение. Лигнин клеточной ткани растительной биомассы является высокомолекулярным природным полимером ароматического строения, который при гидролитической переработке в результате поликонденсационных превращений образует трехмерную сетчатую структуру и представляет собой сложный комплекс, включающий вторичные ароматические структуры (собственно лигнин, значительно измененный при гидролизе), часть непрогидролизованых полисахаридов и неотмытых моносахаридов, вещества лигногуминового комплекса, минеральные и органические кислоты, зольные элементы и другие вещества [1, 2].

Проблема утилизации гидролизного лигнина существует, начиная с создания отрасли, и кардинально не решена до настоящего времени, несмотря на многочисленные способы его переработки, в том числе реализованные в промышленности.

Основными направлениями переработки гидролизного лигнина являются [3]: использование в натуральной форме (в черной и цветной металлургии, в производстве легковесных огнеупорных изделий – в качестве выгорающей добавки, при получении бытового топлива, в качестве адсорбента и др.), после термической переработки (получение лигнинных, активных и гранулированных углей), после химической переработки (получение нитролигнина и его модификаций, коллактивита, биологически активных веществ – аммонийных солей поликар-

боновых кислот и лигностимулирующих удобрений, лечебного лигнина и «полифепана», применяемых в качестве энтеросорбента для профилактики и лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта животных и людей взамен активированного угля), а также в качестве энергетического топлива.

На территории Республики Беларусь в отвалах, которые занимают значительные площади и представляют опасность для окружающей среды, накопилось значительное количество гидролизного лигнина, достаточное для промышленной переработки.

Опубликованные в литературе сведения характеризуют химический состав и свойства гидролизного лигнина, полученного после гидролитической переработки растительного сырья. Для квалифицированного решения о наиболее рациональных способах использования лигнина из отвалов необходимо определение его свойств и выбор наиболее перспективных направлений его переработки.

Основная часть. Для анализа использовали образцы гидролизного лигнина, отобранные в соответствии с требованиями ТУ ВУ 004791190. 005-98 из отвала ОАО «Бобруйский завод биотехнологий», расположенного в поселке Титовка на опытно-промышленном участке полевой сушки лигнина.

Определение компонентного химического состава образцов лигнина гидролизного и изготовленных из него брикета и пеллет проводили

методами анализа, принятыми в химии древесины и целлюлозы [4] и гидролизном производстве [5].

Термогравиметрический анализ образцов древесины сосны, березы и лигнина гидролизного проводили на приборе TA-4000 METTLER TOLEDO (Швейцария) при следующих условиях: навеска образца 30 мг, скорость подъема температуры 5°С/мин в интервале 25–500°С, продувка воздухом 200 мл/мин.

Результаты определения содержания основных компонентов в образцах лигнина гидролизного из отвала приведены в табл. 1.

Сравнение результатов анализа лигнина гидролизного из отвалов с усредненным составом лигнина, полученного непосредственно после гидролитической переработки древесины (табл. 2) показывает, что в результате длительного хранения произошло уменьшение суммарного содержания полисахаридов при существенно меньшей деградации собственно лигнина.

В то же время гидролизный лигнин содержит те же основные компоненты, что и древесина (табл. 3), но меньшее количество полисахаридов и большее – негидролизующего при гидролитической обработке собственно лигнина, т. е. представляет собой древесину после гидролизной обработки (растительную биомассу).

Результаты термогравиметрического анализа древесины и гидролизного лигнина (потери массы и дифференциальной термо-гравиметрии, характеризующей скорость потери массы), показали, что термическое разложение

древесины сосны и березы и лигнина гидролизного происходят аналогично:

– в диапазоне температур 25–100°С происходит удаление свободной влаги (потеря массы древесины сосны и березы составляет 6,2–6,4% соответственно, лигнина гидролизного – 3,8–4,2%);

– при температурах выше 100 и до 300°С происходит десорбция связанной воды с потерей массы древесины 4,2–4,3% и лигнина гидролизного 4,1–5,5%;

– максимальная скорость потери массы древесины, сопровождающаяся ее активным термораспадом и потерей массы наблюдается при температуре 300°С, лигнина гидролизного – 280°С, т. е. основные компоненты исходной древесины и древесины после гидролизной обработки (лигнина гидролизного) сгорают практически в одном температурном интервале;

– при дальнейшем повышении температуры происходит более глубокая деструкция, потеря массы и карбонизация с образованием углистого остатка в количестве 2,3–5,5% при сжигании древесины и 3,9–5,9% – лигнина гидролизного.

