

ты водоочистной станции г. Минска / А. Ю. Шуберт // Водоснабжение, химия и прикладная экология: материалы II Междунар. науч.-практ. конф. (Гомель, 22 марта 2022 г.) / М-во трансп. и коммуник. Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель: БелГУТ, 2022. – С. 151–153.

УДК 625.7

М.А. Зильберглейт, проф., д-р хим. наук; О. Г. Севастей, науч. сотр.;
В.И. Чепрасова, ст. науч. сотр., канд. техн. наук;
Т.В. Камлюк, науч. сотр.;
Е.В. Габалов, ст. преп., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В РЕАКЦИЯХ ТЕРМОЛИЗА, НУКЛЕОФИЛЬНОГО И ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ

Гидролизный лигнин (ГЛ), который в настоящее время по прежнему занимает значительные площади на свалке «Бобруйского завода биотехнологий» имеет неоднородный и сложный состав, который зависит от вида сырья и применяемых технологических режимов гидролиза. В нем содержится собственно лигнин, значительно измененный при гидролизе (40–88 % мас.), трудногидролизуемые полисахариды (13–45 % мас.), смолистые и гуминоподобные вещества (5–19 % мас.), зольные элементы (2–15 % мас.).

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.

Известны ряд модификаций гидролизного лигнина, которые в основном сводятся к замене части фенола в производстве фенолформальдегидных смол, получение энтеросорбента для медицинских и ветеринарных целей (препарат Полипепфан), использование его в смеси с торфяной крошкой в качестве твердого топлива. В свое время было исследовано и доведено до промышленного производства применение гидролизного лигнина после его нитрования как стимулятора роста растений, а также непосредственная деградация в гумусовые соединения.

Примерно в 1975–1980 годах в опытно-промышленных масштабах

был реализован вариант гранулирования гидролизного с минеральными удобрения для непосредственного внесения в почву. Кроме этого следует указать на производство сульфопроизводных бензолнитрополикарбоновых кислот, пригодных для управления вязкостью глиняных растворов в нефтедобыче.

Какие же реальные направления использования гидролизного лигнина стоит предложить для исследования и при получении положительного заключения и для использования.

Термолиз. Существует ряд работ в которых был исследован процесс термолиза гидролизного лигнина. При этом важно заметить, что выход угля составляет 30–35% , что выше, если использовать для получения угля древесины. Таким образом, процесс сопровождается выделением жидких и газообразных продуктов, которые могут быть сожжены, что позволит компенсировать часть затрат на процесс. Содержание углерода в продукте близко к 70%, что позволяет рассматривать его как восстановитель в металлургических процессах. Правда содержание углерода в коксе для металлургических процессов не менее 95% и поэтому вряд ли продукт термолиза, полученный при относительно невысоких температурах, может выдержать конкуренцию. В разных исследованиях было показано, что теплотворная способность угля из гидролизного лигнина соответствует аналогичной величине для полукокса и поэтому продукт термолиза может использоваться как бездымное твердое топливо. Одновременно следует отметить, что вариант разработки однокомпонентных (самоспекающихся) углеродных конструкционных материалов из продукта термолиза гидролизного лигнина так до сих, и не опробован.

Дальнейшим направлением модификации гидролизного лигнина может являться использование способности ароматических ядер лигнина, активированных фенольными гидроксилами вступать в реакцию электрофильного замещения. Из всего ряда продуктов следует упомянуть два вида: нитролигнин и нитрозолигнин. При этом получение последнего должно протекать при температурах не намного превышающих комнатную. Очевидно, нитрование гидролизного лигнина нельзя отнести к экологически безопасным процессам, так как процесс сопровождается выделением окислов азота, которые должны быть поглощены водными растворами щелочи, что конечно усложняет технологию процесса. Однако, в настоящее время уровень оформления технологических процессов позволяет справиться с этой задачей, что позволит получить дополнительно азотсодержащие удобрения.

Достаточно перспективным на наш взгляд является использование лигнина модифицированным азотной и азотистой кислотой как ком-

плексообразователя, образующего достаточно устойчивые комплексы.

Фосфорилирование. Механизм этой реакции неизвестен до сих пор, однако твердо доказано, что в молекуле целлюлозы имеются остатки полифосфорных кислот. Существует достаточно большое число способов ввода остатка полифосфорных кислот в молекулу целлюлозы, среди которых наиболее простым и достаточно эффективным является способ обработки субстрата смесью концентрированной фосфорной кислоты и мочевины.

Карбоксиметилирование это типичная реакция нуклеофильного замещения проводимая между соединениями, имеющими гидроксильную или фенольную группу с монохлоруксусной кислотой в щелочной среде. Для гидролизного лигнина в целом стоит ожидать замену части фенольных и спиртовых гидроксильных групп на карбоксильную группу, что должно гарантировать повышение объемной емкости и сорбции к различным красителям основного характера.

Гидроксילирование. Так и в случае с нитрованием и нитрозированием следует исследовать возможность гидроксילирования гидролизного лигнина водными растворами формальдегида и щелочной и кислой среде. Если такой процесс возможен, то макромолекула субстрата обогатится дополнительными спиртовыми гидроксильными группами.

Окисление. Достаточно простой способ повышения количества реакционноспособных групп в макромолекуле лигнина. В качестве окислителя может использоваться растворы перекиси водорода, надуксусной или надмуравьиной кислоты, кислород и другие перекисные соединения.

Возможные гипотетические структуры продуктов модификации гидролизного лигнина приведены ниже.

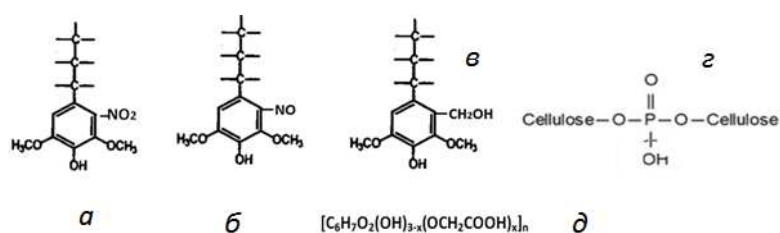


Рисунок – Гипотетические структуры продуктов модификации гидролизного лигнина а-нитрование, б-нитрозирование, в-гидроксילирование, г-фосфорилирование, д-гидроксиметилирование