

УДК 661.723+547.362.365

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА КАК ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПОЛИХЛОРАЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© А.Ф. Гоготов^{1,3*}, В.П. Киселёв², В.К. Станкевич¹, Е.Ю. Панасенкова³, А.А. Чайка³

¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: alfgoga@mail.ru

²Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

³Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 (Россия)

Проведен критический анализ возможностей использования гидролизного лигнина для утилизации и обезвреживания токсичных полихлоралифатических соединений – отходов производства эпихлоргидрина. Предложен вариант активации гидролизного лигнина путем хлорирования хлорной водой при температуре 5–15 °С. Активированный таким образом лигнин совместно с хлорорганическими отходами вводят в конденсацию с полисульфидами натрия, в результате чего получают продукт, проявляющий свойства модификатора битума. Использование полученного модификатора битума позволяет расширить сырьевую базу для дорожного строительства.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, полихлоралифатические отходы производства эпихлоргидрина, поликонденсация, полисульфиды натрия.

Введение

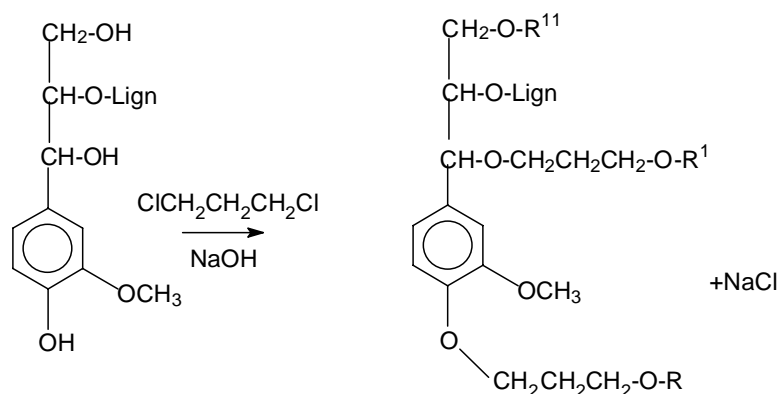
Современные технологии получения ценных полупродуктов и мономеров – винилхлорида и/или эпихлоргидрина – путем хлорирования этилена и пропилена сопровождаются высоким выходом побочных полихлоралифатических соединений (ПХАС), не находящихся квалифицированного применения и создающих высокую экологическую опасность [1]. Поскольку их термическое обезвреживание и хлоролиз в настоящее время себя практически исчерпали, необходим поиск экологически более безопасных методов утилизации ПХАС. Отметим, что в полихлорированных алканах хлор является весьма подвижным и легко замещается на другие функциональные группы. Например, 1,2,3-трихлорпропан путем гидролиза щелочью переводят в глицерин [2]. Аналогично полихлоралканы легко взаимодействуют с сульфидами и полисульфидами щелочных металлов, образуя тиоколы [3].

Гоготов Алексей Фёдорович – старший научный сотрудник, доктор химических наук, профессор, тел.: (3952) 42-82-25, e-mail: alfgoga@mail.ru
Киселёв Владимир Петрович – доктор технических наук, профессор, тел.: (391) 236-19-64, e-mail: WKiselev001@yandex.ru
Станкевич Валерий Константинович – заместитель директора, доктор химических наук, профессор, тел.: (3952) 51-14-84, e-mail: val_stankevich@irioch.irk.ru
Панасенкова Елена Юрьевна – доцент, кандидат технических наук, тел.: (3952) 40-51-06, e-mail: panaska_84@mail.ru
Чайка Анна Анатольевна – доцент, кандидат химических наук, тел.: (3952) 40-54 26, e-mail: angrigoryeva@istu.edu

Отличительной особенностью полихлоралканов является их способность не только к дехлорированию, но и к реакции дегидрохлорирования, ведущей к образованию хлоралкенов. Это обстоятельство существенно затрудняет поиск целевых путей утилизации ПХАС. Тем не менее в органической химии широко известно применение хлорорганических соединений, например, в качестве алкилирующих агентов [4]. Так, известны способы получения метилцеллюлозы путем обработки целлюлозы в щелочной среде метилхлоридом [5] и карбоксиметилцеллюлозы при обработке

* Автор, с которым следует вести переписку.

