

УДК 547. 992

## Переработка лигнина с использованием конверсионных продуктов и производственных отходов

А. К. ЦВЕТНИКОВ, Л. Н. ИГНАТЬЕВА, Ю. М. КАПЛИН, В. М. БУЗНИК

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН,  
проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022 (Россия)**E-mail: chemi@online.ru*

(Поступила 18.01.2001; после доработки 15.02.2001)

### Аннотация

Предложена технологическая схема нейтрализации ракетных окислителей с использованием лигнина. Применение электрометаллургических и гальванических отходов позволяет получить продукты (фторированные нитропроизводные лигнина), обладающие биоцидными и бактерицидными свойствами. Методом ИК-спектроскопии показано, что в процессе технологической обработки происходят фторирование и нитрование лигнина, а также образование металлокомплексов фторированных нитропроизводных.

### ВВЕДЕНИЕ

Одна из задач химической науки в интересах устойчивого развития – разработка технологий переработки вредных производственных отходов и токсичных конверсионных материалов. При этом желательно, чтобы продукты переработки были не только экологически чистыми, но и товарными, т.е. находили применение и, следовательно, имели спрос. К таким отходам можно отнести лигнин – природный полимер, присутствующий практически во всех растениях, а в древесных видах составляющий от 15 до 36 % объема растительной массы [1]. По этой причине он является основным отходом гидролизной промышленности. Лигнин химически стоек и длительное время не разрушается. Не находя широкого практического применения, он складывается и занимает огромные территории в регионах с развитой деревообрабатывающей и химической промышленностью, прежде всего в Сибири и на Дальнем Востоке. Для этих регионов характерны еще две экологические проблемы: наличие шламов электрохимического производства алюминия и хранилищ жидкого ракетного окислителя.

Последний обладает высокой химической активностью и токсичностью, а его переработка и нейтрализация сталкиваются с большими технологическими сложностями.

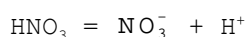
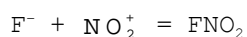
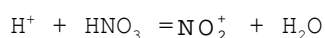
В настоящей работе предлагается технология использования лигнина для нейтрализации ракетного окислителя и систем, близких к нему по составу, с целью получения материалов, имеющих перспективу применения. В предлагаемой технологии предусматривается использование шламов электрохимического производства алюминия в качестве фторировующих агентов и содержащих ртуть и медь отходов гальванического производства. Помимо технологической схемы, реализованной в лабораторных условиях, в работе приведены расчеты промышленных установок и технологических режимов, а также данные ИК-спектроскопического исследования и испытания антисептических и биоцидных свойств продуктов переработки.

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

В качестве исходных материалов использовали гидролизный лигнин Лесозаводского

деревоперерабатывающего комбината, ракетный окислитель типа "меланж", фторсодержащие отходы Красноярского алюминиевого завода, медьсодержащие отходы завода "Варяг" (г. Владивосток) и покрытия ртутных люминесцентных ламп.

Для определения характера соединений, образующихся в результате взаимодействия гидролизного лигнина со средой, содержащей одновременно окисляющие, нитрующие и фторирующие реагенты, а также изучения влияния на происходящие реакции катионов  $\text{Cu}$  использовалась многокомпонентная система, содержащая фторид-, нитрат-, нитроний-ионы, фтористый нитрил. Исходя из состава реагирующих компонентов, можно считать, что в среде устанавливаются следующие равновесия:



Таким образом, в системе возникает определенное количество окисляющих, нитрующих и фторирующих ( $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{FNO}_2$ ) лигнин агентов.

Все реакции в лабораторном варианте проводились в стеклоуглеродной посуде, устойчивой к действию фторирующих агентов. Мелкодисперсный порошок лигнина добавляли в реакционную смесь из расчета 20 г лигнина на 100 мл смеси. Температура в ходе реакции повышалась до 80 °С и процесс сопровождался бурным газовыделением  $\text{NO}_2$ . Полученный продукт отфильтровывали, промывали водой для удаления растворимых нитратов, азотной и шавелевой кислот и сушили до постоянной массы над  $\text{P}_2\text{O}_5$  при комнатной температуре. Использовались различные термические режимы. Как показали ИК-спектроскопические исследования, продукты реакции представляют собой фторированные и нитрованные формы лигнина (ФНЛ); мы их называли фторлигнитами. Фторлигнит-1 – продукт, полученный при 80 °С, – имел ярко-коричневый цвет; по данным элементного анализа массовая доля фтора и азота в нем составляла 4.2 и 6.8 % соответственно. Из 20 г исходного лигнина было получено 14.83 г фторлигнита-1 (ФНЛ-1).

