

630\*  
К 19

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК [630\*864+631.417.2+541.49]:631.811.095

**Кандыбович Ирина Ивановна**

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА  
И ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ЕГО  
ОСНОВЕ**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки  
биомассы дерева; химия древесины

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 2005

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре биотехнологии и биоэкологии и НИЛ химической переработки растительного сырья.

**Научные руководители:** доктор химических наук,  
профессор Зильберглейт М.А.,  
Учреждение образования «Белорусский  
Государственный технологический  
университет», зав. кафедрой издательского дела;  
кандидат технических наук  
Кебич М.С.,  
Учреждение образования «Белорусский  
государственный технологический  
университет», зав. НИЛ химической переработки  
растительного сырья

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук,  
профессор Геллер Б.Э.,  
Учреждение образования «Могилевский  
государственный университет продовольствия»;  
кандидат биологических наук  
Щерба В.В.,  
ГНУ «Институт микробиологии НАН Беларуси»,  
ведущий научный сотрудник

**Оппонирующая  
организация** ОАО «Гродненский научно-исследовательский и  
проектный институт азотной промышленности и  
продуктов органического синтеза»

Защита состоится 30 сентября 2005 г. в 14.00 часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний Ученого Совета, ауд. 240, корп. 4.  
тел. +(375 17) 227 63 54  
факс +(375 17) 227 62 17

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Автореферат разослан «25» 08 2005 г.

Ученый секретарь Совета  
по защите диссертаций,  
кандидат технических наук



О.Я. Толкач

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации.** В результате промышленной реализации процессов гидролиза растительного сырья постоянно образуется такой крупномасштабный отход производства как лигнин, утилизация которого является важной задачей. Известны разные направления его использования: брикетирование и сжигание с получением тепла, использование в виде добавок в стройматериалы, получение лиоксида, сунила, игетана, получение сорбентов, составляющих компостов, использование его в составе органоминеральных удобрений.

Одним из перспективных направлений утилизации гидролизного лигнина является получение на его основе биологически активных веществ и удобрений для растениеводства.

Обеспечение растений необходимым набором микроэлементов оказывает положительное воздействие на качество и количество урожая сельскохозяйственных и основных лесных культур. Такие элементы как железо, цинк, кобальт, медь, молибден, марганец, бор, селен необходимы для нормального роста и развития растений. Применение минеральных солей этих элементов для обогащения почв, как правило, малоэффективно и экономически нецелесообразно. Одним из путей решения этой проблемы является применение синтетических комплексонов микроэлементов. Ценность поликомплесонатов микроэлементов обусловлена такими свойствами как устойчивость в широком диапазоне рН среды, достаточной растворимостью в воде и способностью сорбироваться компонентами почвы. Их применение позволяет повысить выживаемость, устойчивость к заболеваниям и продуктивность растений. Однако использование комплексонов ограничивается тем, что они являются дорогостоящими синтетическими продуктами. Поэтому все больше внимания стало уделяться изучению комплексообразующих свойств природных полимеров и созданию новых комплексонов на их основе. В этой связи получение комплексонов из такого отхода как гидролизный лигнин путем его биохимической и химической модификации и дальнейшего использования в растениеводстве как стимуляторов, так и регуляторов роста представляется наиболее эффективным и целесообразным.

Технический гидролизный лигнин может служить источником дешевого сырья для получения металлокомплексов. Систематических исследований в этом направлении до сих пор не проводилось.

**Связь работы с крупными научными программами, темами.** Настоящая диссертационная работа является частью комплексных исследований, проводимых в УО «Белорусский государственный технологический университет» в соответствии с темами «Провести поисковые исследования по получению комплексонов из отходов микробиологической промышленности – гидролизного лигнина для нужд сельского хозяйства», номер государственной регистрации 19971648; в

798ap

Белорусская государственная  
технологическая академия

рамках ГНТП «Леса Беларуси и их рациональное использование» «Разработать и внедрить новую технику и технологии в лесном хозяйстве, лесозаготовительном и перерабатывающем производствах, обеспечивающие повышение продуктивности лесов, рациональное использование лесосырьевых ресурсов, энергосбережение, производство конкурентных и импортозамещающих материалов» – «Разработать технологический процесс производства микроэлементных удобрений на природной органической основе для выращивания саженцев лесных культур с высоким выходом посадочного материала», номер государственной регистрации 19993502; «Изучение устойчивости комплексов диоксанлигнина хвойной и лиственной древесины с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ », номер государственной регистрации 2000931; «Исследование и разработка научных основ получения биологически активных препаратов из древесных отходов для лесо- и растениеводства» номер государственной регистрации 19991616.

**Цель и задачи исследований.** Настоящее исследование предпринято с целью поиска новых путей утилизации крупнотоннажного отхода – гидролизного лигнина; создание металлокомплексов на основе химически модифицированного лигнина и продуктов его биологической деструкции. Для реализации данного процесса необходимо разработать метод модификации технического гидролизного лигнина, обеспечивающий увеличение его комплексообразующих свойств и создание на этой основе комплексонов металлов-микроэлементов для использования в растениеводстве.

Выполнение исследования предполагало решение следующих задач:

- исследование принципиальной возможности использования гидролизного лигнина как комплексообразователя – моделирование процесса на объекте наиболее близком к природному лигнину – диоксанлигнину;
- разработка методов модификации гидролизного лигнина, повышающих его комплексообразующую способность и поиск оптимальных условий модификации;
- оценка гуминовых кислот, выделенных из гумифицированного гидролизного лигнина, как комплексообразователей, путем изучения их кислотно-основных свойств методом неводного потенциометрического титрования;
- изучение комплексообразования с ионами металлов-микроэлементов диоксанлигнина, оксидатов гидролизного лигнина, выделенных гуминовых кислот.
- проведение промышленной апробации и внедрение процесса получения металлокомплексов на основе гидролизного лигнина в растениеводство.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования являются технический гидролизный лигнин, его оксидаты, гуминовые кислоты,

металлопроизводные оксидатов лигнина и гуминовых кислот. Предмет исследований – комплексобразующая и удерживающая способность данных препаратов.

