

УДК 661.723 + 547.362.365

Новые подходы к утилизации крупнотоннажных промышленных отходов – гидролизного лигнина, серы, полихлоралифатических соединений

А. Ф. ГОГотов^{1,2}, В. К. СТАНКЕВИЧ¹, В. П. КИСЕЛЕВ³, А. А. ЧАЙКА², В. Г. ДРОНОВ²

¹Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033 (Россия)

E-mail: alfogoda@mail.ru

²Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск 664074 (Россия)

³Сибирский федеральный университет,
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

(Поступила 18.12.2012)

Аннотация

Хлорорганические отходы, образующиеся при производстве эпихлоргидрина, и гидролизный лигнин могут быть совместно переработаны в серосодержащие производные. Для этого отходы хлорорганического синтеза и хлорированный в мягких условиях гидролизный лигнин вводят в реакцию с серой в виде полисульфидов натрия. Общий процесс рентабелен благодаря тому, что предусматривает практически полную конверсию хлорорганических отходов, утилизацию производных серы и связывание лигнина. Полученные продукты конденсации испытаны в качестве модифицирующей добавки для битума и показали хорошие технологические характеристики.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, хлорорганические отходы, полисульфиды натрия, продукты конденсации

ВВЕДЕНИЕ

Современное потребление органических ресурсов приобрело глобальный характер, однако оно не отличается комплексностью и сопровождается образованием большого количества не утилизируемых отходов, что приводит к их накоплению и возникновению экологических проблем. В этой связи разработка технологий утилизации отходов основных производств была и остается весьма актуальной задачей.

В настоящее время в России при всех гидролизных заводах скопились значительные количества (почти 95 млн т) не утилизованного гидролизного лигнина (ГЛ) [1]. Будучи препаратом с низкой реакционной способнос-

тью [2], ГЛ необходимо предварительно активировать. Наиболее распространенный метод активации ГЛ – его щелочная варка при 170 °С в растворе 1 М NaOH [3]. Предложен вариант обезвреживания побочных соединений хлорорганического синтеза путем их конденсации с ГЛ [4, 5] после активации лигнина щелочью 40–50 % концентрации. Такая методика активации ГЛ малотехнологична, поэтому необходимо применять другие, более простые и эффективные методы активации.

В последние годы резко возрастают требования к качеству топлив, в частности, к содержанию в них серы [6]. Вследствие этого в нефтехимическом комплексе резко возрастает выработка серы по способу Клауса. Пробле-

ма утилизации серы с каждым годом становится все более острой, и пока не нашлось приемлемого решения, что потенциально может создать серьезные экологические проблемы. Предложенный в последнее десятилетие вариант утилизации серы в виде серобетонов для дорожного строительства при всех положительных свойствах обладает рядом существенных недостатков: например, не решается проблема микробиологической устойчивости серобетонов и горючести получаемых дорожно-битумных композиций. Для этого сера должна быть связана более прочно в конденсированные серосодержащие композиции.

Серьезную экологическую опасность представляет производство хлорорганических веществ алифатического ряда, в частности эпихлоргидрина. В процессе получения эпихлоргидрина путем высокотемпературного хлорирования пропилена помимо основного продукта хлорирования – хлористого аллила – образуется большое количество побочных хлорсодержащих органических соединений (ХОС), таких как монохлорпропен, дихлорпропаны, дихлорпропены, трихлорпропаны и др. [7].

Безопасных и экономически приемлемых промышленных технологий переработки этих отходов в практически ценные продукты или их утилизации в настоящее время нет.

Целью настоящей работы была разработка комплексного метода утилизации крупнотоннажных отходов трех отраслей промышленности – гидролизной, хлорорганического синтеза и нефтепереработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активация гидролизного лигнина

Использовали ГЛ Красноярского биохимического завода с влажностью 46–52 % и зольностью 6.2 %, с содержанием углерода 68.1 %, водорода – 6.4 %, экстрактивных веществ – 12.3 %. Гидролизный лигнин просеивали через сито для удаления крупных фракций и включений более 2 мм и в количестве 100 г (в расчете на безводный продукт) помещали в колбу, в которую предварительно заливали 1 дм³ хлорной воды с содержанием активного хлора 7.0–14.0 г/дм³ (температура раствора 12–

15 °С) [8]. Суспензию выдерживали в течение 1–2 ч, периодически перемешивая. По истечении указанного времени проверяли водную фазу на содержание активного хлора и при отсутствии такового хлорлигнин отфильтровывали и промывали водой до нейтральных значений рН промывных вод. Полученный модифицированный лигнин сушили до влажности 40–60 %. В полученном образце определяли содержание хлора. Содержание хлора в различных образцах хлорированных лигнинов колебалось от 3.5 до 28.8 %.

