

пром-сть, 1989.— 360 с. [4]. Тиранов П. П., Гельфанд Е. Д., Шульгина Е. В. О целесообразности и эффективности окисления черного шелока, используемого для получения лигнина // Проблемы экологии на Европейском Севере: Сб. науч. тр.— Архангельск, 1992.— С. 91—93. [5]. Тиранов П. П. Технические лигнины, их получение и использование // Целлюлоза, бумага и картон: Обзор. инф.— М.: ВНИПИЭИ-леспром, 1992.— Вып. 5.— 60 с. [6]. Forss K., Puittinen E. M., Sagaros P. E. Ultrafiltration of Kraft Pre- evaporated Black Liquor after Soap Skimming // ISF-85: Proc. Inter. Symp. Fiber Scien. and Tec-Techol., Hakone, Aug 20—24, 1985.— Barking, 1986.— P. 325. [7]. Nielsen W. K., Haagen sen V. H. Applikation of Membrane Filtration in the Pulp and Paper Industry // International Dissolving and Specialty Pulps Conference, 1983.— Оpubл.: Промышленное применение ультрафильтрации и обратного осмоса // Целлюлоза, бумага, картон: Экспресс-информация / ВНИПИЭИлеспром.— 1985.— Вып. 3.— С. 20—22. [8]. Uloth V. C., Wearing J. T. Kraft Lignin recovery: Acid Precipitation Versus Ultrafiltration, Part 2: Technology and Economics // Pulp and Paper Canada.— 1989.— 90:10.— P. 34—37. [9]. Woergmeir D. L., Melarthy J. L. Rejection of Kraft Lignins from Ultrafiltration Membranes // 4-th Inter. Symp. Wood and Pulping Chem., Apr. 27—30.— Paris, 1987.— Vol. 2, Post Present S. 1.— P. 355—360.

Поступила 19 мая 1993 г.

УДК 676.084.2 : 661.872.9

ВЛИЯНИЕ РАСХОДОВ РЕАГЕНТОВ И УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОЛИГНОСУЛЬФОНАТНОГО КОМПЛЕКСА

Ю. Г. ХАБАРОВ, С. В. МАНАХОВА, Л. М. СОФРЫГИНА

Архангельский лесотехнический институт

Лигносульфоновые кислоты (ЛСК) содержат, наряду с обычными для лигнинов функциональными группами, кислые сульфогруппы и способны к образованию щелочерастворимых комплексов с металлами переменной валентности [3—5, 7].

По одному из способов железолигносульфонатный (ФЛС) комплекс, содержащий до 28 % железа, получают путем обработки щелочного раствора ЛСК раствором соли железа (III) в присутствии сульфит-аниона [1]. Технология получения, роль сульфит-аниона и химизм протекающих процессов детально не изучены.

Нами исследовано влияние расходов реагентов и условий дальнейшей обработки ФЛС комплекса на его свойства. При решении поставленной задачи применено планирование эксперимента [2]. В качестве независимых переменных приняты расходы сульфита X_1 , основания X_2 и $Fe(III) X_3$ (табл. 1). Проведены две серии экспериментов, в которых использованы натриевое и аммониевое основания.

ФЛС комплексы получали в виде растворов. Для их приготовления применяли растворы следующих реагентов:

| | |
|---|-------------------|
| Декатионированные ЛСК сульфитно-дрожжевой бражки АЦБК | 51,1 г/л |
| NaOH | 200,0 г/л |
| Na ₂ SO ₃ | 200,0 г/л |
| NH ₃ | 269,5 г/л |
| (NH ₃) ₂ SO ₃ | 7,04 % |
| Сульфат-нитрат железа [6] | 218,0 г Fe(III)/л |

В каждом опыте для ФЛС комплекса определяли растворимость в воде, 0,1 н. и 1,0 н. NaOH; рН; потенциал на Pt электроде; выход продукта.

ФЛС комплексы можно использовать в качестве органоминеральных удобрений на щелочных почвах для устранения железистой недо-

Таблица 1
Расход реагентов в процентах (числитель)
и граммах ЛСК (знаменатель)

| Уровень | X ₁ | X ₂ | X ₃ |
|---------|----------------|----------------|----------------|
| -1,682 | 0,0/0,00 | 0,0/0,00 | 5,0/0,15 |
| -1 | 5,5/0,17 | 8,5/0,26 | 12,0/0,37 |
| 0 | 15,0/0,46 | 20,5/0,63 | 22,5/0,69 |
| +1 | 23,5/0,72 | 32,0/0,98 | 33,0/1,01 |
| +1,682 | 30,0/0,92 | 40,0/1,23 | 40,0/1,23 |

статочности сельскохозяйственных культур, приводящей к заболеванию хлорозом, резкому снижению урожайности и даже гибели растений [8]. Растворы их должны быть стабильными и обладать хорошей растворимостью в щелочной среде.