**Методология и методы проведенного исследования.** В ходе выполнения экспериментальной части настоящего исследования использовались современные инструментальные методы анализа: ИК- и атомно-абсорбционная спектроскопии, термогравиметрический анализ, потенциометрическое титрование. Химический анализ функциональных групп гидролизного лигнина, его оксидатов, гуминовых кислот, их металлопроизводных проводили баритовым методом, методом ацетилирования, методом оксимирования. Азот определяли методом Кьельдаля. Кислотно-основные свойства гуминовых кислот определяли методом неводного потенциометрического титрования с использованием ион-селективных электродов. Обработка экспериментальных результатов проводилась с помощью методов математической статистики.

**Научная новизна и значимость результатов.** В ходе выполнения работы впервые показана возможность образования устойчивых комплексов лигнина с ионами металлов. Впервые предложены способы модификации гидролизного лигнина в парогазовой фазе такими окислителями как разбавленная азотная кислота, раствор гипохлорита натрия, смесь солей нитрита и нитрата натрия, которые приводят к увеличению комплексобразующей способности лигнина и возможности получения на его основе устойчивых комплексов. Проведена оптимизация процесса окисления гидролизного лигнина предложенными окислителями. Выделены гуминовые кислоты из гумифицированного гидролизного лигнина и получены комплексы с ионами металлов на их основе. Впервые предложен метод неводного потенциометрического титрования с применением ион-селективных электродов для изучения кислотно-основных свойств гуминовых кислот. Предложен способ получения биологически активного препарата из гумифицированного гидролизного лигнина.

Новизна разработанных методов модификации гидролизного лигнина и получения металлокомплексов на его основе защищены двумя патентами Республики Беларусь.

**Практическая (экономическая, социальная) значимость полученных результатов.**

По результатам исследований разработан процесс окислительной модификации технического гидролизного лигнина как химическим, так и биологическим методом. В Негорельском учлесхозе и ГОЛХУ «Столбцовский опытный лесхоз» проведено опытно-промышленное освоение и внедрение процесса получения микроэлементных удобрений на основе гидролизного лигнина в жидком и твердом виде.

Экономическая значимость полученных результатов заключается в применении микроэлементного удобрения в жидком виде (биологически

активный препарат – гуминовые кислоты), что позволяет экономить как материальные, так и энергетические ресурсы при применении его в качестве стимуляторов и регуляторов роста для выращивания посадочного материала основных лесных культур, при черенковании декоративных культур. Прогнозируемый экономический эффект от внедрения нового микроэлементного гумусосодержащего удобрения по Минскому ПЛХО составит: 14,9 / 29,6 млн. руб. для ели и сосны соответственно.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- использование лигнина в качестве комплексообразователя;
- корреляция между комплексообразующей способностью и степенью окисления гидролизного лигнина;
- результаты оптимизации способов модификации гидролизного лигнина;
- метод определения кислых групп в гуминовых кислотах посредством неводного титрования с применением ион-селективных электродов;
- процесс получения комплексов на основе гуминовых кислот из гумифицированного гидролизного лигнина с ионами металлов-микроэлементов;
- результаты опытно-промышленных испытаний применения металлокомплексов на основе гидролизного лигнина в растениеводстве.

**Личный вклад соискателя** заключается в участии и планировании исследований, выполнении экспериментальной работы, интерпретации и обсуждении полученных результатов, написании научных статей и отчетов, в опытно-промышленном освоении и внедрении разработанного продукта в Негорельском учлесхозе и ГОЛХУ «Столбцовский опытный лесхоз». Результаты исследований получены лично соискателем при выполнении госбюджетных работ, исполнителем и руководителем которых являлся автор.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты диссертации были представлены на международной научно-технической конференции «Моделирование и прогнозирование аграрных энергосберегающих процессов и технологий» (Минск, 1998), 1-ой международной научно-практической конференции «Экология и молодежь» (Гомель, 1998), XVI-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998), 2, 3, 4-ом международном симпозиуме молодых ученых, аспирантов и студентов «Техника и технология экологически чистых производств» (Москва, МГУИТ, 1998, 1999, 2000), 3-ей Республиканской научно-технической конференции «Новые материалы и технологии» (Минск, 1998), международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие технологии в лесном хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей промышленности», (Минск, 1999), международной научно-технической конференции «Леса Беларуси и

их рациональное использование», (Минск, 2000), международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие технологии в лесном хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей промышленности», (Минск 2002), международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке-2004» (Минск, 2004), II Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2005), III Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2005), 5-ой международной научной конференции «Сахаровские чтения 2005 года: экологические проблемы XXI века» (Минск, 2005), международной научно-практической конференции «Эффективное овощеводство в современных условиях» (Минск, 2005) и научно-технических конференциях УО «Белорусский государственный технологический университет» (2002-2005 г.г.).

**Опубликованность результатов.** Основные результаты диссертации опубликованы в 23 научных работах, в числе которых 2 патента РБ, 4 статьи в научных журналах, 10 материалов конференций и 7 тезисов докладов. Общее количество страниц – 77.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 183 страницах машинописного текста, содержит 36 таблиц на 25 страницах, 28 рисунков на 17 страницах, 3 приложения на 26 страницах и список использованных источников включает 259 наименований и занимает 20 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована необходимость утилизации крупнотоннажного отхода – гидролизного лигнина и целесообразность создания новых микроэлементных удобрений на его основе.

**В первой главе** диссертационной работы проведен обзор литературы по исследуемой проблеме. Рассмотрено также влияние металлов-микроэлементов на питание, рост, развитие растений. Особое значение уделено использованию их в растениеводстве.

Обсуждены способы химической модификации гидролизного лигнина. Показано, что большинство авторов в своих работах рассматривают модификацию гидролизного лигнина путем воздействия на его структуру таких окислителей как азотная, фосфорная кислоты, хлор, бром, перекись водорода как способ получения водорастворимых продуктов, а также продуктов, способных адсорбироваться на поверхности твердых частиц.

Анализ существующей информации в области применения синтетических поликомплексонатов, направлений утилизации гидролизного лигнина, методов его окислительной модификации,

получения микроэлементных удобрений позволил сформулировать цель и задачи исследования.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследований. Представлены методы выделения и подготовки препаратов лигнина и гуминовых кислот. Описаны методики проведения экспериментов и обработки экспериментальных данных.