Реакция конденсации ХОС

с активированным гидролизным лигнином

Полученный продукт – активированный хлорированием гидролизный лигнин (ХГЛ) с известным содержанием хлора (состав, %: Cl 14.2, S 57.9, H 6.6) – в количестве 50 г (в расчете на безводный продукт) помещают в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и воронкой. Добавляют 200 см³ воды, 41.86 г Na₂S · 9H₂O (13.6 г в пересчете на безводный Na₂S), 5.6 г серы и 7.2 г NaOH. Смесь хорошо перемешивают, нагревают на водяной бане до 60–95 °С и выдерживают при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Далее навеску ХОС (в данном примере – смеси 1,2-, 1,3-дихлорпропанов, 1,3-дихлорпропена и 1,2,3-трихлорпропана в произвольном соотношении) массой 13.2 г вносят в колбу по 1 см³ через каждые 15 мин при температуре 60–95 °С и выдерживают при данной температуре 3–4 ч. Периодически (каждые 30 мин) контролируют кислотность реакционной среды (рН ≥ 8). По окончании процесса проверяют рН реакционной смеси и подкисляют ее до рН 2, фильтруют, промывают водой и высушивают. Фильтрат экстрагируют хлороформом, экстракт анализируют на содержание непрореагировавших ХОС методом ГЖХ. Образец продукта реакции имеет следующий состав, %: С 33.1, Н 7.1, S 9.6, Cl 3.2. Исходных ХОС, использованных в реакции конденсации, в составе экстракта не обнаружено.

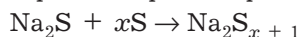
Физико-механические характеристики асфальтобетонных образцов определялись по стандартным методикам (ГОСТ 12801–98).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

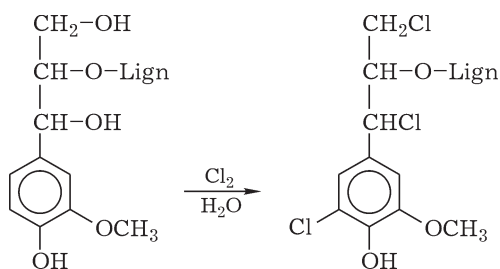
Нами предлагается схема комплексной утилизации отходов различных отраслей промышленности путем их совместной переработки в продукт, отвечающий по своим свойствам требованиям дорожно-строительной отрасли [9].

Предлагаемая схема выглядит так:

1) сера используется для получения полисульфида натрия по реакции



2) гидролизный лигнин подвергается активации с получением ХГЛ путем мягкого хлорирования по условиям, описанным в работе [9]:



3) хлорорганические отходы производства эпихлоргидрина в смеси с ХГЛ обрабатыва-

ются полисульфидом натрия (ПСН) в щелочной среде по общей схеме (схема 1).

В ИК-спектрах ХГЛ наблюдаются полосы поглощения при 1612 и 1610 см⁻¹, характеризующие углерод-углеродные связи бензольного кольца; полосы 1465, 1461 и 1125 см⁻¹, относящиеся к колебаниям ОСН₃-групп, а также полосы поглощения в областях 730 и 850 см⁻¹, соответствующие связям С-Cl в ядре и боковой цепи.

Примеры проведения конденсации ХГЛ с ХОС в присутствии ПСН, получаемого по реакции сульфида натрия с серой, представлены в табл. 1. Видно, что предлагаемая схема обезвреживания хлорорганических отходов путем совместной конденсации активированного хлорирования ГЛ и ХОС в присутствии ПСН в щелочной среде проявляет высокую селективность и эффективность в вопросах связывания токсичных хлоралифатических соединений. Изменение механизма связывания ХОС активированным ГЛ приводит к значительному сокращению потребления щелочи, как на процесс конденсации, так и к полному отказу от щелочи на стадии активации лигнина.