Результаты термогравиметрического анализа подтверждают результаты и выводы, сделанные на основании определения химического компонентного состава древесины и лигнина гидролизного о том, что лигнин гидролизный представляет собой древесину после гидролизной обработки и аналогичен по свойствам при сгорании древесине.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в лигнине гидролизном из отвала,
% от массы абсолютно сухого вещества

Наименование компонента	Усредненные значения в пробах, отобранных на глубине, м		
	2	4	6
Всего полисахаридов, в т. ч.:	21,51	19,61	17,67
– легкогидролизующих	1,63	1,65	1,80
– трудногидролизующих	19,88	17,96	15,87
Целлюлоза	18,86	17,04	19,95
Лигнин	47,94	52,71	49,32
Зола	9,56	5,65	10,61
Кислотность (в пересчете на H ₂ SO ₄)	0,1	0,1	0,1

Таблица 2

Содержание основных компонентов в древесине
после гидролизной обработки (лигнине гидролизном)

Наименование компонента	Содержание, % от массы абсолютно сухого вещества	
	[2]	[7]
Полисахариды	12,6–31,9	19,9
Собственно лигнин	48,3–72,0	57,1
Кислотность (в пересчете на H ₂ SO ₄)	0,4–2,4	–
Зольность	0,7–9,6	–

Примечание. В работе [7] приведены данные по определению гидролизного лигнина Бобруйского гидролизного завода; в качестве полисахаридов – содержание только целлюлозы.

Таблица 3

Химический состав древесины различных пород [1]

Наименование компонента	Содержание, % от массы абсолютно сухого вещества			
	Ель	Сосна	Береза	Осина
Всего полисахаридов, в т. ч.:	65,3	65,5	65,9	64,3
– легкогидролизуемых	17,3	17,8	26,5	20,3
– трудногидролизуемых	48,0	47,7	39,4	44,0
Целлюлоза*	46,1 (44,2)	44,1 (43,3)	35,4 (41,0)	41,8 (43,6)
Лигнин	28,1 (29,0)	24,7 (27,5)	19,7 (21,0)	21,8 (20,1)
Зола	0,3	0,2	0,1	0,3

* В скобках приведено содержание целлюлозы без гемицеллюлоз и лигнина по данным источника [6].

Направления использования гидролизного лигнина разнообразны. Перспективными для промышленного производства являются, например, продукты, основанные на его высоких сорбционных свойствах (сорбенты, в т. ч. энтеросорбенты медицинского назначения – лечебный лигнин и полифепан) [4], активные угли, удобрения пролонгированного действия и другие продукты [3]) и его теплотворной способности (в качестве топлива). Теплотворная способность гидролизного лигнина при влажности 60% составляет 7750 кДж/кг, при 65% – 6150 кДж/кг и при 68% – 5650 кДж/кг. Средняя теплотворная способность абсолютно сухого лигнина равна 24 870 кДж/кг [2].

В настоящее время на подведомственном ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» предприятию освоено производство брикетов топливных (ТУ ВУ700068910.019-2008) и пеллет из гидролизного лигнина.

Результаты определения содержания основных компонентов брикетов и пеллет, изготовленных из лигнина гидролизного приведены в табл. 4.

Как видно из приведенных в табл. 4 результатов, по содержанию основных компонентов брикеты и пеллеты практически не отличаются от лигнина гидролизного, из которого они изготовлены, и от древесины, но имеют меньшее содержание полисахаридов и большее лигнина.