Для исследования изменений в структуре комплекса лигнин-металл использовалась атомно-абсорбционная спектроскопия, ИК-спектроскопия, рассчитывались величины относительной оптической плотности (ВООП) препаратов. ИК-спектры регистрировали при помощи спектрофотометра «Spectord-75» в области частот  $700-3600\text{ см}^{-1}$ . При расчете ВООП в качестве базисной линии была принята прямая, проходящая через минимумы  $1800$  и  $800\text{ см}^{-1}$  для области  $1800-800\text{ см}^{-1}$  и через минимумы  $3600$  и  $2600\text{ см}^{-1}$  для области  $3600-2600\text{ см}^{-1}$ . За внутренний стандарт принята длина волны  $1513\text{ см}^{-1}$ .

Массовую долю микроэлементов в комплексе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием минерализатора «Анион», атомно-эмиссионного спектрометра «Plasma-100» и пламенного фотометра «Flapho-4».

Термограммы модифицированного лигнина получали на дериватографе Q-1500Д системы Паулик, Эрдей. Условия термического анализа: температура в интервале  $20-700^\circ\text{C}$ , скорость подъема температуры  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; чувствительность ДТА - 500, ДТГ - 1000; тигель платиновый; шкала ТГ - 200 мг.

Анализ функциональных групп проводился баритовым и кальций ацетатным методами, методом ацетилирования и оксимирования.

**В третьей главе** рассматривается комплексообразование диоксанлигнина с ионами меди (II) и железа (III).

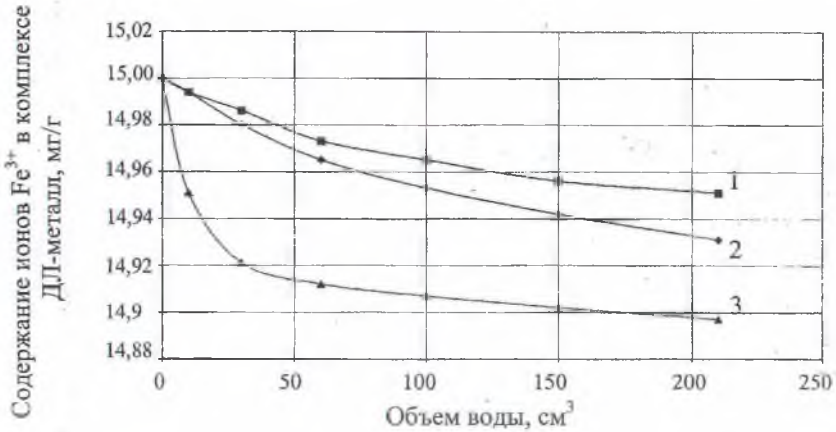
Для изучения принципиальной возможности использования лигнина как комплексообразователя проводилось моделирование процесса на одном из объектов, наиболее близком к природному лигнину – диоксанлигнине. Были выделены диоксанлигнины (ДЛ) из хвойной (ель, сосна) и лиственной древесины (береза). Определен их функциональный состав. Установлено, что наибольшее число кислородсодержащих функциональных групп содержится в препарате диоксанлигнина березы и составляет  $16,05\%$  к а.с.в. Получены комплексы ДЛ-металл. Количественная и качественная характеристика комплексов и металлокомплексов представлена с помощью ИК-спектроскопии. Показано, что в процессе комплексообразования участвуют карбоксильные, фенольные и спиртовые группы.

Определена металлудерживающая способность полученных комплексов. Удерживающую способность проверяли, проводя ступенчатую и последовательную промывку препаратов. Металлосмкость



диоксанлигнина при последовательной промывке по ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  изменяется незначительно от 14,95 до 14,64 мг/г а.с.в., в зависимости от породы древесины и связанного с ней иона металла (рисунок).

а)



б)

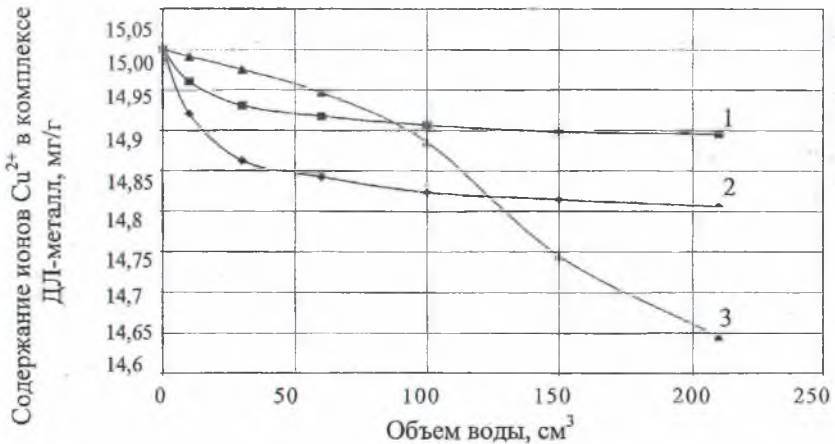


Рисунок. Металлоемкость препаратов ДЛ (1-сосна; 2-береза; 3-ель): а) по иону железа (III); б) по иону меди (II).

Таким образом, показано, что лигнин способен образовывать устойчивые комплексы с ионами металлов. Найдено, что устойчивость комплексов ДЛ сосны и березы близка и составляет 14,40-14,95 мг/г а.с.в.; комплексы ДЛ ели слабее удерживают ионы металлов. Поскольку ион металла высвобождается из комплекса постепенно, то данную модель можно использовать для получения препаратов-микроэлементов пролонгированного действия.

Глава четвертая посвящена модификации гидролизного лигнина различными окислителями.

Гидролизный лигнин вследствие конденсационных процессов, протекающих при его выделении, теряет комплексообразующую способность; невысокое содержание карбоксильных и карбонильных групп, фенольных гидроксидов не позволяет использовать его в качестве емкого по отношению к микроэлементам комплексона.

Нами предпринята попытка увеличения содержания комплексообразующих групп в лигнине путем его химической модификации окислителями.