целлюлозы в щелочной среде монохлорацетатом натрия [6]. Этот вариант применения хлорорганических соединений использовали для обезвреживания ПХАС авторы работ [7, 8], подвергая алкилированию гидролизный лигнин (ГЛ), предварительно активированный крепкой щелочью. Такой путь утилизации ПХАС, по своим результатам приводящий практически к количественному обезвреживанию токсичных хлорорганических соединений, является первой плодотворной попыткой использования такого многотоннажного отхода химпереработки древесины, как ГЛ. Процесс алкилирования лигнина с использованием ПХАС (на примере 1,3-дихлорпропана) протекает по схеме:



Согласно этой схеме в процессе взаимодействия ПХАС с активированным ГЛ происходит блокирование гидроксильных групп лигнина, в первую очередь фенольных. Аналогично могут вступать в реакцию алкилирования и спиртовые гидроксильные группы лигнина, для высвобождения которых в процессе активации ГЛ используется раствор NaOH высокой концентрации – ~40–50%. Проведенный нами эксперимент по использованию в качестве субстратов гидролизного, исходного и модифицированного сульфатного лигнинов показал [9], что степень связывания ПХАС лигнином практически пропорциональна содержанию $\text{OH}_{\text{фен}}$ в препарате лигнина. В литературе описаны примеры использования лигнина в полимерных композициях, где лигнин, помимо наполнителя, играет дополнительно роль антиоксиданта-стабилизатора [10]. В случае алкилирования лигнина происходит блокирование фенольной гидроксильной группы, и препарат модифицированного таким образом лигнина не пригоден в качестве стабилизатора и способен выполнять только роль наполнителя полимерных композиций. Кроме того, предложенный в работах [7, 8] способ активации гидролизного лигнина высококонцентрированными растворами щелочи оказался малотехнологичным, поскольку щелочные растворы столь высокой концентрации активно поглощают CO_2 из окружающего воздуха и практически «схватываются» в виде лигнощелочной глыбы, что затрудняет их выгрузку из аппарата. Поэтому предстояло найти другой, более мягкий процесс активации гидролизного лигнина.

Цель настоящей работы – разработка нового неструктурного варианта химической модификации гидролизного лигнина как полупродукта для комплексной утилизации крупнотоннажных отходов различных отраслей промышленности и в первую очередь отходов хлорорганического синтеза и нефтехимии для получения технологически приемлемого продукта, например, для дорожного строительства.

Экспериментальная часть

Активация гидролизного лигнина. Гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода влажностью 46–52% и зольностью 6,2% с характеристиками: С – 68,1%; Н – 6,4%; содержание экстрактивных – 12,3%, просеивают через сито для удаления крупных фракций и включений более 2 мм, размалывают на ножевой мельнице и в количестве 100 г (в расчете на безводный продукт) помещают в колбу, в которую предварительно залит 1 дм^3 хлорной воды с содержанием активного хлора от 7,0 до 14,0 г/дм^3 (температура раствора 5–15 °С). Суспензию выдерживают в течение 1–2 ч, периодически перемешивая. По истечении указанного времени проверяют водную фазу на содержание активного хлора и при отсутствии такового хлорлигнин отфильтровывают и промывают водой до нейтральной pH либо для более глубокого хлорирования обрабатывают новой порцией хлорной воды. Полученный модифицированный лигнин сушат до влажности 40–60%. В полученном образце определяют содержание хлора. Содержание хлора в различных образцах хлорированных лигнинов колеблется от 3,5 до 28,8%.

Реакция конденсации ПХАС с активированным гидролизным лигнином. Полученный вышеописанным способом продукт – активированный хлорированием гидролизный лигнин с известным содержанием хлора (в данном примере Cl – 14,2%, C – 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. Затем навеску ХОС (в данном примере смеси 1,2-, 1,3-дихлорпропанов, 1,3-дихлорпропена и 1,2,3-трихлорпропана в произвольном соотношении – 13,2 г) прибавляют 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 pH реакционной среды (должна быть не менее 8). По окончании процесса проверяют pH реакционной смеси и подкисляют смесь до pH 2, фильтруют, промывают водой и высушивают. Фильтрат экстрагируют хлороформом и экстракт проверяют на содержание непрореагировавших ХОС методом ГЖХ. Образец продукта реакции содержит: C – 33,1%, H – 7,1%, S – 9,6%, Cl – 3,2%. Хлороформный экстракт отработанного фильтрата по данным ГЖХ не содержал ПХАС, использованных в синтезе.

Модификация битумных и асфальтобетонных композиций. Физико-механические характеристики асфальтобетонных образцов определялись по стандартным методикам ГОСТ 12801-98.

Результаты и обсуждение

Проблема использования лигнина является самой острой в химической переработке древесины. Так, известны предложения по использованию гидролизного лигнина как самого многотоннажного вида лигниновых отходов в качестве модификатора битумных композиций [11, 12]. Применение лигнина в полимерных композициях основано на его определенных антиоксидантных свойствах [10]. Однако требуются иные новые решения для получения качественного модификатора, поскольку исходный немодифицированный лигнин плохо совмещается с битумом, не образует с ним устойчивых однородных композиций [13, 14].