Фторлигнит-2 (ФНЛ-2) был получен так же, как и фторлигнит-1, с той лишь разницей, что реакционная смесь нагревалась до температуры 45 °С. Газовыделение  $\text{NO}_2$  было слабее. Согласно результатам элементного анализа, массовая доля фтора и азота в этом продукте – 4.4 и 7.3 % соответственно.

Третий продукт – фторлигнит-3 (ФНЛ-3) – выделен при взаимодействии лигнина с той же реакционной смесью, что и в случае фторлигнита-1, но с дополнительным введением ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (образцы для изучения биоцидных свойств содержали дополнительно ионы ртути). Реакция по внешним признакам проходила так же, как и в случае фторлигнита-1. Фторлигнит-3 имел более светлую окраску. Данные элементного анализа, массовая доля, %: F – 4.3, N – 9.2, Cu – 4.3.

Лабораторные испытания позволили сделать предварительные расчеты материального баланса и предложить технологическую схему опытно-промышленного производства (рис. 1). На первом этапе в 1 м<sup>3</sup> "меланжа" при перемешивании вливают до 30 % воды (по объему). Разбавление производится во фторопластовом реакторе. При этом выделяется » 17.6×10<sup>6</sup> кал, что приводит к повышению температуры реакционной смеси на 20 °С (без учета потерь на теплоотвод).

Лигнин, предварительно измельченный до размера частиц не более 3 мм, из бункера шнековым питателем подают в реакционную смесь при постоянном перемешивании. В результате взаимодействия 1 т лигнина с реакционной смесью выделяется » 7.6×10<sup>5</sup> кал и происходит саморазогрев. При достижении температуры 70 °С подача лигнина автоматически прекращается, поскольку в результате саморазогрева температура может подниматься до 80 °С, и возобновляется после охлаждения реакционной смеси за счет теплоотвода до температуры ниже 70 °С. Для нейтрализации 1 т "меланжа" необходимо 225 кг лигнина (на 1 м<sup>3</sup> "меланжа" – 350 кг лигнина). При реакции 1 кг лигнина выделяется от 0.8 до 1.3 кг  $\text{NO}_2$  (в зависимости от вида лигнина). Часть газа поглощается исходным лигнином в бункере, остальной сжигается в горелке до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В зависимости от вида меди, ртути и фторидов (металлический лом, соль) их введение в реакцию осуществляют либо через бун-