В качестве модифицирующих реагентов использованы растворы азотной кислоты, гипохлориты щелочных металлов, смесь солей нитрита и нитрата натрия.

Обработка гидролизного лигнина растворами азотной кислоты 5–20 %-ной концентрации с расходом 0,05–0,5 кг/кг лигнина существенно увеличивает содержание основных комплексообразующих групп. Анализ показал, что в результате окисления и нитрования общее количество кислородсодержащих групп возрастает в 2,0–2,5 раза в сравнении с исходным лигнином. Это приводит к увеличению статической обменной емкости препарата почти в 2 раза в сравнении с исходным лигнином.

Окисление лигнина гипохлоритами щелочных и щелочноземельных металлов проводили растворами с концентрацией активного хлора 20–50 г/л и гидромодулем 0,75–2,0. Окисление гипохлоритами приводит к увеличению количества кислородсодержащих групп в лигнине в 1,2–1,5 раза. Как оказалось окисление гипохлоритом натрия практически не изменяет содержание карбоксильных, карбонильных групп и фенольных гидроксидов, но оказывает значительное влияние на рост числа алифатических гидроксидов. Показано, что замена основания гипохлорита не оказывает заметного влияния на образование кислых групп в лигнине, но может быть полезна при дальнейшем использовании препарата в растениеводстве — представляется возможным выбор реагента в зависимости от чувствительности растения к натрию, калию, кальцию, магнию.

Обработка гидролизного лигнина смесью солей нитрита и нитрата натрия в равном массовом соотношении от 1,25 до 3,7 % приводит к увеличению числа спиртовых гидроксидов.

Для повышения эффективности процесса нами была проведена оптимизация в лабораторных условиях.

Оптимизация осуществлялась с использованием функции желательности, которая позволила установить параметры ведения процесса окисления лигнина при использовании пяти выходных параметров (табл. 1, 2).

Таблица 1  
Матрица планирования и результаты эксперимента окисления технического гидролизного лигнина растворами азотной кислоты

№ опы-та	Технологические параметры процесса			Массовая доля функциональных групп в продукте, % к а.с.в.			Статическая обменная емкость, мг-экв/г (Y <sub>5</sub> )	Суммарная массовая доля функциональных групп, % к а.с.в.	Азот общий, % к а.с.в. (Y <sub>6</sub> )	Выход продукта, % к а.с.в.	
	температура °С (X <sub>1</sub> )	концентрация HNO <sub>3</sub> в р-ре (X <sub>2</sub> )	гидромо-доль (X <sub>3</sub> )	карбок-силь-ные (Y <sub>1</sub> )	карбони-льные (Y <sub>2</sub> )	ОН-феноль-ные (Y <sub>3</sub> )					ОН-алифа-тические (Y <sub>4</sub> )
1	80	15	1,25	2,60	3,2	5,4	4,4	1,65	15,60	1,35	79
2	40	15	1,25	0,85	4,1	4,4	3,2	1,65	12,20	0,30	76
3	80	5	1,25	1,70	6,7	4,8	1,6	1,45	14,80	0,75	76
4	40	5	1,25	0,75	2,9	4,4	2,7	1,60	10,75	0,25	80
5	80	15	0,75	1,50	2,9	4,3	2,7	1,30	11,40	0,60	78
6	40	15	0,75	3,10	2,7	4,7	0,9	1,25	11,40	1,95	81
7	80	5	0,75	0,85	3,3	3,5	5,2	1,45	12,85	0,25	71
8	40	5	0,75	2,10	5,6	3,4	7,6	2,00	18,70	1,10	85
9	80	10	1,00	0,70	2,2	3,5	2,9	1,00	9,30	0,17	80
10	40	10	1,00	0,65	2,3	3,8	4,7	1,30	11,45	0,18	85
11	60	15	1,00	2,40	4,4	4,8	4,8	1,90	16,40	1,30	85
12	60	5	1,00	1,95	3,8	4,4	5,6	1,85	15,75	1,05	75
13	60	10	1,25	1,05	1,9	4,4	0,8	1,60	8,15	0,35	79
14	60	10	0,75	0,70	2,9	4,3	5,3	1,50	13,20	0,25	81
Исходный лигнин											
				0,70	2,9	4,3	2,3	1,40	10,20	-	-

Таблица 2

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

Параметр	Обозначение	Основной уровень	Шаг варьирования	Значение уровней переменных		
				-1	0	+1
растворами азотной кислоты						
Температура обработки, °С	X <sub>1</sub>	60	20	40	60	80
Концентрация азотной кислоты в растворе, % мас.	X <sub>2</sub>	10	5	5	10	15
Гидро модуль обработки	X <sub>3</sub>	1,00	0,25	0,75	1,00	1,25
смесью солей нитрита и нитрата натрия						
Расход солей, % мас.	X <sub>1</sub>	1,00	0,25	0,75	1,00	1,25
Температура обработки, °С	X <sub>2</sub>	50	15	35	50	65
Продолжительность процесса, ч	X <sub>3</sub>	2,5	0,5	2,0	2,5	3,0
растворами гипохлорита натрия						
Температура обработки, °С	X <sub>1</sub>	75	10	65	75	85
Концентрация активного хлора, г/л	X <sub>2</sub>	34,3	10	24,3	34,3	44,3
Гидро модуль обработки	X <sub>3</sub>	1,00	0,25	0,75	1,00	1,25

В результате обработки экспериментальных данных установлены оптимальные условия ведения процесса модификации гидролизного лигнина для каждого окислителя (табл. 3).

Установлено, что минимальный гидро модуль (0,75) позволяет сместить реакцию в сторону окисления, а не нитрования или галогенирования.

