

УДК 676.1

Т.А. Савицкая, проф., канд. хим. наук
Н.Г. Цыганкова, вед. науч. сотр., канд. хим. наук
С.Е. Макаревич, ст. науч. сотр.
Д.Д. Гриншпан, проф., д-р хим. наук
savitskayaTA@bsu.by (БГУ, г.Минск)

«ЗЕЛЕНАЯ» ХИМИЯ В НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЛИГНИНА

К приоритетам устойчивого развития безусловно относится «зеленая» экономика. В Национальном сообщении «Устойчивое развитие Республики Беларусь на принципах «зеленой» экономики»(2012 г.) указаны направления перехода страны к «зеленой» экономике как важному инструменту обеспечения устойчивого развития и экологической безопасности. Такая трансформация предполагает создание «зеленых» технологий и «зеленой» продукции, а это в нашей республике невозможно без развития «зеленой» химии, поскольку химическая отрасль является важнейшей отраслью промышленности. «Зеленой» химией сегодня называют любые усовершенствования химических процессов, которые положительно влияют на состояние окружающей среды. По определению ИЮПАК «зеленая» химия – это изобретение, разработка и применение химических продуктов и процессов, уменьшающих или исключающих использование и образование опасных веществ.

Направление «зеленая» химия сформировалось в 90-ых годах прошлого века и за прошедшие три десятилетия стало одной из ведущих научных парадигм, лежащих в основе современных химических производств. Проведенный несколько лет назад анализ осведомленности российских промышленных предприятий [1] о «зеленой» химии и ее принципах показал, что в своей практической или научной деятельности с этим понятием сталкивались только 43% предприятий, остальные либо не имели с этим дела (28%), либо затруднились ответить на этот вопрос (29%). При этом даже те предприятия, которые внедрили в своей деятельности хотя бы один из двенадцати принципов «зеленой» химии, не знали, что эта деятельность имеет к ней отношение. Отсутствие подобного опроса на предприятиях химической промышленности нашей республики не дает основания полагать, что ситуация коренным образом отличается от вышеупомянутой. Для того, чтобы «зеленая» химия стала инструментом, востребованным химической отраслью, необходимо не только максимально информировать заинтересованных лиц о ее принципах и подходах, но и уделить

серьезное внимание как изучению «зеленой» химии в университетах, готовящих специалистов-химиков, так и проведению анализа разрабатываемых белорусскими учеными технологий с точки зрения их соответствия ее принципам.

Одним из принципов «зеленой» химии является использование растительной биомассы как возобновляемого источника сырья вместо сырой нефти для производства химических веществ и химических продуктов. Древесная биомасса в основном состоит из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ. Целлюлоза является основным компонентом древесины, а лигнин является основным побочным продуктом извлечения целлюлозы. Наш «зеленый» подход к обоим этим полимерам привел к созданию нового экологически безопасного процесса производства гидратцеллюлозных волокон и нового сорбента для удаления нефтяных разливов на основе гидролизного лигнина. Особо следует отметить, что разработанный подход предусматривает использование двух основных компонентов древесины в рамках цикла «from cradle to cradle» («от колыбели до колыбели»), который составляет основу концепции циклической экономики («circular или closed-loop economy»), являющейся альтернативой традиционной линейной экономики. Разработка практически замкнутого цикла переработки основных компонентов древесины: целлюлозы и лигнина в экологически безопасные продукты с помощью «зеленых» технологий явилась результатом тридцатилетней деятельности лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки НИИ физико-химических Белорусского государственного университета.

Целлюлоза является основным структурным материалом в клеточной стенке растений и на ее долю приходится 45% древесной массы. В мире приблизительно 2% от среднегодового объема всей перерабатываемой биомассы используется для производства искусственных волокон из регенерированной целлюлозы (гидратцеллюлозных волокон), которые при изготовлении одежды отличаются повышенной комфортностью и аналогичны по свойствам хлопковым. Однако в отличие от последних биомасса, идущая на их производство, не выращивается на пахотных землях и поэтому создание безопасного производства гидратцеллюлозных волокон является важным шагом в направлении защиты окружающей среды. Достаточно парадоксальным является тот факт, что в основе современного производства экологически чистых и биоразлагаемых гидратцеллюлозных волокон лежит самый вредный в производстве химических волокон вискозный процесс, который чрезвычайно сильно загрязняет окружающую среду. При производстве 1 т вискозного волокна выбрасывается в атмосферу

0,7–1,0 млн. м³ воздуха, содержащего сероводород и сероуглерод, а объем сточных вод, загрязненных сульфатом цинка, составляет до 1000 м³.

Мы начали разработку бессероуглеродных процессов получения гидратцеллюлозного волокна в 80-ых годах прошлого века, т.е. еще до того, как отцы-основатели «зеленой» химии П.Анастас и Дж.Уорнер сформулировали ее двенадцать принципов. За это время было предложено три процесса: с применением системы диметилформамид–тетраоксид диазота, водный раствор хлорида цинка и водный раствор ортофосфорной кислоты. Первый процесс по сравнению с вискозным обеспечивал выполнение следующих принципов «зеленой» химии: использование температуры окружающей среды для приготовления прядильного раствора, сокращение выбросов в атмосферу почти в 10 раз, сбросов сточных вод почти в 100 раз. Единственным недостатком было использование токсичного газообразного тетраоксида диазота на стадии растворения целлюлозы, при этом выделение газообразного продукта при формировании прекращалось вследствие образования комплекса тетраоксида диазота с ДМФА и целлюлозой. Несомненным достоинством данного растворителя является возможность совмещения в нем целлюлозы с большим числом синтетических полимеров, нерастворимых в водных средах, например, с полиметилметакрилатом, поливинилхлоридом и др. Из приведенного выше обсуждения ясно, что этот процесс не подходит для крупнотоннажного производства волокон, в то время как производство по этой технологии небольшого объема волокон для специальных целей может представить интерес.