Перспективно крупнотоннажное использование гидролизного лигнина в сельском хозяйстве в качестве органического удобрения (в натуральном виде), органо-минерального удобре-

ния (в смеси с минеральными компонентами или отходом микробиологической промышленности – отработанной культуральной жидкостью после ферментации микроорганизмов, или в смеси с различными минеральными веществами после компостирования – *биогаз*), лигностимулирующего удобрения (после модификации путем окислительной деструкции различными способами с одновременным обогащением азотом и микроэлементами).

Применение удобрений на основе гидролизного лигнина обеспечивает:

- улучшение физических свойств почвы и условий развития сапрофитных грибов;
- создание рыхлого поверхностного слоя, обеспечивающего нормальный водно-воздушный обмен;
- активирование процессов нитрификации в почве;
- пролонгированное действие, создающее условия для удерживания питательных веществ (благодаря высокой адсорбционной способности лигнина) и их постепенного потребления корневой системой растений и препятствующее их быстрому вымыванию атмосферными осадками и почвенными водами;
- ускорение роста и прибавку урожая сельскохозяйственных растений (например, внесение лигнина в смеси с аммиаком или мочевиной повышает урожайность озимой ржи на 16–17%, лигностимулирующего удобрения в количестве 0,4 т/га приводит к приросту урожая картофеля на 15–30% [3]).

Таблица 4

Содержание основных компонентов в изготовленных из лигнина гидролизного брикете и пеллетах, % от массы абсолютно сухого вещества

Наименование компонента	Брикеты	Пеллеты
Всего полисахаридов, в т. ч.	19,25	19,67
– легкогидролизуемых	2,13	2,17
– трудногидролизуемых	17,12	17,50
Целлюлоза	15,90	16,81
Лигнин	46,41	44,73
Зола	8,97	9,30
Кислотность (в пересчете на H ₂ SO ₄)	0,1	0,1

Полученные на основе гидролизного лигнина сорбенты имеют следующие преимущества [5]:

- обладают высокой сорбционной способностью. Удельная поверхность исходного гидролизного лигнина, содержащего 15,2% целлюлозы, составляет 10,14 мг/г, а полученного на его основе после соответствующей обработки энтеросорбента медицинского назначения (лечебного лигнина) – 16,3 мг/г, объем пор исходного лигнина – 0,651 см³/г, лечебного лигнина – 0,816 см³/г [4]. Суммарный объем пор полифепана – 0,8–1,3 см³/г. Коэффициенты распределения цезия и стронция между их модельными растворами и энтеросорбентом достигают 400–900, а сорбция микроорганизмов из культуральных сред – 108 клеток/г препарата;

- имеют низкую себестоимость, т. к. являются остатком после гидролитической обработки растительной биомассы;

- являются натуральной растительной биомассой;

- имеют низкую зольность при сжигании.

Возможные области применения:

- очистка техногенных растворов, промышленных и ливневых сточных вод;

- использование в медицинских целях в качестве энтеросорбента;

- сорбция жидких низко- и среднерадиоактивных отходов;

- использование при очистке газов от радионуклидов и тяжелых металлов;

- использование в установках индивидуального и коллективного пользования для очистки воды;

- выделение редкоземельных, драгоценных и цветных металлов;

- других областях применения, в качестве природных фитосорбентов.

Наиболее рациональными с точки зрения крупнотоннажной переработки гидролизного лигнина в Республике Беларусь, помимо производства брикетов и пеллет для использования в качестве топлива, является получение сорбентов, в том числе для очистки производственных сточных вод, и органических или органо-минеральных удобрений.

Литература

1. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная пром-сть, 1989. 496 с.

2. Безотходное производство в гидролизной промышленности / А. З. Евилевич [и др.]. М.: Лесная пром-сть, 1982. 184 с.

3. Эпштейн Я. В., Ахмина Е. И., Раскин М. Н. Рациональные направления использования гидролизного лигнина // Химия древесины, 1977. № 6. С. 24–44.

4. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.

5. Емельянова И. З. Химико-технический контроль гидролизных производств. М.: Лесная пром-сть, 1976. 328 с.

6. Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесная пром-сть, 1973. 400 с.

7. Леванова В. П. Лечебный лигнин. СПб.: Центр сорбционных технологий, 1992. 136 с.

Поступила 12.02.2014