Таблица 3

Оптимальные условия процесса окисления технического гидролизного лигнина

Окислитель	D <sub>max</sub>	Технологические параметры процесса			Выходные показатели качества					
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>	Y <sub>6</sub>
Азотная кислота	0,798	53	5	0,75	1,66	4,49	3,97	5,05	2,06	1,03
Смесь солей	0,683	0,84	35	3,00	0,85	2,55	5,17	5,70	1,40	0,19
Гипохлорит натрия	0,752	85	33,5	0,75	0,75	2,78	2,34	15,50	1,08	-

На основании результатов оптимизации получены модифицированные препараты гидролизного лигнина, а также их металлокомплексы. В лабораторных условиях определена их удерживающая способность. Установлено, что комплексон из модифицированного лигнина обладает большей удерживающей способностью в сравнении с исходным лигнином. Вымываемость иона  $Fe^{3+}$  в этом случае на 2 порядка ниже. Исследование влияния pH среды на процесс комплексообразования показало, что в кислой среде ионов железа (III) связывается в 1,7 раза меньше, чем в щелочной. При этом металлоемкость по иону  $Fe^{3+}$  в кислой среде составила 0,009 г/г воздушно-сухого продукта.

Изучение капиллярной влагоемкости и водопроницаемости комплексонатов железа показало, что эти показатели зависят от природы модифицирующего реагента. В ряду  $HNO_3 \rightarrow NaClO \rightarrow (NaNO_2 + NaNO_3)$  скорость фильтрации составляет 0,03  $\rightarrow$  0,06  $\rightarrow$  0,09 см/мин соответственно, капиллярная влагоемкость изменяется в пределах 210  $\rightarrow$  200  $\rightarrow$  180 %. При этом скорость впитывания с ростом глубины слоя для комплексов железа (III) и меди (II) независимо от природы окислителя уменьшается с 0,6 до 0,1 см/мин и при достижении величины 0,1 см/мин остается постоянной.

Таким образом, исследование полученных препаратов позволяет сделать вывод, что ионы металла из макромолекулы модифицированного лигнина не вымываются сразу, а переходят в почвенный раствор постепенно и действуют на растения пролонгированно.

Однако таким образом можно получать только нерастворимые в воде металлокомплексы в твердом агрегатном состоянии.

Пятая глава рассматривает биологический метод модификации гидролизного лигнина, выделение и комплексообразование гуминовых кислот (ГК).

Анализ литературных данных показал, что гуминовые кислоты могут выступать в роли комплексообразователей. Поскольку ГК в отличие от гидролизного лигнина водорастворимы, нами были предприняты исследования по их выделению из предварительно гумифицированного гидролизного лигнина. Гумификацию проводили в течение 60-90 сут при поддержании постоянной температуры ( $55^{\circ}\text{C}$ ) и аэрации. Состав функциональных групп выделенных ГК отличается от почвенных более низким содержанием карбоксильных и карбонильных групп, а также значительным увеличением содержания фенольных гидроксидов. Однако увеличение времени гумификации гидролизного лигнина способствует перераспределению кислородсодержащих групп. Причем для препаратов гидролизного лигнина наблюдается рост числа карбоксильных и карбонильных групп. Таким образом, гумификацию лигнина можно рассматривать как процесс окислительного кислотообразования. В результате исследований установлено, что статическая обменная емкость препаратов ГК составляет 6,8 мг-экв/г.

Кислотно-основные взаимодействия ГК, изучали методом неводного потенциометрического титрования с использованием ион-селективных электродов. Результаты определения кислых групп в гуминовых кислотах, полученные неводным титрованием, сравнимы с данными, полученными химическим анализом, что дает основание в дальнейшем использовать его как метод определения кислых групп в гуминовых кислотах.

Были получены комплексы гуминовых кислот с ионами металлов (медь, цинк, железо, марганец). Константы устойчивости комплексов определяли потенциометрическим титрованием по Бьерруму. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Константы устойчивости комплексов ионов металлов  
с гуминовыми кислотами

Ион металла	pH 5	
	$\lg K_1$	$\lg \beta_2$
$\text{Cu}^{2+}$	4,39	7,45
$\text{Zn}^{2+}$	3,86	7,00
$\text{Fe}^{3+}$	3,10	6,40
$\text{Mn}^{2+}$	3,25	5,50

Из табл. 4 следует, что чем больше величина константы устойчивости ( $\lg K_1$  или  $\lg \beta_2$ ), тем более прочный комплекс и тем медленнее ион металла будет поступать в почвенный раствор. Полученные данные позволяют создавать смешанные металлокомплексы для использования их в растениеводстве в качестве стимуляторов и регуляторов роста пролонгированного действия.

**Шестая глава** посвящена результатам практической апробации полученных препаратов оксидатов как в твердом, так и в жидком виде. Изучено ростостимулирующее действие биологически активного препарата (раствор гуминовых кислот), проведены исследования по всхожести и энергии прорастания семян сосны обыкновенной, ели обыкновенной, при выращивании сеянцев лесобразующих культур, при черенковании и укореняемости различных видов тополя в Негорельском учлесхозе и ГОЛХУ «Столбцовский опытный лесхоз».

Установлена оптимальная концентрация (5 %) раствора микроэлементного гумусосодержащего удобрения.

Экспериментальная проверка стимулирующего действия 5 %-ного раствора микроэлементного удобрения показала, что положительный эффект по всхожести и энергии прорастания семян сосны обыкновенной и ели обыкновенной достигается при их замачивании в течение 14 часов. О чем свидетельствует возрастание всхожести семян сосны обыкновенной в сравнении с контрольным опытом на 25 %, энергии прорастания – на 42 %.

Применение водорастворимого продукта наиболее приемлемо, поскольку позволяет существенно увеличить усвояемость растениями необходимых микроэлементов намного быстрее, чем нерастворимый продукт. Применение биологически активного препарата гуминовых кислот можно использовать и для черенкования различных декоративных культур, чего нельзя сделать для твердого препарата.

В результате применения биологически активного препарата выход стандартного посадочного материала с единицы площади увеличился по сравнению с контролем для ели на 10 % (1980 тыс. штук с 1 га), для сосны на 15 % (2530 тыс. штук с 1 га), что привело к снижению себестоимости 1000 штук сеянцев ели и сосны (акт испытаний приложение 1).

Снижение себестоимости 1000 сеянцев ели составило – 652 руб.

Снижение себестоимости 1000 сеянцев сосны составило – 804 руб.