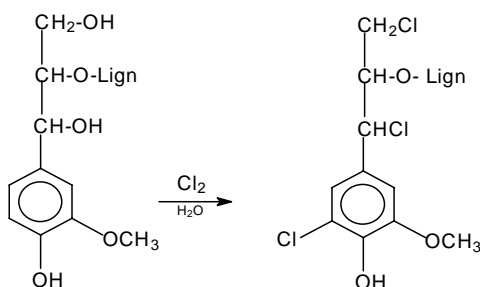
Как известно, хлорорганические соединения относятся к I классу опасности, и их утилизация наиболее предпочтительна химическим путем. Ранее показано, что ПХАС достаточно активно реагируют с полисульфидами щелочных металлов [3], и данная реакция может быть использована для целенаправленной переработки токсичных хлорсодержащих отходов производства некоторых ценных мономеров – эпихлоргидрина, винилхлорида и т.д.

Оценивая ситуацию в целом, можно предложить схему комплексной утилизации отходов различных отраслей промышленности путем их совместной переработки в продукт, по своим свойствам отвечающий требованиям дорожно-строительной отрасли [15] (рис.).



Схема комплексной утилизации отходов различных отраслей промышленности

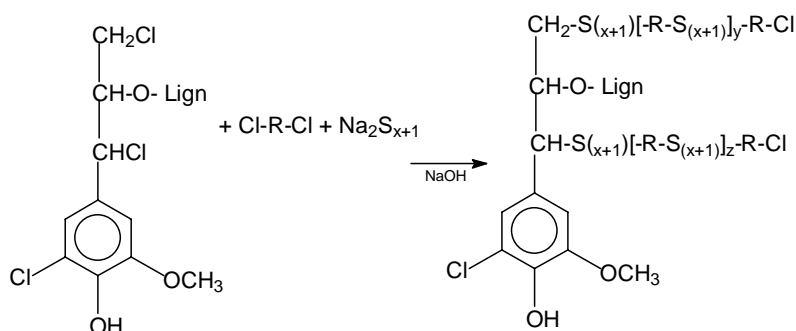
В качестве метода активации ГЛ предлагается использовать метод мягкого хлорирования лигнина хлорной водой при низких (5–15 °С) температурах по условиям, предложенным в работе [16]. Процесс хлорирования лигнина протекает по схеме:



Процесс осуществляют путем одно- или многократной обработки образца лигнина хлорной водой до полного поглощения активного хлора при температуре 5–15 °С. Процесс хлорирования лигнина вызывает много нареканий по экологическим соображениям, поскольку в сточных водах отбельных цехов целлюлозно-бумажных предприятий обнаружены хлорсодержащие мутагены класса диоксинов [17, 18]. Согласно [19] химизм взаимодействия лигнина с хлором зависит от очень большого набора факторов: концентрации, скорости пропускания хлора, массообмена, температуры, среды, наличия растворителя, присутствия воды в нем и т.д. По данным М.И. Чудакова [20], при воздействии на лигнин серной кислоты происходит его глубокая конденсация за счет боковых цепей фенилпропановой структурной единицы и реакционных центров ароматического кольца с генерацией полиядерных структур типа фенантрена и более, т.е. характер процесса хлорирования и ассортимент продуктов существенно зависят от вида лигнина. ГЛ, как известно, относится к разновидности малореакционно-способных лигнинов с жесткой полимерной матрицей и поэтому вследствие глубокой структурной деформации в процессе кислотного гидролиза (углеводов) может быть модифицирован только путем воздействия таких сильных окисляющих реагентов, как азотная кислота или хлор [21], что существенно сужает возможности химической модификации этого многотонажного отхода химической переработки древесины. Лимитирующим фактором процесса хлорирования является температура реакционной среды, поскольку известно, что с повышением температуры начинают преобладать процессы деметилирования и окисления лигнина [19]. Путем многократной обработки лигнина хлорной водой концентрации 7–14 г/дм³ возможно получение хлорлигнинов (ХГЛ) с содержанием хлора до 28%. В патенте [22] описано электрохимическое хлорирование гидролизного лигнина с получением препаратов с содержанием хлора до 30%. В последующем полученный хлорлигнин авторы вводили в реакцию с полисульфидами натрия в щелочной среде, получая высокосернистые лигнины. Таким образом, реакция полисульфидов натрия с хлорированным лигнином достаточно хорошо известна и может быть использована для целенаправленной переработки и модификации лигнина.

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 OCH₃ групп, а также полосы поглощения в областях 730 и 850 см⁻¹, соответствующие C–Cl связи в ядре и боковой цепи.