Таблица 2

Характеристики ФЛС комплекса

| Но- мер об- раз- ца | Кодированные значения независимых факторов | | | Растворимость ФСД комплекса, % (по железу) | | | | pH рас- твора | По- тен- циал рас- твора на Р ₁ элек- тро- де, мВ | Выход продукта, г | |
|---------------------------------|---|----------------|----------------|---|-----------------|---|-----------------|---------------------|---|----------------------|------------|
| | X ₁ | X ₂ | X ₃ | Исходный образец | | Термобработанный образец | | | | в ра- створ- е | об- щий |
| | | | | Дис- тилли- рован- ная вода | Раствор NaOH | Дис- тилли- рован- ная вода | Раствор NaOH | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 1,11 | 450 | 4,67 | 4,67 |
| 2 | -1 | -1 | -1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 1,34 | 430 | 5,16 | 5,16 |
| 3 | -1 | -1 | -1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 2,80 | 420 | 5,50 | 5,50 |
| 4 | -1 | -1 | -1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 4,65 | 270 | 5,84 | 5,84 |
| 5 | -1 | -1 | -1 | 100 | 100 | 3 | 100 | 1,12 | 495 | 6,85 | 6,85 |
| 6 | -1 | -1 | -1 | 100 | 100 | 11 | 100 | 1,01 | 460 | 7,31 | 7,31 |
| 7 | -1 | -1 | -1 | 100 | 100 | 16 | 100 | 3,12 | 470 | 7,10 | 7,10 |
| 8 | -1 | -1 | -1 | 100 | 100 | 12 | 100 | 2,19 | 440 | 8,20 | 8,20 |
| 9 | -1,682 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 22 | 1,68 | 508 | 5,65 | 5,65 |
| 10 | 1,682 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 40 | 1,70 | 420 | 7,28 | 7,28 |
| 11 | 0 | -1,682 | 0 | 100 | 100 | 100 | 36 | 0,90 | 472 | 5,85 | 5,85 |
| 12 | 0 | 1,682 | 0 | 100 | 100 | 100 | 61 | 3,15 | 400 | 7,41 | 7,41 |
| 13 | 0 | 0 | -1,682 | 100 | 100 | 100 | 100 | 3,35 | 340 | 4,89 | 4,89 |
| 14 | 0 | 0 | 1,682 | 100 | 100 | 21 | 20 | 1,51 | 470 | 8,27 | 8,27 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 40 | 1,61 | 450 | 6,55 | 6,55 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 36 | 1,60 | 450 | 6,66 | 6,66 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 22 | 1,60 | 450 | 6,88 | 6,88 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 27 | 1,58 | 450 | 6,80 | 6,80 |
| 19 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 27 | 1,56 | 452 | 6,56 | 6,56 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 100 | 18 | 1,60 | 450 | 6,50 | 6,50 |

Натриевое основание

При реализации продукта важным моментом является концентрирование растворов, для чего может быть использована выпарка. В процессе выпарки продукт подвергается термическому воздействию, поэтому необходимо исследовать влияние нагревания на растворимость комплекса. Для этого растворы ФЛС комплекса кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

При получении продукта с использованием аммониевого основания во многих случаях наблюдается образование осадка, чего нет у натриевых образцов.

Как видно из приведенных данных, исходные растворы полностью растворимы как в воде, так и в щелочах. Термообработка существенным образом влияет на качественные показатели растворов ФЛС комплексов. Взаимосвязь между расходом реагентов и качественными показателями комплексов выражается в виде полинома второй степени:

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|--|--|--|--|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|------|
| 1 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 2,90 | 385 | 5,43 | 5,47 |
| 2 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 3,90 | 316 | 6,04 | 6,08 |
| 3 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 8,95 | 180 | 5,19 | 5,19 |
| 4 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 8,44 | 120 | 6,35 | 6,53 |
| 5 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 66 | 1,99 | 471 | 6,94 | 7,31 |
| 6 | | | | | 100 | 35 | 54 | 100 | 23 | 1,45 | 436 | 7,32 | 7,32 |
| 7 | | | | | 100 | 100 | 15 | 100 | 100 | 3,58 | 414 | 6,38 | 7,92 |
| 8 | | | | | 100 | 100 | 100 | 12 | 100 | 3,20 | 380 | 7,65 | 8,93 |
| 9 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 20 | 2,30 | 476 | 6,32 | 6,68 |
| 10 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 19 | 1,84 | 400 | 7,38 | 7,38 |
| 11 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 49 | 1,79 | 453 | 5,91 | 5,91 |
| 12 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 6,74 | 205 | 6,34 | 7,92 |
| 13 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 6,02 | 200 | 5,12 | 5,12 |
| 14 | | | | | 100 | 94 | 52 | 11 | 31 | 1,85 | 456 | 8,32 | 8,32 |
| 15 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 93 | 1,77 | 425 | 6,89 | 6,89 |
| 16 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 93 | 1,39 | 440 | 7,51 | 7,51 |
| 17 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 94 | 1,78 | 431 | 7,01 | 7,01 |
| 18 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 92 | 1,85 | 429 | 6,96 | 6,96 |
| 19 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 94 | 1,81 | 428 | 7,00 | 7,00 |
| 20 | | | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 99 | 1,95 | 430 | 6,68 | 6,68 |

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij} X_i X_j$$

Уравнения регрессии рассчитаны для показателя растворимости в щелочах продукта, прошедшего термическую обработку (Y_1 —0,1 н. NaOH; Y_2 —1,0 н. NaOH), pH раствора ФЛС комплекса (Y_3), потенциала (Y_4), выхода продукта без (Y_5) и с учетом осадка, получаемого на стадии приготовления ФЛС комплекса при использовании аммониевого основания (Y_6).

Результаты вычислений и значения относительной погрешности d приведены в табл. 3.

Установлено, что ФЛС комплексы на натриевом основании весьма чувствительны к нагреванию. Растворимость их в щелочах сильно снижается, причем в большей степени это прослеживается на разбавлен-

Таблица 3

Коэффициенты уравнения регрессии

| Y | b_0 | b_1 | b_{11} | b_{12} | b_{13} | b_2 | b_{22} | b_{23} | b_3 | b_{33} | $d, \%$ |
|----------------------|-------|-------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|-------|----------|---------|
| Натриевое основание | | | | | | | | | | | |
| Y_1 | 90,6 | -18,9 | -7,26 | -4,5 | -15,4 | 13,31 | -8,99 | 3,8 | 22,3 | -5,2 | 35 |
| | 86,3 | -18,9 | -6,74 | — | -15,4 | 13,31 | -8,47 | — | 22,3 | — | 36 |
| Y_2 | 66,7 | -7,05 | 5,57 | -12 | 6,8 | 10,99 | 1,05 | 8,18 | -21,5 | 2,4 | 50 |
| | 72,9 | — | — | — | — | — | — | — | -21,5 | — | 64 |
| Y_3 | 1,73 | -0,08 | 0,27 | -0,2 | -0,18 | 1,63 | 1,05 | -0,91 | 1,54 | 0,93 | 11 |
| | 1,73 | — | 0,27 | — | -0,18 | 1,63 | 1,05 | -0,91 | 1,54 | 0,93 | 10 |
| Y_4 | 432 | -23,9 | -2,26 | 1,25 | 7,50 | -68,2 | -40,8 | 36,0 | 82,8 | -41,1 | 3 |
| | 429 | -23,9 | — | — | 7,50 | -68,2 | -40,8 | 36,0 | 82,8 | -40,9 | 3 |
| Y_5 | 7,01 | 0,38 | -0,08 | 0,18 | -0,02 | 0,04 | -0,34 | -0,04 | 0,78 | -0,13 | 2 |
| | 6,86 | 0,38 | — | — | — | — | -0,32 | — | 0,78 | — | 3 |
| Y_6 | 7,00 | 0,30 | -0,00 | 0,22 | -0,12 | 0,42 | -0,04 | 0,26 | 1,00 | -0,11 | 2 |
| | 6,91 | 0,30 | — | — | — | 0,42 | — | 0,26 | 1,00 | — | 3 |
| Аммониевое основание | | | | | | | | | | | |
| Y_1 | 28,5 | -4,77 | 2,64 | 23,5 | -9,90 | -2,29 | 8,64 | -11,2 | -17,6 | 12,6 | 36 |
| | 30,7 | — | — | 23,5 | -9,90 | — | 8,38 | -11,2 | -17,6 | 12,4 | 37 |
| Y_2 | 48,5 | -4,38 | -2,22 | 23,2 | -10,7 | -6,47 | 8,60 | -7,28 | -16,3 | 4,62 | 17 |
| | 46,7 | -4,38 | — | 23,2 | -10,7 | -6,47 | 8,82 | -7,28 | -16,3 | 4,84 | 16 |
| Y_3 | 1,59 | 0,08 | 0,05 | 0,10 | -0,39 | 0,88 | 0,17 | -0,23 | -0,41 | 0,32 | 12 |
| | 1,59 | 0,08 | 0,05 | 0,10 | -0,39 | 0,88 | 0,17 | -0,23 | -0,41 | 0,32 | 12 |
| Y_4 | 450 | -28,0 | 3,84 | -15,6 | 13,1 | -26,1 | -6,06 | 18,1 | 37,6 | -17,0 | 2 |
| | 451 | -28,0 | 3,84 | -15,6 | 13,1 | -26,1 | -6,06 | 18,1 | 37,6 | -17,0 | 2 |
| Y_5 | 6,67 | 0,38 | -0,12 | 0,06 | 0,09 | 0,39 | -0,06 | -0,05 | 1,02 | -0,08 | 2 |
| | 6,57 | 0,38 | -0,10 | — | — | 0,39 | — | — | 1,02 | — | 2 |

