

ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ.

*Ковчур С.Г., Двоглазов Г.В.,
Реут Т.А., Трутнев А.А.*

При производстве изделий легкой, текстильной, машино- и приборостроительной, мебельной, деревообрабатывающей и других отраслей промышленности образуются отходы в различном агрегатном состоянии. Так, например, суммарное количество только твердых промышленных отходов, в состав которых входят природные углеродсодержащие соединения, в Республике Беларусь составляет миллионы тонн. Среди этих отходов следует отметить отходы производства льна (костра, очеси и др.), отходы фармацевтической промышленности - шрот, отходы гидролизного производства - лигнин, промасленную ветошь и т.д. [1,2]

Основным составляющим компонентом данных отходов является целлюлоза - ценнейшее природное вещество, производимое живыми организмами. Целлюлоза представляет собой линейный полимер с высокой молекулярной массой. Благодаря своим физическим и химическим свойствам она выполняет функцию основного структурного компонента клеточных стенок растений. Целлюлоза присутствует во всех растениях от высокоорганизованных деревьев до примитивных организмов таких, как морские водоросли, жгутиковые и бактерии. Содержание целлюлозы в растительном материале колеблется в зависимости от происхождения. Высокая массовая доля целлюлозы (%) наблюдается в семенных волосках хлопка (95 - 99), льна, конопля (40 - 50), древесины (40 - 50). Меньше содержат целлюлозы кора деревьев (20 - 30), мхи (25 - 30), бактерии (20 - 30). В целлюлозе содержится около 40 % всего растительного углерода, что соответствует общему количеству целлюлозы в растительном мире 26.510¹⁰ тонн. На долю лигнина приходится 30%, других полисахаридов - 26% углерода.

В растительном мире лигнин среди природных полимеров по количеству занимает второе место после целлюлозы. Лигнин - ароматический полимер, макромолекулы которого построены из фенилпропановых составляющих. Лигнин в процессе развития клетки внедряется в клеточную стенку в последнюю очередь, проникает между фибриллами целлюлозы и тем самым упрочняет клеточную структуру. Количество лигнина в различных растениях изменяется в широком диапазоне: древесные растения содержат от 20 до 40 % лигнина, тогда как водные, травянистые покрытосеменные и многие однодольные (хвои) менее лигнифицированы. Лигнин является существенным потенциальным источником углерода для химических и энергетических целей - в мировом масштабе более 35 млн. тонн в год. [3].

Наиболее вероятным направлением утилизации содержащих целлюлозу промышленных отходов (льноотходов, шрота, древесных опилок коры, промасленной хлопчатобумажной ветоши и др.) считается термическая деструкция. Из данных термического анализа установлено, что основные реакции деструкции компонентов древесины начинаются при 270 - 280°C, т.е. с началом экзотермических реакций. В интервале 280 - 380°C образуется большое количество дистиллята, главным образом уксусной кислоты и метанола, а затем возрастает количество смолы и газообразных продуктов. В остатке получается уголь. При нагревании до 400°C получают около 33 - 41% угля, 3 - 7% уксусной кислоты, 1,5 - 2,5% метанола, 11-19% пиролизной смолы и 15 - 17% неконденсирующихся газов, в

состав которых входят в основном водород, метан, монооксид и диоксид углерода, а также в относительно малых количествах C_2- , C_3- , C_4- углеводороды. Повышение температуры снижает выход мономерных продуктов распада, но увеличивает выход диоксида углерода (при $550^{\circ}C$). Дальнейшее возрастание температуры увеличивает долю газообразных продуктов и уменьшает выход угля [3]. Практическое использование лигнина - это широкая область деятельности, приобретающая все большее значение, о чем свидетельствуют темпы роста числа патентов и публикаций по химии и технологии лигнина. Причина этого заключается во все возрастающей степени оценки лигнина, как воспроизводимого сырья. Несмотря на большие потенциальные возможности, он используется в ограниченных количествах, хотя только при варке целлюлозы количество лигнина как отхода составляет во всем мире около 50 млн. тонн в год.

Направления использования лигнина можно подразделить на четыре основные группы: его использование как отхода для получения волокнистых полуфабрикатов; применение как топлива; применение как полимерного продукта; получение из него низкомолекулярных химических продуктов.

При пиролизе лигнина, вследствие более высокого содержания углерода, выход угля и смолы выше, чем при пиролизе древесины. Состав пиролизата зависит от исходного лигнина и условий пиролиза, в основном от конечной температуры. Главные продукты пиролиза лигнина можно подразделить на четыре группы: уголь; смола (разнообразные фенольные соединения); водный дистиллят (вода, метанол, уксусная кислота, ацетон и др.); газы (в основном монооксид и диоксид углерода, метан, этан).

При низкотемпературном ($400 - 500^{\circ}C$) пиролизе лигнина преимущественно образуются смесь фенолов и замещенных фенолов, а также метан, монооксид углерода и лигнинный уголь. При пиролизе гидролизного лигнина в антраценовом масле при температуре $440 - 460^{\circ}C$ и пониженном давлении выход мономерных фенолов составляет 10 %, а лигнинного угля до 60 % от исходного лигнина. Состав фенольной фракции зависит от исходного сырья. При пиролизе гидролизных лигнинов, полученных из сельскохозяйственных отходов (подсолнечной лузги, кукурузной кочерыжки) в фенольной фракции преобладают крезолы, а в случае гидролизного лигнина из древесины хвойных пород до 50 % фенольной смеси составляет гваякол. Выход фенолов можно увеличить повторным пиролизом смолы или добавкой металлов.

При высокотемпературном пиролизе лигнина продуктами процесса главным образом являются синтез-газ, этилен, бензол и уголь. При воздействии на технические лигнины электрической дуги с использованием гелия в качестве несущего газа получено 14 % ацетилена, а также небольшие количества метана и этилена [3].

В результате исследований гидролизного лигнина в Беларуси выявлено, что его можно использовать в качестве сложных органико-минеральных удобрений, компостов в сельском хозяйстве, а также в виде специальной добавки для формовочных смесей в литейном производстве [4].