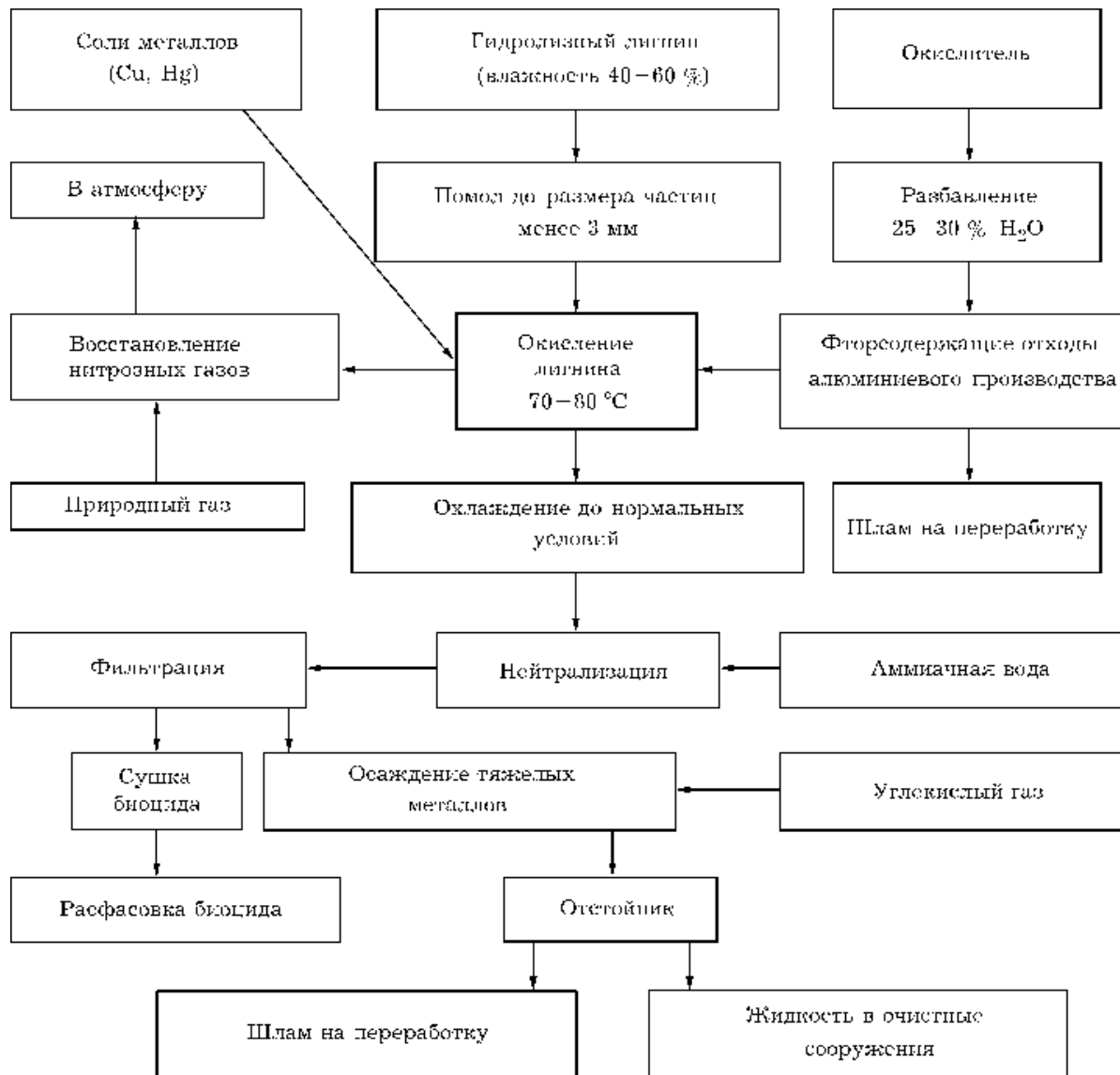


Рис. 1. Технологическая схема переработки гидролизного лигнина.

кер вместе с лигнином, либо через патрубок вместе с “меланжем” после предварительного растворения в нем металла. Массовая доля чистого металла, необходимого для получения 1 т целевого продукта, не превышает 5%. Добавление фторсодержащих отходов алюминиевого производства (до 15%), согласно приведенным ниже данным, повышает биоцидные и антисептические свойства продукта.

После окончания реакции, о чем можно судить по прекращению газовой выделению, образовавшаяся пульпа охлаждается до комнатной температуры, нейтрализуется аммиачной водой до  $\text{pH } 7 \pm 1$  и подается на фильтр. В качестве фильтра используется любой

стандартный вариант модели производительностью не менее  $0.2 \text{ м}^3/\text{ч}$  с размером отверстий  $0.1 \text{ мм}$ .

По окончании фильтрации через раствор пропускают углекислый газ для доизвлечения металлов в виде нерастворимых карбонатов. После отстоя осадок возвращается в производство, а вода подается в очистные сооружения. Влажный продукт при необходимости сушится и фасуется.

Описанная технология является перспективной, так как решает целый ряд экологических и конверсионных задач, не требует специальных реактивов и полностью опирается на использование отходов производств.

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ФТОРЛИГНИТОВ**

Значения частоты полос поглощения в ИК-спектрах лигнина и фторлигнитов, а также отнесение этих полос, сделанное в работе [2] на основании анализа литературных данных и ИК-спектров продуктов обработки лигнина при различном содержании фторирующих и нитрующих реагентов, приведены в табл. 1.

*Спектр фторлигнита-1*

Как показал анализ спектров фторлигнита-1, полоса с максимумом  $3385\text{ см}^{-1}$ , соответствующая в спектре лигнина валентным колебаниям спиртовых и фенольных ОН-групп [3], в спектре фторлигнита-1 смещается до  $3320\text{ см}^{-1}$ , а при увеличении количества фторирующего реагента – до  $3300\text{ см}^{-1}$ . В рабо-

те [2] эти изменения объяснены уменьшением интенсивности полосы, соответствующей колебаниям спиртовой ОН-группы.