Прогнозируемый экономический эффект от внедрения нового микроэлементного гумусосодержащего удобрения по Минскому ПЛХО составит: 14,9 / 29,6 млн. руб. для ели и сосны соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что диоксанлигнин хвойных и лиственных пород способен к комплексообразованию с ионами металлов. Показано, что в комплексообразовании участвуют карбоксильные, фенольные, и гидроксильные группы. Исследована устойчивость комплексов препаратов диоксанлигнинов, выделенных из разных пород древесины с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Установлено, что наибольшей удерживающей способностью обладает комплекс ДЛ<sub>сосны</sub>-металл [9].

2. Впервые разработаны методы окисления гидролизного лигнина в парогазовой фазе растворами азотной кислоты, гипохлоритами щелочных металлов, смесью солей нитрита и нитрата натрия, что позволило повысить его комплексообразующую способность и использовать в качестве комплексона. Установлены оптимальные условия ведения процесса. Показано, что минимальный гидромодуль реагента-окислителя (0,75) достаточен для проведения окисления. Оптимизированы параметры ведения процесса окислительной модификации гидролизного лигнина, позволяющие получать продукт с высоким содержанием групп, ответственных за комплексообразование с ионами металлов. Модификацию гидролизного лигнина азотной кислотой ведут при следующих условиях: температура – 53 °С; концентрация азотной кислоты – 5 %; гидромодуль обработки – 0,75; при окислении гипохлоритами щелочных металлов – температура – 85 °С; концентрация активного хлора в гипохлорите 33,5 г/л; гидромодуль обработки – 0,75; при обработке смесью солей нитрита и нитрата натрия – температура 35 °С; гидромодуль – 0,84; ведение процесса 3 ч. Разработанные методы позволяют экономить материальные и энергетические ресурсы при получении комплексонов [1, 3, 6-8, 12, 15-18, 20-23].

3. Изучение выделенных гуминовых кислот из биодеструктурируемых лигноцеллюлозных отходов, в том числе гидролизного лигнина, показало, что они являются хорошими комплексообразователями. Впервые разработан и применен метод неводного титрования с применением ион-селективных электродов для определения кислотных групп гуминовой кислоты, выделенной из гумифицированного гидролизного лигнина. Получены комплексы гуминовой кислоты с ионами металлов d-элементов, определена их металлоемкость. Установлено, что с увеличением pH металлоемкость комплекса увеличивается. Определены константы устойчивости металлокомплексов гуминовой кислоты с ионами металлов-микроэлементов. Полученные характеристики позволят конструировать смешанные металлокомплексы с различным содержанием в них ионов металлов-микроэлементов для дальнейшего использования в растениеводстве [4, 5].

4. Разработан процесс получения твердых и жидких микроэлементных удобрений на основе гидролизного лигнина. Проверена их биологическая активность, ростостимулирующее и регулирующее действие на растения в посевном отделении питомника ГОЛХУ «Столбцовский опытный лесхоз». Изучено их влияние на всхожесть семян основных лесных культур, рост и развитие сеянцев, при черенковании различных видов тополя. Разработан и передан в промышленность технологический регламент на «Производство микроэлементного удобрения на природной органической основе» [2, 10, 11, 13, 14, 19, 23].

5. Результаты работы по созданию микроэлементных удобрений на основе гидролизного лигнина прошли опытную проверку и внедрение на ГОЛХУ «Столбцовский опытный лесхоз» в Республике Беларусь. Прогнозируемый экономический эффект от внедрения нового микроэлементного гумусосодержащего удобрения по Минскому ПЛХО составит 14,9 / 29,6 млн. руб. для ели и сосны соответственно.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

### *Статьи*

1. Кебич М.С., Зильберглейт М.А., Горбатенко И.В., Кандыбович И.И., Виноградова Л.М., Федорова О.И. Конверсия технического лигнина растворами азотной кислоты // Материалы, технологии, инструменты. – 1999. – № 3. – С. 87–89.
2. Кебич М.С., Зильберглейт М.А., Горбатенко И.В., Кандыбович И.И., Арсонова И.В., Шишаков Е.П. Органоминеральное удобрение из технического гидролизного лигнина // Лесное и охотничье хозяйство. – 2001. – № 4. – С. 23–24.
3. Кебич М.С., Кандыбович И.И., Зильберглейт М.А., Черная Н.В. Оптимизация процесса конверсии гидролизного лигнина растворами азотной кислоты // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 4. – С. 117–120.
4. Кандыбович И.И. Получение гуминовых кислот из гидролизного лигнина и их характеристика // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии орган. в-в. 2004. Вып. XII. С. 72–77.
5. Кебич М.С., Зильберглейт М.А., Бамбиза Н.Н., Горбатенко И.В., Бамбиза С.Н., Кандыбович И.И., Капитула И.В. Переработка опилок д/о предприятия «Лясковичи» в гумусосодержащий органоминеральный компост // Биологическое разнообразие НП «Припятский» – Туров-Мозырь, Белый ветер. – 1999. – С. 275–282.



*Материалы конференций*

6. Кебич М.С., Зильберглейт М.А., Горбатенко И.В., Кандыбович И.И., Шишаков Е.П. Новые направления использования отходов предприятий деревообработки в агрокомплексе // Моделирование и прогнозирование аграрных энергосберегающих процессов и технологий: Материалы международной научной конференции / БАТУ. – Минск, 1998. – С. 117–119.

7. Кандыбович И.И., Кебич М.С., Гриц Н.В., Зильберглейт М.А. Переработка технического лигнина в комплексоны для растениеводства // Экология и молодежь: Материалы 1-ой международной научно-практической конференции / Институт леса НАНБ – Гомель, 1998. – Т. 1. – Ч. 2. – С. 29–30.

8. Кебич М.С., Зильберглейт М.А., Кандыбович И.И., Горбатенко И.В. Оптимизация процесса окисления гидролизного лигнина гипохлоритом натрия // Ресурсосберегающие технологии в лесном хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей промышленности: Материалы международной научно-технической конференции / БГТУ. – Минск, 1999. – С. 351–356.

9. Кебич М.С., Кандыбович И.И., Алексеев А.Д., Лисова В.С. Образование комплексов лигнина с ионами меди и железа // Новые технологии в химической промышленности: Материалы международной научно-технической конференции / БГТУ. – Минск, 2002. – Ч. 1. – С. 177 – 180.