Мы предположили, что, вводя в реакцию ХГЛ с полисульфидами натрия дополнительно ПХАС, можно провести связывание токсичной хлорорганики лигнином через (поли)сульфидные мостики, не затрагивая фенольные гидроксилы ГЛ по схеме:



Полисульфиды натрия для данной реакции получали по известной реакции растворения серы в растворе сульфида натрия.

В ИК-спектрах продуктов реакции ПХАС и ХГЛ с полисульфидами натрия все вышеуказанные полосы поглощения сохраняются. Это подтверждает, что ХГЛ входит в состав полученных полимерных продуктов. Следовательно, ПХАС прививаются к боковым алкильным цепям лигнина через серосодержащие мостики S_(x+1), практически не затрагивая фенольные гидроксилы лигнина. Прививка ПХАС на боковые цепи в известном приближении превращает ГЛ в производное алкилбензолов с длинными алкильными цепями, что приводит к возрастанию поверхностно-активных свойств производных. Наличие серы в боковой цепи при свободном фенольном гидроксиле способствует повышению антиоксидантных свойств модифицированного лигнина. Наличие хлора в ароматическом кольце лигнина способствует повышению биостойкости битумной серосодержащей композиции.

Примеры проведения конденсации хлорированного гидролизного лигнина (ХГЛ) с ПХАС в присутствии полисульфида натрия (ПСН), получаемого по реакции сульфида натрия с серой, представлены в таблице 1.

По данным таблицы 1 видно, что в продуктах конденсации хлорированного гидролизного лигнина с ПХАС в присутствии полисульфида натрия, помимо серы, содержится определенное количество хлора.

По данным ИК-спектроскопии определяемый хлор как относится к связанному с ароматическим ядром лигнина (C_{аром}-Cl) – полосы поглощения в областях 730 и 850 см⁻¹ сохраняются, так и участвует в связи C_{алиф}-Cl в ХОС – полоса поглощения при 680 см⁻¹. Это доказывает, что в условиях эксперимента ХОС конденсируются по боковым пропановым цепям ХГЛ, замещая в них хлор. Известно, что хлор, введенный в боковые цепи лигнина, относится к легкоомыляемым, в отличие от хлора, введенного в ароматическое ядро [19]. Наличие связи C_{алиф}-Cl в продуктах конденсации говорит о неполном замещении серой хлора ПХАС в процессе конденсации. Как видно из данных таблицы 1, предлагаемая схема обезвреживания хлорорганических отходов путем совместной конденсации активированного хлорированием гидролизного лигнина и ПХАС в присутствии полисульфидов натрия в щелочной среде характеризуется высокой селективностью и эффективностью в вопросах связывания токсичных хлоралифатических соединений. При этом хлорорганические отходы химических производств через сульфидные мостики связываются с полимерной молекулой лигнина через пропановую боковую цепь мономерной фенилпропановой единицы (ФПЕ) лигнина. Хлорирование боковой цепи ФПЕ лигнина существенно облегчает процесс образования сульфид-алкиленовых цепей. Изменение механизма связывания ПХАС активированным гидролизным лигнином приводит как к значительному сокращению потребления щелочи на процесс конденсации, так и к полному отказу от щелочи на стадии активации лигнина. Полученный модифицированный гидролизный лигнин более совместим с битумом, чем исходный ГЛ. Продукт совместной поликонденсации после сушки был использован как модификатор битумных композиций для дорожно-строительной отрасли [15].

Результаты исследования физико-механических свойств модифицированного битума приведены в таблице 2.

Таблица 1. Условия конденсации хлорированного гидролизного лигнина (ХГЛ) с ПХАС* в присутствии полисульфидов натрия

Образец	ХГЛ – 50 г с содержанием Cl, %	Вид ПХАС и его количество, г	Na ₂ S безводный, г	S, г	NaOH, г	Продукт конденсации ХГЛ с ПХАС в присутствии ПСН		Степень поглощения ПХАС
						S, %	Cl, %	
1	ГЛ по условию-ям [7]; Cl - нет	1,2,3-ТХП – 13,2	–	–	72,0	–	0,4	полное
2	3,5	1,2-ДХП – 7,0	6,8	1,4	6,0	4,2	0,9	полное
3	7,3	1,3-ДХПен – 8,8	6,8	2,1	6,0	5,4	1,3	полное
4	10,2	1,3-ДХП – 10,2	10,2	2,8	6,6	6,8	2,2	полное
5	14,2	1,2,3-ТХП - 13,2	13,6	5,6	7,2	9,2	2,8	полное
6	14,2	смесь – 13,2	13,6	5,6	7,2	9,6	3,2	полное
7	20,9	смесь – 26,4	20,4	8,4	7,5	25,8	4,1	полное
8	28,8	смесь – 35,0	27,2	11,2	9,0	31,7	8,1	полное

* ПХАС: ТХП – трихлорпропан; ДХП – дихлорпропан; ДХПен – дихлорпропен; ПСН – полисульфид натрия.