Деформационные колебания спиртовой группы вследствие перекрывания с полосами, соответствующими деформационным колебаниям фенольной группы, выделить затруднительно. Более того, полоса  $1370\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в необработанном лигнине, в спектре фторлигнита-1 маскируется появившейся интенсивной полосой  $1336\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой возрастает с увеличением содержания фтора. Согласно [3], полосу  $1336\text{ см}^{-1}$  следует отнести к колебаниям С-Ф. В области  $620\text{ см}^{-1}$  появляется полоса, интенсивность которой также возрастает с увеличением содержания фтора, поэтому она отнесена к колебаниям С-Ф.

Полоса, соответствующая колебанию С-ОН фенольной группы ( $1216\text{ см}^{-1}$ ), остается неиз-

ТАБЛИЦА 1

Значения частоты полос поглощения и их отнесение в ИК-спектрах лигнина и продуктов его переработки (фторлигнитов),  $\text{см}^{-1}$

Лигнин	ФНЛ-1	ФНЛ-2	ФНЛ-3	Отнесение
3385	3300	3400	3430	n(O-H) фенольных и спиртовых ОН-групп
2940-2820	2940-2820	2940-2820	2940-2820	n(C-H) метильных и метиленовых групп
1708	1724	1724	1724	n(-C=O)
		1644	1630	n(-C-NO <sub>2</sub> ), n(-O-NO <sub>2</sub> )
1604	1604	*	*	n(C=C) бензольного кольца, n(-CH=CH-)
		1544		n(-C-NO <sub>2</sub> )
1512	1512	1512	1512	n(C=C) бензольного кольца
1460-1420	**	**	**	n(C=C) бензольного кольца, d(-CH <sub>2</sub> -), d(CH <sub>2</sub> -CO)
		1388	1388	n(-C-NO <sub>2</sub> )
1370	**	**	**	d(O-H) в фенольных группах,
		*	*	n(C-O)
	1336	1336	1336	n(C-F)
			1364	n(-O-NO <sub>2</sub> ), n(-O-NO <sub>2</sub> )
		1284	1284	n(-O-NO <sub>2</sub> )
1270	1270	*	*	n(C-O) в группировках -OCH <sub>3</sub> или -O-C-O-
1216	1216	1216	1216	d(O-H) в фенольных группах, n(C-O)
1180				d(OCH <sub>3</sub> )
1040	1040			n(C-OH) спиртового гидроксила
			828	d(O-N-O)
	620	620	620	g(C-F)
			512	n(Cu-O)
			492	n(Cu-O)

\*Маскируются полосами, соответствующими колебаниям нитрогрупп.

\*\*Маскируются полосами, соответствующими колебаниям n(-C-NO<sub>2</sub>) и n(C-F).

менной, что указывает на отсутствие возмущения фенольных OH-групп. Сильно падает интенсивность полосы  $1040\text{ см}^{-1}$ , что еще раз подтверждает возможность замещения OH-группы спиртовой группировки атомом фтора.

Интенсивность полосы, соответствующей колебанию C=O в спектре фторлигнита-1, сильно возрастает и она смещается до  $1724\text{ см}^{-1}$ . Это может быть связано с появлением большого числа групп C=O вследствие окисления, в пользу чего говорит наблюдаемое в спектре фторлигнита-1 уменьшение интенсивности полосы  $1604\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям C=C. Заметим, что две хорошо выраженные полосы  $1460$  и  $1420\text{ см}^{-1}$  практически исчезают в спектре фторлигнита-1, что, возможно, связано с перекрыванием их интенсивной полосой, соответствующей колебаниям C-F, или исчезновением групп  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_2-\text{CO}$  в процессе фторирования. Практически исчезает полоса  $1180\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям группы  $-\text{OCH}_3$ .

В исследуемых спектрах фторлигнита-1 мы не наблюдаем полос, которые могли бы быть однозначно отнесены к валентным колебаниям нитрогрупп (область  $1600-1500\text{ см}^{-1}$ ) или внеплоскостным колебаниям нитрогрупп (область  $700\text{ см}^{-1}$ ). Все наблюдаемые изменения в спектрах могут быть объяснены как результат фторирования и окисления. Нитрозамещение, если оно все-таки происходит, выражено очень слабо.