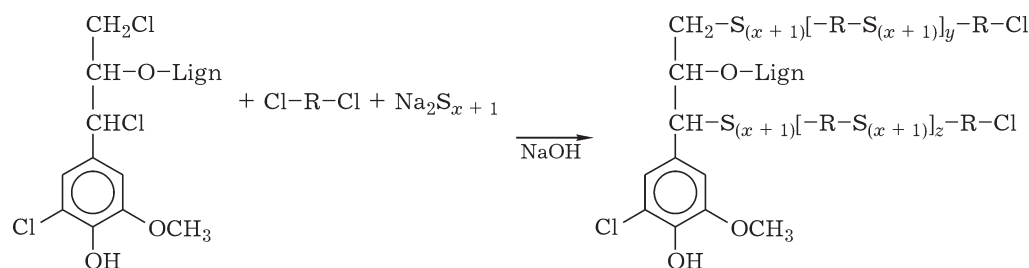


Схема 1.

ТАБЛИЦА 1

Условия конденсации хлорированного гидролизного лигнина (ХГЛ) с ХОС в присутствии полисульфида натрия (ПСН)

Содержание хлора в ХГЛ, %	ХОС	Масса, г				Содержание продукта конденсации ХГЛ с ХОС в присутствии ПСН, %	
		ХОС	Na ₂ S безводный	S	NaOH	S	Cl
0*	1,2,3-ТХП	13.2	-	-	72.0	-	0.4
3.5	1,2-ДХП	7.0	6.8	1.4	6.0	4.2	0.9
7.3	1,3-ДХПен	8.8	6.8	2.1	6.0	5.4	1.3
10.2	1,3-ДХП	10.2	10.2	2.8	6.6	6.8	2.2
14.2	1,2,3-ТХП	13.2	13.6	5.6	7.2	9.2	2.8
14.2	Смесь	13.2	13.6	5.6	7.2	9.6	3.2
20.9	«	26.4	20.4	8.4	7.5	25.8	4.1
28.8	«	35.0	27.2	11.2	9.0	31.7	8.1

*Гидролизный лигнин, модифицированный по приведенным в [4] условиям.

ТАБЛИЦА 2

Физико-механические характеристики исходного битума и композиционного вяжущего на основе битума и продуктов сополиконденсации ХОС и ХГЛ с полисульфидами натрия (ПСН). Соотношение исходный битум/модификатор = 95 : 5

Номер образца	Состав смеси	Пенетрация при 25 °С, 0.1 мм	Температура хрупкости по Фраасу, °С	Температура размягчения, °С	Устойчивость к старению, °С*
1	Битум исходный БНД90/130	128	-17.0	45.0	52.0
2	Битум исходный + модифицированный ГЛ [4]	121	-19.0	46.0	50.5
3	Битум исходный + продукт сополиконденсации ХОС и ХГЛ с ПСН	118	-20.1	47.5	51.5
4	Битум исходный + продукт сополиконденсации ХОС и ХГЛ с ПСН	104	-20.8	49.0	53.0

Примечание. Образцы № 3, 4 соответствуют образцам № 5 и 7 в табл. 1.

*Устойчивость к старению оценивали по изменению температуры размягчения после прогрева в условиях испытания по ГОСТ 18180-72 после нагревания при 163 °С в течение 5 ч.

В ИК-спектрах продуктов реакции ХОС и ХГЛ с ПСН все указанные полосы поглощения сохраняются. Это свидетельствует о том, что ХГЛ входит в состав полученных полимерных продуктов. Таким образом, ХОС прививаются к боковым алкильным цепям лигнина через серосодержащие мостики S_{x+1} , практически не затрагивая фенольные гидроксильные лигнина и сохраняя тем самым его свойства как антиоксиданта.

Анализ данных табл. 1 показывает, что в продуктах конденсации ХГЛ с ХОС в присутствии ПСН помимо серы содержится определенное количество хлора. По данным ИК-спектроскопии, определяемый хлор связан с ароматическим ядром лигнина (связь $C_{аром}-Cl$, на что указывает сохранение полос поглощения в областях 730 и 850 cm^{-1}). Кроме того, выявлена связь $C_{алиф}-Cl$ в ХОС, на что указывает полоса поглощения при 680 cm^{-1} . Следовательно, в условиях эксперимента ХОС конденсируются по боковым пропановым цепям лигнина, замещая в них хлор. Наличие связи $C_{алиф}-Cl$ в продуктах конденсации указывает на неполное замещение серой хлора ХОС в процессе конденсации.

Прививка ХОС на боковые цепи в известном приближении превращает ГЛ в производное алкилбензолов с длинными алкильными цепями, что приводит к возрастанию поверхностно-активных свойств производных. Нали-

чие серы в боковой цепи при свободном фенольном гидроксильном способствует повышению антиоксидантных свойств модифицированного лигнина. Наличие хлора в ароматическом кольце лигнина способствует повышению биостойкости битумной серосодержащей композиции.