Таблица 2. Физико-механические характеристики исходного битума и композиционного вяжущего на основе битума и продуктов сополиконденсации ПХАС и ХГЛ с полисульфидами натрия (исходный битум : модификатор = 95 : 5)

Образец	Состав смеси	Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	Температура хрупкости по Фраасу, °С	Температура размягчения, °С	Температура размягчения, °С после нагревания при 163 °С в течение 5 ч**
1	Битум исходный БНД90/130	128	– 17,0	45,0	52,0
2	Битум исходный + модифицированный ГЛ по условиям [7]	121	– 19,0	46,0	50,5
3*	Битум исходный + продукт сополиконденсации ПХАС и ХГЛ с полисульфидами натрия	118	– 20,1	47,5	51,5
4	Битум исходный + продукт сополиконденсации ПХАС и ХГЛ с полисульфидами натрия	104	– 20,8	49,0	53,0

*Образцы 3, 4 соответствуют образцам 5 и 7 таблицы 1; **устойчивость к старению оценивали по изменению температуры размягчения после прогрева в условиях испытания по ГОСТ 18180-72.

Полученные результаты показывают, что, в отличие от данных по модификации битумов исходным гидролизным лигнином, предварительная реакция лигнина с ПХАС и особенно продукт конденсации хлорированного гидролизного лигнина с ПХАС в присутствии полисульфидов позволяют повысить совместимость лигнина с битумом с 6–7 до 20–22% при конденсации ПХАС 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% (образец 2), 18,23% (образец 3), 22,35% (образец 4). 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 таблицы 2, все модифицированные образцы органического вяжущего, особенно образцы 2 и 3, 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 были приготовлены образцы асфальтобетона следующего состава (% по массе):

щебень 5–10 мм	18
щебень 10–20 мм	17
песок	53
минеральный порошок	12
битум БНД60/90 + модиф. лигнин (7,8% по массе)	7 (сверх 100)

Выполненные исследования показали, что при технологических температурах приготовления органической смеси 160–170 °С композиционное вяжущее с использованием продуктов взаимодействия хлорлигнина с серой и ПХАС – отходов промышленности хлорорганического синтеза, 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, снижая ее. Температура хрупкости исходного битума –17,0 °С. Для всех образцов определенные по методу Фрааса температуры хрупкости составили –19,0 – –20,8 °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 находился в пределах от –1,0 до +1,0; растяжимость всех образцов – не менее 70 см.

Результаты испытаний образцов асфальтобетона приведены в таблице 3.

Таблица 3. Физико-механические показатели органоминеральных смесей, полученных на основе составленных вяжущих из битума и модифицированного гидролизного лигнина

Образец	Плотность, г/см ³	Набухание, % объемный	Водонасыщение по объему, %	Прочность при сжатии, Па×10 ⁵ при температуре, °С		Коэффициент водостойкости, К _в , при водонасыщении в течение		
				R ₂₀	R ₅₀	1 сут.	14 сут.	30 сут.
0*	2,30	0,43	5,30	26,2	10,6	0,76	0,67	–
1	2,33	0,45	6,11	29,9	11,8	0,88	0,74	–
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	–
5	2,36	0,13	4,07	34,2	12,8	0,90	0,82	–

*Смесь на исходном битуме; образцы 1–5 – смеси на гидролизном лигнине, модифицированном отходами ПХАС и серосодержащими отходами нефтехимии: 1 – по условиям [7]; 2 – хлорированный ГЛ (10,2% Cl); 3, 4, 5 – соответствуют образцам 4, 5, 6 таблицы 1.

Как следует из данных таблицы 3, применение модифицированного гидролизного лигнина в составах композиционных вяжущих позволяет получить органоминеральные смеси, обладающие большей прочностью при сжатии при 20 и 50 °С, с более высоким значением коэффициента водостойкости при кратковременном (1 сут.) водонасыщении. Проведенные испытания показывают, что применение обработанных ГЛ отходов промышленности хлорорганического синтеза и серосодержащих отходов нефтехимии в качестве модифицирующих битум добавок в количестве 7,8% от массы композиционного вяжущего позволяет повысить водостойкость после 30-суточного водонасыщения на 25–30%, а также морозостойкость после 25 циклов замораживания / оттаивания примерно на 20–38%. Однако, как показывают дополнительные серии опытов, содержание модифицированного гидролизного лигнина в количестве 8,8–10% масс, по-видимому, является предельным, поскольку при дальнейшем повышении содержания добавок гидрофильного лигнина наблюдается резкое снижение коэффициента длительной водостойкости. Кроме того, смеси обладают плохой укладываемостью.