#### Спектр фторлигнита-2

Полосы, относимые к колебаниям C-F, наблюдаются и в спектре фторлигнита-2 в областях  $1368$  и  $624\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, фторирование лигнина сохраняется и в этом случае. Появляется полоса при  $1644\text{ см}^{-1}$ , не наблюдаемая ни в спектре чистого лигнина, ни в спектрах фторлигнита-1. В работе [2] эта полоса отнесена к колебаниям NO в группировке O-NO<sub>2</sub>. Не исключено и появление колебаний C-NO<sub>2</sub>, если отнести к ним полосу  $1544\text{ см}^{-1}$ . Узкий интенсивный пик с частотой  $1388\text{ см}^{-1}$  не наблюдался ни в спектре чистого лигнина, ни в спектрах фторлигнита-1. Эта полоса, вероятнее всего, характеризует

симметричные валентные колебания нитрогруппы. К внеплоскостным колебаниям нитрогруппы в таком случае следует отнести слабую полосу  $732\text{ см}^{-1}$ . В пользу появления группировки O-NO<sub>2</sub> может свидетельствовать также появление полосы  $1284\text{ см}^{-1}$ , достаточно интенсивной и, видимо, маскирующей полосу  $1270\text{ см}^{-1}$ , соответствующую колебаниям C-O.

Таким образом, анализ спектра фторлигнита-2 позволяет предположить, что в данном случае кроме фторирования происходит образование групп C-NO<sub>2</sub> и O-NO<sub>2</sub>.

#### Спектр фторлигнита-3

Помимо полос, наблюдаемых в спектре фторлигнита-2, в спектре фторлигнита-3 появляется хорошо выраженный дублет  $512$  и  $492\text{ см}^{-1}$ , который, согласно [4], отнесен к колебаниям Cu-O. В области  $1600\text{ см}^{-1}$  появляется очень сильная полоса. Ее, без сомнения, относим к колебаниям нитрогруппы, скорее всего у бензольного кольца. Симметричные колебания этой группы наблюдаются в области  $1364\text{ см}^{-1}$ . К деформационным колебаниям нитрогруппы относится полоса при  $828\text{ см}^{-1}$ . Именно в этой области наблюдаются полосы, соответствующие деформационным колебаниям (O-N-O) в спектрах тех комплексов, где к одному из атомов кислорода нитрогруппы присоединяется атом металла [5].

Появление сильных полос, соответствующих колебаниям нитрогруппы, в ИК-спектре фторлигнита-3 позволяет заключить, что в присутствии ионов меди активизируется процесс образования нитрозамещенных лигнинов. Этот факт указывает на каталитическую активность ионов Cu<sup>2+</sup> в отношении нитрования лигнина.

Колебания C-F (полоса  $1336\text{ см}^{-1}$  и слабая полоса  $608\text{ см}^{-1}$ ) остаются неизменными, из чего следует, что медь не влияет на процесс фторирования лигнина.

#### БИОЦИДНЫЕ И БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННЫХ НИТРОЛИГНИНОВ

Исследовали биоцидные и бактерицидные свойства продуктов, полученных в лабораторных условиях. Для определения биоцидных

ТАБЛИЦА 2

Эффективность воздействия биоцидов на личинки баянуса

Время инкубации, ч	Концентрация меди в растворе, мг/л	
	Cu <sub>2</sub> O	ФНЛ-3
12	0.7	0.14
24	0.5	0.11
48	0.35	0.10
72	0.14	0.10

свойств образца ФНЛ-3, содержащего 0.1 % ртути, использовалась стандартная методика (50 % смертность личинок морского баянуса в растворах, содержащих биоцид, при разных временах инкубации). В качестве эталонного образца использовали оксид меди (I), являющийся наиболее распространенным биоцидом для противообрастающих красок.

Как видно из табл. 2, продукт ФНЛ-3 в качестве биоцида более эффективен, чем оксид меди (I).

