

М.С. Кебич, М.А. Зильберглейт,
И.И. Кандыбович, И.В. Горбатенко
(БГТУ, г. Минск)

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ

Основой получения посадочного материала высокого качества основных лесных культур является сбалансированное обеспечение растений всеми необходимыми элементами питания. При этом важно их рациональное использование, особенно наиболее жизненно важных биометаллов, к которым, как известно, относятся натрий, калий, магний, кальций, цинк, железо, марганец, кобальт, медь и молибден в ионной форме [1]. Применение микроэлементных удобрений позволяет решить ряд проблемных вопросов при выращивании посадочного материала основных лесобразующих культур: повысить грунтовую всхожесть семян, усилить энергию роста сеянцев и саженцев, сократить сроки их выращивания, увеличить выход посадочного материала с единицы площади [2]. Общеизвестно, что растениями усваивается около 50 % минеральных питательных веществ, остальная часть вымывается из почвы атмосферными осадками. Снижение потерь металлов-микроэлементов в настоящее время достигается путем их применения в виде комплексов на основе ОЭДФ, ЭДТА, НТФ и некоторых других. Использование комплексонов металлов-микроэлементов на их основе дает хорошие результаты, однако эти вещества дорогостоящи. В этой связи изыскание недорогих комплексонов на природной органической основе, способных образовывать с определенной степенью устойчивости комплексы с ионами металлов-микроэлементов, является весьма актуальным. С этой точки зрения технический гидролизный лигнин более всего соответствует предъявляемым требованиям.

Авторами [3] ранее было показано, что окисление и нитрование лигнина растворами азотной кислоты позволяет значительно увеличить общее содержание основных комплексообразующих групп. Анализ функциональных групп после химической модификации гидролизного лигнина гипохлоритами щелочных и щелочноземельных металлов показал, что полученный продукт должен обладать высокой комплексообразующей способностью. Косвенным подтверждением этому является рост статической обменной ёмкости (СОЕ) нового продукта более чем в 1,4 раза в сравнении с исходным лигнином [4].

Целью наших исследований является разработка оптимальных условий окисления лигнина гипохлоритами щелочных и щелочноземельных

металлов и определение металлосмкости продукта, полученного в оптимальных условиях.

Для изучения технологических факторов процесса окисления гидролизного лигнина и их оценки применен метод планирования эксперимента - ортогональный план второго порядка В₃ - план Бокса [5]. Процесс характеризовали образованием карбоксильных, карбонильных групп, фенольных гидроксидов и статической обменной емкостью. Исследуемые факторы и уровни их варьирования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные факторы и уровни их варьирования для процесса окисления технического гидролизного лигнина раствором гипохлорита натрия

Параметр	Обозначение	Основной уровень	Шаг варьирования	Значение уровней переменных		
				-1	0	+1
Температура обработки, °С	X ₁	75	10	65	75	85
Содержание активного хлора, г/дм ³	X ₂	34,3	10	24,3	34,3	44,3
Гидро модуль обработки	X ₃	1,0	0,25	0,75	1,0	1,25

В табл. 2 приведены основные результаты окисления технического гидролизного лигнина раствором гипохлорита натрия при указанных условиях.

Для получения математической модели исследуемого процесса и ее оценки проведены дисперсионный и регрессионный анализы данных эксперимента по схеме: оценка воспроизводимости процесса, расчет и оценка коэффициентов уравнений регрессии, оценка адекватности полученных уравнений. Статистическая оценка воспроизводимости процесса показала, что дисперсии однородны, а процесс воспроизводим. Рассчитанные коэффициенты уравнений регрессии, дисперсии воспроизводимости и адекватности процесса приведены в табл. 3.

Математические модели для всех выходных параметров, адекватно представляющие экспериментальные данные, имеют вид полинома второго порядка:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{33} \cdot X_3^2$$

Критериями оптимизации выбрана максимизация содержания кислотных групп в продукте. Полиномиальные уравнения второго порядка, полученные ранее, дополняются неравенствами, которые определяют область допустимых значений, накладываемых на их верхние и нижние пределы. В

Таблица 2
 Матрица планирования и результаты эксперимента окисления технического гидролизного лигнина растворами гипохлорита натрия

№ опыта	Технологические параметры процесса				Массовая доля кислот функциональных групп в продукте, % к а.с.в.			Статическая обменная емкость, мг-экв/г (Y ₄)
	Температура °С (X ₁)	концентрация (X ₂)	гидродуль (X ₃)	Карбосильные (Y ₁)	карбонильные (Y ₂)	ОН-фенольные (Y ₃)		
1	85	44,3	1,25	0,344	0,94	3,622	1,068	
2	65	44,3	1,25	0,285	0,908	3,420	1,032	
3	85	24,3	1,25	0,523	1,83	3,906	1,145	
4	65	24,3	1,25	0,625	1,91	2,609	1,199	
5	85	44,3	0,75	0,528	1,42	2,854	1,120	
6	65	44,3	0,75	0,494	2,01	3,569	1,169	
7	85	24,3	0,75	0,622	2,57	3,687	1,206	
8	65	24,3	0,75	0,665	2,91	4,345	1,229	
9	85	34,3	1,0	0,540	3,66	2,440	1,069	
10	65	34,3	1,0	0,399	2,88	2,491	1,052	
11	75	44,3	1,0	0,372	1,76	2,847	1,074	
12	75	24,3	1,0	0,382	2,44	3,117	1,185	
13	75	34,3	1,25	0,380	2,18	2,180	1,034	
14	75	34,3	0,75	0,191	2,17	1,709	1,069	
Исходный лигнин								-
							2,9	4,3