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 количество свободных фенольных гидроксильных групп за счет введения фенольных гидроксильных групп лигнина, а также активных функциональных серосодержащих (сульфидных) групп; при этом также увеличивается доля функциональных групп, придающих образцам поверхностно-активные свойства. Такие изменения в структуре композиционного вяжущего в сравнении с чистым битумом приводят к существенному возрастанию хемосорбционных процессов, а также к улучшению и повышению основных эксплуатационных свойств асфальтобетона.

Учитывая практически неисчерпаемую ресурсную базу по гидролизному лигнину и наличие значительных запасов токсичных ПХАС на предприятиях хлорорганического синтеза, не находящихся должного применения и/или экологически безопасного обезвреживания, а также избыток серы в нефтепереработке, можно полагать, что для дорожного строительства как весьма материалоемкой отрасли найден вариант рационального целевого использования многотоннажных отходов различных (зачастую смежных) органических производств путем их несложной совместной поликонденсации в сравнительно мягких условиях.

В результате исследования показано, что предлагаемый способ утилизации хлорорганических отходов химических производств позволяет путем несложных и довольно неэнергоемких операций не только перевести отходы в утилизируемый и потребляемый продукт дорожного строительства, но и существенно улучшить состояние окружающей среды регионов с развитой многопрофильной химической промышленностью, целенаправленно перерабатывать и утилизировать громадные многолетние запасы гидролизного лигнина и многотоннажные отходы ХОС как практически не утилизируемых сегодня продуктов химической переработки древесины и хлорорганического синтеза.

В отличие от ранее известных решений по переработке ГЛ, предлагаемый способ активации субстрата (технического гидролизного лигнина) весьма технологичен и осуществляется в мягких условиях путем простого смешения лигнина с хлорной водой. Добавим, что на предприятиях хлорорганического

синтеза реагент «хлор» всегда имеется в избытке, что позволяет без дополнительных затрат осуществлять активацию лигнина. Получаемый хлорлигнин в присутствии алифатических полихлорированных соединений взаимодействует с серосодержащим реагентом – полисульфидами натрия, путем реализации несложного процесса щелочной конденсации, за счет чего решается задача снижения энергозатрат при его получении. Присутствие щелочи необходимо для связывания вытесняемого хлора и, кроме того, снижает вероятность разложения полисульфида – основного реагента, участвующего в замещении хлора как в ХОС, так и в хлорированном лигнине.

Предлагаемый способ утилизации хлорорганических отходов отличается высокой реакционной способностью компонентов смеси, с которыми реагируют ПХАС, – полисульфида натрия и хлорированного гидролизного лигнина, что позволяет с достаточной эффективностью связывать токсичную хлорорганику и превращать ее целиком в востребованный продукт для дорожного строительства.

Заключение

Таким образом, показано, что токсичные хлорорганические отходы химических производств могут быть эффективно обезврежены с использованием предварительно активированного гидролизного лигнина; активацию лигнина осуществляют либо путем щелочной обработки, либо путем мягкого хлорирования.

Поскольку щелочная активация ГЛ малотехнологична, активацию лигнина предлагается проводить путем мягкого одно- или многократного хлорирования хлорной водой до полного поглощения активного хлора из раствора. Модифицированный хлорированием гидролизный лигнин проявляет свойства модификатора для битума с удовлетворительными техническими характеристиками и может найти применение в дорожно-строительной отрасли. Хлорлигнин в смеси с ПХАС вводится в реакцию поликонденсации с полисульфидами натрия, что приводит к получению продукта, потенциально пригодного для дорожного строительства. Модифицированный мягким хлорированием гидролизный лигнин как хлорсодержащая полимерная матрица с жесткой структурой проявляет способность к поликонденсации с токсичными ХОС с использованием в качестве реагента-модификатора полисульфидов натрия. Такой комплексный подход к утилизации отходов различных отраслей промышленности позволяет решать накопившиеся экологические проблемы регионов с развитой инфраструктурой промышленного производства.

Найденное техническое решение [15] было признано в числе «100 лучших изобретений России» за 2009 г.