10. Кебич М.С., Горбатенко И.В., Кандыбович И.И., Арсонова И.В., Зильберглейт М.А., Носников В.В. Росторегулирующее вещество для лесного хозяйства на основе лигноцеллюлозных отходов // Леса Беларуси и их рациональное использование: Материалы международной научно-технической конференции / БГТУ. – Минск, 2000. – С. 115 – 119.

11. Кандыбович И.И. Биологически активный препарат для лесоводства на основе гидролизного лигнина // Молодежь в науке 2004: Сборник трудов молодых ученых НАН Беларуси. – Т. 2. – Мн.: ИП Логвинов, 2004. – С. 262–265.

12. Кандыбович И.И., Кебич М.С., Зильберглейт М.А. Окислительная модификация гидролизного лигнина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийской конференции / АГУ. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2005. – Книга II. – С. 542–544.

13. Кандыбович И.И. Переработка древесных отходов химиколесного комплекса // Сахаровские чтения 2005 года: экологические проблемы XXI века: Материалы 5-ой международной научной конференции / МГЭУ им. Сахарова. – Минск:, 2005. – Ч. 2. – С. 210–211.

14. Кандыбович И.И., Кебич М.С., Зильберглейт М.А. Эффективные направления утилизации твердых отходов в полезные для растениеводства продукты // Эффективное овощеводство в современных условиях: Материалы международной научно-практической конференции / БелНИИ Овощеводства. – Минск: 2005. – С. 241–243.

*Тезисы докладов*

15. Кебич М.С., Горский Г.М., Зильберглейт М.А., Горбатенко И.В., Кандыбович И.И., Шишаков Е.П. Пути промышленной переработки древесных отходов химико-лесного комплекса // Техника и технология экологически чистых производств: Тез. докл. 2 международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов / МГУИЭ. – Москва, 1998. – С. 44–45.

16. Кебич М.С., Зильберглейт М.А., Лисова В.С., Горбатенко И.В., Кандыбович И.И., Федорова О.И. Переработка технического лигнина в комплексоны и комплексоны металлов-микроэлементов для сельского хозяйства // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. / Санкт-Петербург, 1998. – Т. 2. – С. 87–88.

17. Кебич М.С., Зильберглейт М.А., Виноградова Л.М., Горбатенко И.В., Кандыбович И.И. Окислительная деструкция технического лигнина в комплексоны // Материалы, технологии, инструменты. – 1998. – Т. 3. – № 2. – С. 131.

18. Кебич М.С., Кандыбович И.И., Зильберглейт М.А., Горбатенко И.В. Модификация технического гидролизного лигнина гипохлоритами щелочных и щелочноземельных металлов // Техника и технология экологически чистых производств: Тез. докл. 3 международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов / МГУИЭ. – Москва, 1999. – С. 33–35.

19. Горбатенко И.В., Кебич М.С., Капитула И.В., Кандыбович И.И. // Регулятор роста растений на основе гидролизного лигнина для лесоводства Техника и технология экологически чистых производств: Тез. докл. 4 международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов / МГУИЭ. – Москва, 2000. – С. 31–32.

20. Кебич М.С., Кандыбович И.И., Горбатенко И.В., Капитула И.В. Модификация гидролизного лигнина нитрит-нитратной смесью // Техника и технология экологически чистых производств: Тез. докл. 4 международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов / МГУИЭ. – Москва, 2000. – С. 56–58.

21. Кандыбович И.И. Окислительная модификация гидролизного лигнина растворами азотной кислоты // III Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії: Тез. докл. / НІК «Інститут монокристалів» НАН України. – Харків, 2005. – С. 44.

*Патенты*

22. Пат. 3407 ВУ, МПК 7 С 05 F 11/00. Способ обработки технического гидролизного лигнина / М.С. Кебич, Г.М. Горский, М.А. Зильберглейт, В.Н. Марцуль, И.И. Кандыбович, А.П. Косяк, В.П. Козлов; Беларус. гос. технолог. ун-т. – № 970339; Заявл. 23.06.1997; Опубл. 30.06.2000 // Афіцыйны бюлетэнь / Камітэт па нав. і тэхналогіям пры Сав. Мін. Рэсп. Беларусь. – 2000. – № 2. – С. 105.

23. Пат. 4218 ВУ, МПК 7 С 07 Н 5/02. Способ получения комплексонов и комплексонатов металлов-микроэлементов из технического лигнина / М.С. Кебич, М.А. Зильберглейт, И.В. Горбатенко, В.Д. Богущ, И.И. Кандыбович, С.Г. Широков, А.Н. Марцуль, В.К. Гвоздев, Л.Ф. Поплавская, В.С. Лисова, Л.М. Виноградова; Беларус. гос. технолог. ун-т. – № а19980861; Заявл. 21.09.1998; Опубл. 30.12.2001 // Афіцыйны бюлетэнь / Камітэт па нав. і тэхналогіям пры Сав. Мін. Рэсп. Беларусь. – 2001. – № 4. – С. 145.



## РЕЗЮМЕ

Кандыбович Ирина Ивановна

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА  
И ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫХ УДОБРЕНИЙ  
НА ЕГО ОСНОВЕ**

*Ключевые слова:* ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН, ДИОКСАНЛИГНИН, КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ, ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ, МИКРОЭЛЕМЕНТЫ, ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ ПРЕПАРАТ, УДОБРЕНИЕ

Объектом исследования являются технический гидролизный лигнин, его оксидаты, гуминовые кислоты, также металлопроизводные оксидатов лигнина и гуминовых кислот. Предмет исследований – комплексобразующая и удерживающая способность данных препаратов.

Цель диссертационной работы – поиск новых путей утилизации крупнотоннажного отхода – гидролизного лигнина; создание металлокомплексов на основе химически модифицированного лигнина и продуктов его биологической деструкции для использования в растениеводстве как регуляторов и стимуляторов роста.