ТАБЛИЦА 3

Технические характеристики противообрастающей краски на основе ФНЛ-3 в сравнении с лучшими отечественными (ХВ-5253) и зарубежными аналогами

Показатель	77-42-14	ХВ-5253	Винил (Япония)
Число противообрастающих слоев	1	2	3
Число слоев схемы	2	6	6
Время высыхания противообрастающего слоя при 20 °С, ч	0.08	4-6	2-4
Время высыхания схемы, ч	0.15	16-80	16-80
Расход на противообрастающий слой, г/м <sup>2</sup>	500-550	120-150	220-250
Расход по схеме, г/м <sup>2</sup>	750-800	500-600	-
Толщина противообрастающего слоя, мкм	400-500	40-50	40
Толщина схемы, мкм	650-750	300-400	-
Срок хранения, годы	10	0.5	-
Срок службы, годы	4	2	2

ТАБЛИЦА 4

Влияние концентрации бактерицида в питательной среде на рост микроорганизмов

Концентрация бактерицида, г/100 мл среды	<i>Staphilococcus aureus</i>	<i>Eschericia coli</i>	<i>Proteus vulgaris</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Pseudomonas aerugi-nosa</i>
0.1	+	+	+	+	+(слаб.)	+
0.2	+	+	+	+	-	+(слаб.)
0.4	-	-	-	+	-	-
0.6	-	-	-	-	-	-
0.8	-	-	-	-	-	-

Примечание. Плюс - наблюдается рост микроорганизмов, минус - рост прекращается.

С использованием ФНЛ-3 в Институте химии ДВО РАН была изготовлена противообрастающая краска (77-42-14) для днищ судов и подводных сооружений. Технологические характеристики краски и результаты испытаний, проведенных на морской коррозионной станции ИХ ДВО РАН (о. Русский), представлены в табл. 3. Здесь же приведены характеристики отечественной промышленной краски (ХВ-5253) и японской (Винил).

Отметим, что в производстве промышленных противообрастающих красок используются дорогостоящие биоциды. Как видно из табл. 3, краска на основе ФНЛ-3 имеет технологические преимущества в нанесении, хотя ее расход и толщина значительно больше, как и время противообрастающего функционирования краски.

Исследовались также бактерицидные свойства продуктов ФНЛ-1 и ФНЛ-2. Данные испытаний с использованием различных микроорганизмов приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 5

Оценка токсичности биоцида по отношению к теплокровным животным

Номер опыта	Номер раствора			
	1	2	3	4
1	+	+	+	+
2	+	-	+	+
3	+	-	+	+

*Примечание.* Плюс - животное живо через сутки, минус - гибель животного в течение часа после введения вещества.

Испытания показали, что действие препаратов ФНЛ на многие микроорганизмы превосходит показатели такого распространенного дезинфицирующего препарата, как хлорная известь (стандартный дезинфицирующий раствор хлорной извести 3 г/100 мл среды). Кроме того, они отличаются повышенным пролонгирующим действием.

Для проверки токсичности биоцида, полученного на основе ФНЛ, по отношению к теплокровным животным проводили биологический тест на лабораторных мышах. Мышам внутривенно вводили по 0.1 мл следующих растворов:

- 1 - диметилсульфоксид (ДМСО) чистый;
- 2 - 1 % раствор биоцида в ДМСО;
- 3 - 0.1 % раствор биоцида в ДМСО;
- 4 - 0.01 % раствор биоцида в ДМСО.

Установлено, что 0.1 и 0.01 % растворы биоцида в ДМСО безвредны для мышей. Все испытанные животные были живы через 24 ч. Результаты приведены в табл. 5. Испытания показали, что биоцид обладает высокой ток-

сичностью по отношению к микробам и моллюскам-обрастателям и слабой по отношению к теплокровным животным.

**ВЫВОДЫ**

1. Предложена и реализована в лабораторном варианте технологическая схема нейтрализации токсичного ракетного окислителя, основанная на использовании гидролизного лигнина и отходов электрохимического и гальванического производств. Проведены расчеты технологического регламента промышленной установки.

2. Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что в процессе технологической обработки происходит фторирование и нитрование лигнина, а также образование металлокомплексов ФНЛ. Обнаружено усиливающее влияние оксида меди на нитрование лигнина.

3. Проведены испытания и показана перспективность использования полученных продуктов в качестве бактерицидов и биоцидов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Лигнины, Под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг, Лесн. пром-сть, Москва, 1975.
- 2 А.Ф. Манухин, Л.Н. Игнатъева, А.К. Цветников, Журн. общ. химии, 64 (1994) 1601.
- 3 Л. Веллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, Изд-во иностр. лит., Москва, 1963.
- 4 Л. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Мир, Москва, 1966, с. 297.
- 5 Л.И. Новиков, Н.А. Кравец, Н.В. Артинов, В сб.: VII Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина, Тез. докл., Ялта, 1987, с. 142.