Список литературы

1. Силюнская Я.Н., Томин В.П., Катильский Ю.Н., Корчевин Н.А. Анализ работы хлорорганических производств ОАО «Усольехимпром» // Наука, технологии, образование. Ангарск, 2000. Ч. 2. С. 89–97.
2. Мунгалинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М. Химия и технология галогенорганических соединений. М., 1991. 272 с.
3. Воронков М.Г., Корчевин Н.А., Руссавская Н.В., Томин В.П., Дерягина Э.Н. Переработка отходов производства эпихлоргидрина в сероорганические продукты и материалы // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. С. 541–546.
4. Chen Fan-geng, Lu Zhuo-min, Ti Bin. Алкилирование щелочного лигнина полученного из пшеничной соломы // Linchan huaxue yi gongye – Chem. and Ind. forest Prod. 2001. Vol. 21, N2, Pp. 39–43.
5. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
6. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика. Барнаул, 2010. 167 с.
7. Патент №2079477 (РФ). Способ обезвреживания органических галогенопроизводных / Круглов А.С., Евстигнеев Э.И., Платонов А.Ю., Глушков Р.К., Фомина О.С. БИ. 1997. №14. с. 185.
8. Платонов А.Ю., Майорова Е.Д., Евстигнеев Э.И., Сиваков А.А., Круглов А.С., Курзин А.В. Химические превращения при обработке щелочных растворов гидролизного лигнина хлорсодержащими углеводородами // Лесохимия и органический синтез : тез. докл. I совещания. Сыктывкар, 1994. 53 с.
9. Чайка А.А., Гоготов А.Ф., Панасенкова Е.Ю., Станкевич В.К. Целенаправленная утилизация хлорорганических отходов химических производств. 2. Реакция конденсации с лигнином // Вестник ИргТУ. 2013. №6. С. 157–159.
10. Voitl Tobias and von Rohr Philipp Rudolf. Demonstration of a Process for the Conversion of Kraft Lignin into Vanillin and Methyl Vanillate by Acidic Oxidation in Aqueous Methanol. // Industrial Engineering Chemical Research. 2010. Vol. 49. Pp. 520–525.
11. А.с. 1541213 (СССР). Способ получения компонента асфальтобетонов на основе гидролизного лигнина / В.П. Киселев, Ю.Н. Кукса, А.В. Иванченко. 1990. БИ. №5. С. 5.

12. Киселев В.П., Тюменева Г.Т., Рубчевская Л.А. Составленные вяжущие на основе битума, гудрона и гидролизного лигнина // Известия ВУЗов. Строительство. 2000. №9. С. 45–50.
13. А.с. 231368 (СССР). Способ получения строительных материалов / Н.И. Оранский. 1968. БИ. №35. С. 102.
14. А.с. 816996 (СССР). Вяжущее / Л.Г. Осацкий, Е.Е. Кравцов, В.Г. Назаров, О.Н. Хураскина. 1981. БИ. №12. С. 98.
15. Патент 2376275 (РФ). Способ утилизации хлорорганических отходов химических производств для получения модифицирующей добавки для битума и модифицирующая добавка для битума / А.Ф. Гоготов, Н.А. Катровская, В.П. Киселев, И.В. Сергеева, В.Г. Дронов, А.Н. Дорофеев, Л.В. Деменева, Н.И. Павлова, Н.С. Шаглаева. БИ. 2009. № 35. Ч. II. 631 с.
16. Турецкий Я.М., Шорыгина Н.Н., Изумрудова Т.В., Гристан Е.Л. Применение хлорлигнина при флотации железных руд // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1961. №8. С. 10.
17. Лаптанович И.В. Диоксин в бумажной промышленности // Экспресс-информация. Целлюлоза, бумага, картон. Зарубежный опыт. 1989. №9. С. 15–17.
18. Лаптанович И.В. Полихлорированные диоксины и дибензофураны в целлюлозно-бумажной промышленности // Экспресс-информация. Целлюлоза, бумага, картон. Зарубежный опыт. 1989. №9. С. 17–23.
19. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
20. Чудаков М.И. О вторичной ароматической многоядерной структуре лигнина // Доклады АН СССР. 1961. Т. 137, №6. С. 1389–1392.
21. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М., 1983. 212 с.
22. А.с. 933669 (СССР). Способ получения серосодержащего лигнина / И.И. Гапон, М.Н. Раскин, А.М. Казарновский, В.М. Харчевников, Е.Н. Поливода. БИ. 1982. №21. С. 106.

Поступило в редакцию 21 июня 2013 г.