Проведено моделирование процесса комплексобразования на объекте, близком к природному лигнину – диоксанлигнину. Была проведена модификация технического гидролизного лигнина различными реагентами – растворами азотной кислоты, гипохлорита натрия, смесью солей нитрата и нитрита натрия с целью увеличения комплексобразующих свойств технического лигнина. Определены оптимальные параметры ведения процесса модификации, позволяющие существенно увеличить сорбционные характеристики гидролизного лигнина. Осуществлена биологическая деструкция гидролизного лигнина и выделены гуминовые кислоты (ГК). Осуществлено потенциметрическое неводное титрование кислых групп гуминовых кислот с использованием ион-селективных электродов. Определены константы устойчивости комплексов ГК-металл. На основе оксидатов гидролизного лигнина и гуминовых кислот получены опытные партии комплексов с металлами-микроэлементами для использования в растениеводстве. Прогнозируемый экономический эффект от внедрения нового микроэлементного гумусосодержащего удобрения по Минскому ПЛХО составит: 14,9 / 29,6 млн. руб. для ели и сосны соответственно.

## РЭЗЮМЭ

Кандыбовіч Грына Іванаўна

**АКІСЛЯЛЬНАЯ МАДЫФІКАЦЫЯ ГІДРОЛІЗНАГА ЛІГНІНУ  
І АТРЫМАННЕ МІКРАЭЛЕМЕНТНЫХ УГНАЕННЯЎ  
НА ЯГО АСНОВЕ**

*Ключавыя словы:* ГІДРОЛІЗНЫ ЛІГНІН, ДЫАКСАНЛІГНІН, КОМПЛЕКСАЎТВАРАЛЬНАЯ ЗДОЛЬНАСЦЬ, АКІСЛЯЛЬНАЯ МАДЫФІКАЦЫЯ, МІКРАЭЛЕМЕНТЫ, ГУМІНАВЫЯ КІСЛОТЫ, БІЯЛАГІЧНА АКТЫЎНЫ ПРЭПАРАТ, УГНАЕННЕ

Аб'ектам даследавання з'яўляюцца тэхнічны гідролізны лігнін, яго аксідаты, гумінавыя кіслоты, таксама металавытворныя аксідатаў лігніну і гумінавых кіслот. Прадмет даследавання – комплексаўтваральная і ўтрымальная здольнасць дадзеных прэпаратаў.

Мэта дысертацыйнай працы – пошук новых спосабаў утылізацыі буйнатарнажнага адыходу – гідролізнага лігніну; стварэнне металакомплексаў на аснове хімічна мадыфікаванага лігніну і прадуктаў яго біялагічнай дэструкцыі для выкарыстання ў раслінаводстве як рэгулятараў і стымулятараў росту.

Праведзена мадэляванне працэсу комплексаўтварэння на аб'екце, бліжэй да прыроднага лігніну – дыаксанлігніне. Была праведзена мадыфікацыя тэхнічнага гідролізнага лігніну рознымі рэагентамі – растворамі азотнай кіслаты, гіпахларыту натру, сумессю соляў нітрыту і нітрату натру з мэтай павелічэння комплексаўтваральных уласцівасцяў тэхнічнага лігніну. Вызначаны аптымальныя параметры правядзення працэсу мадыфікацыі, якія дазволілі істотна павялічыць сарбцыйныя характарыстыкі гідролізнага лігніну. Праведзена біялагічная дэструкцыя гідролізнага лігніну і вылучаны гумінавыя кіслоты (ГК). Здзейснена патэнцыяметрычнае бязводнае тытраванне кіслотных груп гумінавых кіслот з выкарыстаннем іён-селектыўных электродаў. Вызначаны канстанты ўстойлівасці комплексаў ГК-метал. На аснове аксідатаў гідролізнага лігніну і гумінавых кіслот атрыманы доследныя партыі комплексаў з металамі-мікраэлементамі для выкарыстання ў раслінаводстве. Прагназаваны эканамічны эффект ад укаранення новага мікраэлементнага гумусазмяшчальнага ўгнаення па Мінскаму вытворчаму лесагаспадарчаму аб'яднанню (ВЛГА) будзе складаць: 14,9 / 29,6 млн. руб. для елкі і сасны адпаведна.

## SUMMARY

**Kandybovich Iryna Ivanovna**

### **OXIDIZING UPDATING HYDROLYTIC LIGNIN AND RECEPTION OF MICROELEMENTS FERTILIZERS ON ITS BASIS**

**Keywords:** HYDROLYTIC LIGNIN, DIOXAN-LIGNIN, COMPLEXATION ABILITY, OXIDIZING UPDATING, MICROCELLS, HUMIC ACIDS, BIOLOGICALLY ACTIVE PREPARATION, FERTILIZER

Object of research are technical hydrolytic lignin, its oxidations, humic acids, also metal oxidations of lignin and humic acids. A subject of researches – complexing and holding ability of the given preparations.

The purpose of dissertational work – search of new ways of utilization of a large-capacity waste – hydrolytic lignin; creation metal-complex on a basis chemically modified of lignin and products its biological destruction for use in plant growing as regulators and growth factors.

Modelling process complexation on the object close to natural lignin – dioxan-lignin is carried spent. Updating technical hydrolytic lignin by various reagents – solutions of nitric acid, hypochlorite sodium, a mix of salts of nitrate and nitrite of sodium was carried spent with the purpose of increase complexing properties of technical lignin. Optimum parameters of conducting process the updating allowing essentially to increase sorption of the characteristic hydrolytic of lignin are determined. It is carried out biological destruction hydrolytic of lignin and are allocated humic acids (HA). It is carried out potentiometric titration not water of sour groups humic acids with use of ion-selective electrodes. Constants of stability of complexes HA-metal are determined. On a basis oxidations hydrolytic of lignin and humic acids experimental batches of complexes with metals – microcells for use in plant growing are received. Predicted economic benefit of introduction new microelement humus-inclusive on Minsk forestry to association will make fertilizers: 14,9 / 29,6 million roubles for a fur-trees and a pine accordingly.

**Кандыбович Ирина Ивановна**

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА  
И ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Подписано в печать 03.08.2005. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,2.

Тираж 100 экз. Заказ 505.

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220050, Минск, Свердлова, 13а.

ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования «Белорусский  
государственный технологический университет».

220050, Минск, Свердлова, 13.

ЛПТ № 02330/0056739 от 22.01.2004.