Второй разработанный нами процесс получения гидратцеллюлозных и структурно-смешанных с полиакрилонитрилом волокон из водных растворов хлорида цинка соответствовал следующим принципам «зеленой» химии: устранение газовых выбросов, сокращение числа промежуточных стадий при производстве продукта по сравнению с вискозным в 2 раза. Пессимистический прогноз в отношении развития производства гидратцеллюлозных волокон этим способом основывался на недостаточно высоких механических характеристиках волокна (прочность на разрыв 1–15 сН/текс и удлинение 10–12%), которые были достигнуты на имеющемся в то время прядильном оборудовании. Реальной альтернативой вискозному процессу сегодня может стать предложенная нами бессероуглеродная технология получения гидратцеллюлозных формованных изделий с использованием ортофосфорной кислоты в качестве растворителя целлюлозы. Ортофосфорная кислота доступна, имеет низкую токсичность и одновременно

является хорошим растворителем для других полимеров: полиакрилонитрила, его сополимеров, поливинилового спирта, хитозана, полиамида и др., растворы которых совместимы с растворами целлюлозы. Принципиальная схема замкнутого процесса получения гидратцеллюлозных волокон по новой технологии и описание его основных стадий приведены в работе [2]. Аппаратурное оформление технологии защищено патентами. Новый процесс успешно прошел стадию масштабирования на ОАО «СветлогорскХимволокно», где была создана опытно-промышленная установка производительностью 3000 кг/год. По данной технологии также получены целлюлозно-хитозановые нити с хорошими механическими показателями (прочность 25–30 сН/текс), которые гигроскопичны, нерастворимы в воде, устойчивы к действию разбавленных щелочей, большинству органических растворителей, обладают свойством самозатухаемости и антибактериальности. При увеличении количества в волокне хитозана до 30 % кислородный индекс возрастает от значения 18 % до 57,0%, что изменяет группу огнезащитной эффективности целлюлозного волокна от «горючее легковоспламеняющееся» до «негорючее специального назначения».

Для волокон и нитей, полученных по новой практически безотходной технологии из прядильных растворов в ортофосфорной кислоте, предложено общее название «Гринцел» (Greencel), которое отражает её соответствие принципам «зеленой» химии.

Побочный продукт этого производства – отработанная осадительная ванна – представляет собой 40 % водный раствор моно- и ди-гидрофосфата калия. Она может быть непосредственно использована в качестве удобрения либо в жидком виде, либо в виде сухого порошка, образующегося после выпаривания воды, так как ее компоненты входят в состав удобрений, импортируемых сегодня в Республику Беларусь. Еще одним оригинальным решением проблемы утилизации осадительной ванны явилось органо-минеральное удобрение на основе отработанной осадительной ванны и гидрофобизированного гидролизного лигнина.

Лигнин – второй после целлюлозы полимер, составляющий в биомассе дерева до 35%. Для гидролизного лигнина, отвалы которого в республике составляют около 4,3 млн. тонн, была разработана технология получения уникального сорбента «Лигносорб» для ликвидации разливов нефтепродуктов и утилизации их отходов, и произведено более 3 тыс. тонн. Он отличается от других известных сорбентов тем, что в течение нескольких секунд превращает жидкие нефтепродукты в твердые композиты. В отличие от синтетических сорбентов, продукты сгорания которых экологически небезопасны, «Лигносорб»

в нефтенасыщенном состоянии может быть утилизирован как композиционное топливо. По теплотворной способности (высшая теплота сгорания 25–30 кДж/кг) оно не только не уступает, но и превосходит известные виды твердых топлив. Его можно использовать как в виде твердой гранулированной массы, так и в виде пеллет. На ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» уже наработано 3 тыс. тонн композиционного топлива.

Лигнино-минеральное удобрение протестировано в РУП «Институт почвоведения и агрохимии» НАН Беларуси и УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия» путем агрохимического культивирования на дерново-подзолистых почвах озимых, яровых зерновых культур и кукурузы на зеленую массу, выращивания овощей в закрытом грунте. Зафиксировано увеличение практических показателей по сравнению со стандартным удобрениями: суперфосфатом аммония и монофосфатом калия.

Таким образом, комплексный подход к рациональному использованию основных компонентов древесины – целлюлозы и лигнина – позволил замкнуть технологические схемы получения гидратцеллюлозного волокна и лигнинового сорбента с образованием комплексного органо-минерального удобрения, которое обеспечивает эффективное воспроизведение биомассы и, таким образом, реализацию стратегии циркуляционной экономики «от колыбели до колыбели». Именно к таким «зеленым» стратегическим подходам стремится сегодня весь мир на пути к «зеленой» экономике, «зеленой» цивилизации и устойчивому развитию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасова, Н.П. Зеленая химия и российская промышленность / Н.П. Тарасова, А.С. Макарова, С.Ю. Вавилов, С.Н. Варламова, М.Ю.Щукина // Вестн. Росс. акад. наук. 2013, т.83, Т 12.– С. 1–8.
2. Grinshpan, D. Good real world example of wood-based sustainable chemistry / D. Grinshpan, T. Savitskaya, N. Tsygankova, S. Makarevich, I. Kimlenka, O. Ivashkevich // Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2017, vol.5. – P.1 – 13. doi.org/10.1016/j.scp.2016.11.001