Gogotov A.F.^{1,3*}, Kiselev V.P.², Stankevich V.K.¹, Panasenkova E.Y.³, Chajka A.A.³ THE USE OF HYDROLYTIC LIGNIN AS POLYMERIC BASE FOR CHEMICAL NEUTRALIZATION OF POLYCHLOROALIPHATIC WASTES

¹Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Favorskogo st., 1, Irkutsk, 664033 (Russia), e-mail: alfgoga@mail.ru

²Sibirsky Federal University, Svobodnyi ave., 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)

³National Research Irkutsk State Technical University, Lermontova st., 83, Irkutsk, 664074 (Russia)

The critical analysis of opportunities of use hydrolytic lignin for recycling and neutralization toxic polychloroaliphatic compounds – production wastes epichlorohydrin is lead. The variant of activation hydrolytic lignin by chlorination by chloric water is offered at temperature 5–15 °C. Activated thus lignin together with chloroorganic waste enter into condensation with polysulfides of sodium therefore receive a product showing properties of the modifier of bitumen. Use of the received modifier of bitumen allows to expand a raw-material base for road construction.

Keywords: hydrolytic lignin, polychloroaliphatic production wastes epichlorohydrin, polycondensation, polysulfides of sodium.

* Corresponding author.

References

1. Silinskaia Ia.N., Tomin V.P., Katul'skii Iu.N., Korchevin N.A. *Nauka, tekhnologii, obrazovanie*. [Science, technology and education]. Angarsk, 2000, part. 2, pp. 89–97. (in Russ.).
2. Mungalinskii F.F., Treger Iu.A., Liushin M.M. *Khimiia i tekhnologiia galogenorganicheskikh soedinenii*. [Chemistry and Technology of organohalogen compounds]. Moscow, 1991, 272 p. (in Russ.).
3. Voronkov M.G., Korchevin N.A., Russavskaia N.V., Tomin V.P., Deriagina E.N. *Khimiia v interesakh ustoichivogo razvitiia*, 2001, vol. 9, pp. 541–546. (in Russ.).
4. Chen Fan-geng, Lu Zhuo-min, Ti Bin. *Linchan huaxue yi gongye—Chem. and Ind. forest Prod.*, 2001, vol. 21, no. 2, pp. 39–43.
5. Rogovin Z.A. *Khimiia tselliulozy*. [Chemistry of cellulose]. Moscow, 1972, 520 p. (in Russ.).
6. Markin V.I. *Karboksimetilirovanie rastitel'nogo syr'ia. Teoriia i praktika*. [Carboxymethylation of vegetable raw materials. Theory and practice]. Barnaul, 2010, 167 p. (in Russ.).
7. Patent 2079477 (RU). 1997. (in Russ.).
8. Platonov A.Iu., Maiorova E.D., Evstigneev E.I., Sivakov A.A., Kruglov A.S., Kurzin A.V. *Lesokhimiia i organicheskii sintez : tez. dokl. I soveshchaniia*. [Wood chemistry and organic synthesis: Abstracts of the meeting I]. Syktyvkar, 1994, 53 p. (in Russ.).
9. Chaika A.A., Gogotov A.F., Panasenkova E.Iu., Stankevich V.K. *Vestnik IrGTU*, 2013, no. 6, pp. 157–159. (in Russ.).
10. Voitl Tobias and von Rohr Philipp Rudolf. *Industrial Engineering Chemical Research*, 2010, vol. 49, pp. 520–525.
11. Patent 1541213 (USSR). 1990. (in Russ.).
12. Kiselev V.P., Tiumenteva G.T., Rubchevskaia L.A. *Izvestiia VUZov. Stroitel'stvo*, 2000, no. 9, pp. 45–50. (in Russ.).
13. Patent 231368 (USSR). 1968. (in Russ.).
14. Patent 816996 (СССР). 1981. (in Russ.).
15. Patent 2376275 (RU). 2009. (in Russ.).
16. Turetskii Ia.M., Shorygina N.N., Izumrudova T.V., Gristan E.L. *Gidroliznaia i lesokhimicheskaia promyshlennost'*, 1961, no. 8, p. 10. (in Russ.).
17. Laptanovich I.V. *Ekspress-informatsiia. Tselliuloza, bumaga, karton. Zarubezhnyi opyt*, 1989, no. 9, pp. 15–17. (in Russ.).
18. Laptanovich I.V. *Ekspress-informatsiia. Tselliuloza, bumaga, karton. Zarubezhnyi opyt*, 1989, no. 9, pp. 17–23. (in Russ.).
19. Shorygina N.N., Reznikov V.M., Elkin V.V. *Reaktsionnaia sposobnost' lignina*. [Reactivity of lignin]. Moscow, 1976, 368 p. (in Russ.).
20. Chudakov M.I. *Doklady AN SSSR*, 1961, vol. 137, no. 6, pp. 1389–1392. (in Russ.).
21. Chudakov M.I. *Promyshlennoe ispol'zovanie lignina*. [Industrial use of lignin]. Moscow, 1983, 212 p. (in Russ.).
22. Patent 933669 (USSR). 1982. (in Russ.).

Received June 21, 2013