Полученный продукт сополиконденсации ХОС и ХГЛ с ПСН испытан в качестве модификатора битумной композиции. Результаты исследования физико-механических свойств модифицированного битума приведены в табл. 2. Видно, что, в отличие от данных по модификации битумов исходным ГЛ, предварительная реакция лигнина с ХОС и особенно продукт конденсации ХГЛ с ХОС в присутствии полисульфидов позволяют повысить совместимость лигнина с битумом с 6-7 до 20-22 % при конденсации ХОС с модифицированным лигнином и серой. Как следствие, повышенная совместимость приводит к улучшению некоторых качественных характеристик битумов. Понижение пенетрации при 25 °С, характерное для всех модифицированных образцов, приводит к более устойчивой консистенции асфальтобетонной смеси. Для модифицированных образцов наблюдается повышение температуры размягчения (определенной по кольцу и шару). При введении такого битума в состав асфальтобетона повышается его теплостойкость. Предлагаемые добавки по сравнению с исходным битумом (образец № 1)

понижают температуру хрупкости модифицированного вяжущего на 11.76, 18.23 и 22.35 % для образцов № 2–4 соответственно. Понижение температуры хрупкости вяжущего напрямую влияет на морозоустойчивость асфальтобетонного покрытия, повышает стойкость верхнего слоя покрытия к образованию поперечных трещин в зимний период эксплуатации автодорог. Как свидетельствуют результаты табл. 2, все модифицированные образцы органического вяжущего, особенно № 3 и 4, характеризуются повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции в условиях испытания по ГОСТ 18180–72. Это положительно влияет на сопротивление асфальтобетонного покрытия к образованию волн и колеяности в период летних высоких положительных температур.

На основе битума БНД60/90 с добавкой химически модифицированного лигнина в количестве от 3.5 до 10 % от массы битума приготовлены образцы асфальтобетона следующего состава, мас. %: щебень с размером фракции 5–10 мм – 18, 10–20 мм – 17, песок – 53, минеральный порошок – 12, битум БНД60/90 + модифицированный лигнин (7.8 мас. %) – 7 (сверх 100 %).

Выполненные исследования показали, что при технологических температурах приготовления органоминеральной смеси 160–170 °С композиционное вяжущее с использованием

продуктов взаимодействия хлорлигнина с серой и ХОС равномерно распределяются по поверхности зерен щебня в соответствии с действующими поверхностными силами материала – капиллярными и гравитационными. Предлагаемые добавки в незначительной степени влияют на температуру хрупкости составленного вяжущего, способствуя ее снижению. Температура хрупкости исходного битума составляла –17.0 °С. Для всех образцов определенные по методу Фрааса температуры хрупкости равны –19.0...–0.8 °С (норма по ГОСТ 222245–90 не менее –17 °С). Все использованные типы вяжущего выдерживали сцепление с мрамором по контрольному образцу.

Индекс пенетрации соответствовал требованиям ГОСТ 222245–90 и колебался в пределах от –1.0 до +1.0; растяжимость всех образцов составляла не менее 70 см.

Результаты испытаний образцов асфальтобетона приведены в табл. 3. Видно, что применение модифицированного ГЛ в составах композиционных вяжущих позволяет получить органоминеральные смеси с большей прочностью при сжатии при 20 и 50 °С и с повышенным коэффициентом водостойкости при кратковременном (1 сут) водонасыщении. Проведенные испытания показывают, что применение обработанных ГЛ отходов промышленности хлорорганического синтеза и се-

ТАБЛИЦА 3

Физико-механические показатели органоминеральных смесей, полученных на основе составленных вяжущих из битума и модифицированного гидролизного лигнина

Номер образца	Плотность, г/см ³	Набухание, об. %	Водонасыщение по объему, %	Прочность при сжатии, Па×10 ⁵ , при температурах, °С		Коэффициенты водостойкости при водонасыщении, сут		
				20	50	1	14	30
0*	2.30	0.43	5.30	26.2	10.6	0.76	0.67	н/д
1	2.33	0.45	6.11	29.9	11.8	0.88	0.74	н/д
2	2.37	0.59	3.83	36.0	13.4	1.15	0.96	0.62
3	2.34	0.14	4.70	37.6	16.2	1.14	0.97	0.91
4	2.39	0.32	2.71	33.1	11.2	0.89	0.75	н/д
5	2.36	0.13	4.07	34.2	12.8	0.90	0.82	н/д

Примечания. 1. Образцы № 1–5 – смеси на гидролизном лигнине, модифицированном отходами ХОС и серосодержащими отходами нефтехимии: № 1 – по условиям [4], № 2 – хлорированный ГЛ (10.2 % Cl), № 3–5 – соответствуют образцам № 4–6 в табл. 1. 2. н/д – нет данных.

