

## О ПОЛУЧЕНИИ КАТИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Ф. З. ГОРФИНКЕЛЬ, О. Н. КУЗЬМИНА

(Представлена органической секцией научного семинара ХТФ)

Лигнин является значительным отходом спиртово-гидролизной промышленности.

В составе древесины содержится от 25—31% лигнина. В противоположность целлюлозе лигнин и до настоящего времени не находит практического применения, только незначительная часть его сжигается с углем, остальная масса идет в отвал. На гидролизных заводах Советского Союза ежегодно накапливается 400 000 тонн лигнина (в расчете на абсолютно сухой материал). К 1965 г. это количество достигнет 1 300 000 тонн.

Экономика производства спиртово-гидролизной промышленности требует в настоящее время изыскания путей использования гидролизного лигнина, основанных на химической его переработке. Целью данной работы является исследование вопроса о возможности синтеза ионообменных смол (катионитов) из гидролизного лигнина. Катиониты — твердые, практически нерастворимые в воде и органических растворителях природные или искусственные материалы, способные обменивать содержащиеся в них катионы или анионы на другие ионы, присутствующие в растворе, находят в настоящее время широкое и разнообразное применение (для опреснения воды, утилизации ценных металлов из различных отходов, в сахарной промышленности, в качестве катализаторов при синтезе органических соединений и т. д. [1]).

Первая часть нашего исследования заключалась в усилении адсорбционных свойств гидролизного лигнина путем его сульфирования концентрированной серной кислотой в различных условиях. По своей структуре лигнин представляет высокомолекулярное соединение ароматического характера, содержащее фенольные гидроксилы.

По мнению многих исследователей, основной структурной единицей лигнина является кониферилловый спирт, который, по нашему предположению, должен легко сульфироваться, что способствовало бы увеличению адсорбционных свойств гидролизного лигнина. Сульфирование гидролизного лигнина мы проводили действием концентрированной серной кислоты удельного веса 1,84 на воздушно-сухой лигнин при различной температуре (20°, 40, 65, 95, 130, 165, 175, и 220°) и времени нагревания (30', 80', 2, 3, 5 часов).

### Экспериментальная часть

В круглодонную колбу объемом в 100 мл, снабженную обратным воздушным холодильником, помещали 10 г воздушно-сухого гидролизного лигнина и 40—50 г концентрированной серной кислоты удельного веса 1,84.

Смесь тщательно перемешивали и нагревали на глицириновой бане при температуре: 20°, 40, 65, 95, 130, 165, 175 и 220°.

Полученные сульфолигнины промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион  $\text{SO}_4^{II}$  в промывных водах и высушивали при температуре 16—18°. В полученных образцах определяли статическую обменную емкость в мг-экв/г по иону натрия, в некоторых пробах определяли набухаемость и механическую прочность и содержание серы микрохимическим способом по Коршун и Гельман.

Определение статической обменной емкости проводили следующим путем.

Т а б л и ц а

№ п.л.	Исходные вещества		Температура реакции		Продолжительность нагрева		Цвет раствора	Набухаемость	Механическая прочность в %	% содержания серы
	лигнин	$\text{H}_2\text{SO}_4$	в С°	С. О. Е.	минуты	часы				
1	10	—	16—18°	2,2	—	—	бурый			0,4
2	10	50	20°	2,95	—	2	"			5,26
3	10	50	20	3,17	—	5	"			5,76
4	10	40	40	3,12	—	2	"			
5	10	50	40	3,17	—	2	"			
6	10	50	40	3,00	—	5	"			
7	10	40	65	3,00	30	—	"			
8	10	40	65	3,82	—	3	желтый			
9	10	40	65	3,75	—	5	"			3,46
10	10	40	95	3,47	30	—	"			
11	10	40	95	3,43	80	—	"			
12	10	40	95	3,50	—	2	"		87,2	
13	10	40	95	3,52	—	3	"			
14	10	40	95	3,77	—	5	"			
15	10	50	95	3,45	30	—	"			
16	10	50	95	3,81	—	5	"			
17	10	50	130	3,72	—	3	почти бесцветный	1,2	88,5	
18	10	50	130	3,85	—	5	"			
19	10	50	165	3,65	—	3	бесцветный	1,4		
20	10	50	165	3,69	—	5	"			
21	10	50	175	3,75	—	3	"			
22	10	50	175	3,75	—	5	"		86,7	3,24
23	10	50	220	4,00	—	3	"			
24	10	50	220	4,00	—	5	"			

Навеску высушенного сульфированного лигнина, пропущенного через сита с отверстиями в 0,5 и 0,25 мм, помещали в плоскодонную колбочку, заливали 50 мл 0,1 Н раствора щелочи (NaOH), закрывали пробкой и оставляли на 24 часа при периодическом встряхивании. По окончании опыта катионит отделяли от раствора фильтрованием и часть раствора титровали 0,1 Н раствором серной кислоты в присутствии индикатора фенол-фталеина. Статическую обменную емкость определяли по разности между количеством кислоты, израсходованной на титрование контрольного опыта раствора и пробы, и выражали ее в мг-экв сорбируемого иона на 1 г сульфированного лигнина. Механическую прочность определяли по способу испытания гранулометрической стойкости набухших зерен сорбента [2]. Набухаемость — по методу, рекомендованному Тростянской.

Полученные данные сведены в таблицу (см. стр. 42).

### Выводы

1. Доказана возможность сульфирования сернокислотного гидролизного лигнина концентрированной  $H_2SO_4$  уд. веса 1,84 при температуре (20°, 40, 65, 95, 130, 165, 175, 220°), причем только при повышенной температуре (130—220°) получаются сульфолигнины очень мало или совсем нерастворимые в разбавленных растворах щелочей и кислот.

2. Из дешевого сырья сернокислотного гидролизного лигнина путем сульфирования его концентрированной серной кислотой могут быть получены катиониты с достаточной обменной емкостью (3,7—4,0) и механической прочностью.

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Саладзе, А. Б. Панков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Гос. научно-техническое издательство химической литературы. 1960.

2. Н. Б. Тростянская. Ионообменные смолы. Ионный обмен. Сборник статей. Издательство Академии наук СССР, 29, 1959.