Таблица 3

Коэффициенты регрессии для процесса окисления технического гидролизного лигнина растворами гипохлорита натрия

Выходной показатель	Коэффициенты уравнений регрессии, $\times 10^{-2}$											Дисперсия	Дисперсия воспроизводимости	Дисперсия адекватности
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{11}	b_{22}	b_{33}				
Y_1	752,3	-19,04	-0,684	48,21	0,0296	-	-	0,121	-0,213	-20,15	0,011	0,115		
Y_2	1099	-61,0	46,95	1640	-0,017	4,41	0,79	0,379	-0,741	-1065	0,011	0,178		
Y_3	5335	-83,38	-70,51	-1542	-0,144	14,354	10,67	0,494	1,01	39,62	0,011	0,067		
Y_4	336,9	-2,505	-6,21	-28,02	0,008	0,269	-0,49	0,012	0,082	6,034	0,0001	0,0007		

результате обработки экспериментальных данных получены оптимальные условия ведения процесса модификации технического гидролизного лигнина растворами щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 4). Экспериментальная проверка процесса в оптимальных условиях показала, что расчетные выходные данные хорошо коррелируют с результатами эксперимента.

Таблица 4

Оптимальные условия процесса

Технологические параметры процесса			Массовая доля кислотных групп, % к а.с.в.			СОЕ, мг-экв/г
X ₁ , °С	X ₂ , г/дм ³	X ₃ , ГМ	СООН	СОН	ОНфен.	
65	44,3	0,75	0,64	1,84	3,65	1,15
Экспериментальные данные			0,70	1,85	3,85	1,20

Металлоемкость полученного продукта при различных рН устанавливали путем ввода растворов солей 20 %-ной концентрации при массовом соотношении 1:1 с последующей трехкратной отмывкой.

Массовую долю микроэлементов в комплексе определяли методом эмиссионной спектроскопии - эмиссионной фотометрией пламени. При этом озоление образцов комплексонов металлов проводили в минерализаторе «Апион» в течение 8 часов при температуре 380 °С. Зола растворяли в 2 см³ пероксида водорода 30 %-ной концентрации. Раствор охлаждали, фильтровали, и объем доводили дистиллированной водой до 25 см³. Полученные растворы микроэлементов анализировали с использованием атомно-эмиссионного спектрометра «Plasma-100» и пламенного фотометра «Flarho-4». Результаты определения представлены в табл. 5.

Таблица 5

Металлоемкость комплексонов из технического гидролизного лигнина, мг/кг продукта

Ион металла	Исходный лигнин рН = 6,0	Окислитель - гипохлорит натрия	
		рН _{продукта} = 7,0	рН _{продукта} = 5,0
Cu ²⁺	2663	7306	11623
Zn ²⁺	1926	8283	8552
Fe ³⁺	1210	2645	1856
Mo ⁶⁺	1240	2710	1920

Таким образом, модификация технического гидролизного лигнина растворами гипохлоритов щелочных и щелочноземельных металлов позволяет существенно повысить долю основных комплексообразующих групп в новом продукте и его металлоемкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уильям Д. Металлы жизни. - М.: Мир, 1975.
2. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. - М.: Мир, 1989.
3. Конверсия технического лигнина растворами азотной кислоты /Кебич М.С., Зильберглейт М.А., Горбатенко И.В., Кандыбович И.И. и др. //Ж-л «Материалы, технологии, инструменты», 1999. - № 3. - С.87-89.
4. Модификация технического гидролизного лигнина гипохлоритами щелочных и щелочноземельных металлов /Кебич М.С., Зильберглейт М.А., Кандыбович И.И. и др. //Тез.докл. 3 Международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов «Техника и технология экологически чистых производств». - М.: МГУИЭ, 1999. - С. 33-35.
5. Пен Р.З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. - Красноярск: КГУ, 1982.

УДК 676.011

Н.В.Черная, А.И.Ламоткин
(БГТУ, г.Минск)**РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ НЕЙТРАЛЬНОЙ ПРОКЛЕЙКЕ БУМАГИ И КАРТОНА**

Современная тенденция развития бумажного и картонного производства в Республике Беларусь характеризуется необходимостью совершенствования существующих технологических процессов с целью экономии сырья и химикатов.

Одним из перспективных направлений по разработке ресурсосберегающей технологии при гидрофобизации бумаги и картона является осуществление процесса проклейки бумажной массы в нейтральной среде при значениях рН 6,5-7,2 взамен традиционной проклейки в кислой среде при значениях рН 4,8-5,2. Для этого целесообразно применять новое отечественное гидрофобизирующее вещество в виде клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н взамен традиционных клеев марок ТМ и ЖМ. Технология получения и применения нового вида клея разработана на кафедре химической переработки древесины БГТУ [1]. На АО «Лесохимик» (г.Борисов) организовано опытно-промышленное производство клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н по ТУ РБ 00280198-029-97. Осуществление процес-