*Смесь на исходном битуме.

росодержащих отходов нефтехимии в качестве модифицирующих битум добавок (в количестве 7.8 % от массы композиционного вяжущего) позволяет повысить водостойкость после водонасыщения в течение 30 сут на 25–30 %, морозостойкость после 25 циклов замораживания – оттаивания – на 20–38 %. На основании испытаний предложенных образцов можно сделать вывод о том, что все исследованные образцы асфальтобетонных смесей полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 9128–97. Такие смеси можно использовать в верхних слоях дорожных покрытий. Это свидетельствует о принципиальной возможности использования полученных модифицирующих добавок в дорожном строительстве.

Полученные результаты показывают, что в композиционном вяжущем увеличивается число активных функциональных серосодержащих групп и свободных фенольных гидроксильных групп (за счет введения фенольных гидроксильных групп, содержащихся в лигнине). Также повышается доля функциональных групп, придающих образцам поверхностно-активные свойства. Такие изменения в структуре композиционного вяжущего по сравнению с чистым битумом обеспечивают существенную активизацию хемосорбционных процессов и улучшение основных эксплуатационных свойств асфальтобетона.

Учитывая практически неисчерпаемую ресурсную базу по ГЛ, наличие значительных запасов токсичных ХОС на предприятиях хлорорганического синтеза и избыток серы в нефтепереработке, можно считать, что для дорожного строительства найден вариант рационального целевого использования многотоннажных отходов различных и смежных органических производств путем их несложной совместной поликонденсации в сравнительно мягких условиях. Это позволяет не только перевести отходы в утилизируемый и потребляемый продукт дорожного строительства, но и существенно улучшить состояние окружающей среды предприятий и регионов с развитой многопрофильной химической промышленностью.

В отличие от ранее известных решений по переработке ГЛ предлагаемый способ активации субстрата – технического ГЛ – тех-

нологичен и осуществляется в мягких условиях путем простого смешения лигнина с хлорной водой [8]. Получаемый хлорлигнин в присутствии алифатических полихлорированных соединений взаимодействует с серосодержащим реагентом – полисульфидом натрия – путем реализации несложного процесса щелочной конденсации, что обеспечивает снижение энергозатрат при его получении. Присутствие щелочи необходимо для связывания вытесняемого хлора и, кроме того, для снижения вероятности разложения полисульфида – основного реагента, участвующего в замещении хлора как в ХОС, так и в хлорированном лигнине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложен комплексный метод утилизации многотоннажных отходов трех крупных отраслей промышленности (гидролизной, хлорорганического синтеза и нефтепереработки) с получением продукта, перспективного для применения в такой материалоёмкой отрасли, как дорожное строительство. Найденное техническое решение [9] внесено в реестр “100 лучших изобретений России” за 2009 год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Будаева В. В., Митрофанов Р. Ю., Золотухин В. Н., Обрезкова М. В., Скиба Е. А., Ильясов С. Г., Сакович С. Г., Опарина Л. А., Высоцкая О. В., Кольванов Н. А., Гусарова Н. К., Трофимов Б. А. // Ползуновский вестн. 2010. Т. 4, № 1. С. 158.
- 2 Гоготов А. Ф., Лужанская И. М. // Химия уст. разв. 1997. Т. 5, № 3. С. 279.
- 3 Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная пром-сть, 1983. 212 с.
- 4 Пат. 2079477 РФ, 1997.
- 5 Платонов А. Ю., Майорова Е. Д., Евстигнеев Э. И., Сиваков А. А., Круглов А. С., Курзин А. В. // Тез. докл. совещания объединенного Ученого Совета по органической химии УрО РАН “Лесохимия и органический синтез”. Сыктывкар, 1994. С. 53.
- 6 Лапидус А. Л., Голубева И. А., Болотина М. В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 9. С. 25.
- 7 Воронков М. Г., Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Томин В. П., Дерягина Э. Н. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 6. С. 541.
- 8 Турецкий Я. М., Шорыгина Н. Н., Изумрудова Т. В., Грестан Е. Л. // Гидролиз. лесохим. пром-сть. 1961. № 8. С. 10.
- 9 Пат. 2376275 РФ, 2009.