Примечание. В числителе данные до оценки, в знаменателе — после оценки значимости.

ных растворах. Наибольшее влияние на растворимость продукта как в слабой, так и в крепкой щелочи оказывает совместное увеличение расходов основания и сульфита. В противоположность натриевым образцам, растворимость продуктов на аммониевом основании, прошедших термическую обработку, с увеличением концентрации щелочи уменьшается незначительно. По-видимому, это можно объяснить конденсационными процессами, которые начинают протекать при растворении препаратов в NaOH, а увеличение концентрации щелочи их ускоряет.

Уравнения регрессии для потенциала раствора на Pt электроде у обоих типов продукта весьма сходны, величины коэффициентов различны, но знаки одинаковы. Повышение расходов основания и сульфита приводит к уменьшению потенциала раствора, т. е. способствует протеканию окислительно-восстановительных процессов.

Как потенциал, так и pH растворов ФЛС комплекса определяются соотношением реагентов. С увеличением расхода сульфита и основания возрастает pH раствора, а с повышением расхода Fe(III) как сильно кислого реагента pH снижается.

Выход продукта (по сухому веществу) возрастает при увеличении расхода реагентов. Уравнение регрессии с хорошей точностью (2 %) позволяет описать его зависимость от расхода.

Расходы реагентов, соответствующие центру плана, близки к оптимальным. Для обоих типов основания в этой точке образуется хорошо растворимый ФЛС комплекс, который в случае использования аммониевого основания при получении не дает осадка. Кроме того, даже термическая обработка при таких расходах сильно не сказывается на растворимости в щелочах аммониевого ФЛС комплекса.

Экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы: при получении ФЛС комплекса с использованием как натриевого, так и аммониевого оснований из разбавленных растворов ЛСК образуются продукты, полностью растворимые в щелочах;

расходы сульфита, щелочи и Fe(III) в центре плана, соответствующие 15,0; 20,5 и 22,5 %, являются оптимальными и приводят к образованию полностью растворимых в щелочах продуктов;

нагревание значительно уменьшает растворимость в щелочах ФЛС комплекса на натриевом основании, комплексы на аммониевом основании более устойчивы к термическому воздействию;

для ФЛС комплекса на натриевом основании предпочтительным является применение концентрированных растворов из полуупаренных лигносульфонатов, для ФЛС комплекса на аммониевом основании можно использовать разбавленные растворы лигносульфонатов с дальнейшим упариванием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 988823 СССР, МКИ С 07 G 1/00; С 07 F 15/20. Способ получения железогносульфонатных комплексов / Ю. Г. Хабаров, Г. В. Комарова, Г. Ф. Прокшин (СССР).— № 3282864/23—04; Заявлено 23.03.81. Оpubл. 15.01.83. Бюл. № 2 // Открытия. Изобретения.— 1983.— № 2.— С. 104. [2]. Богданович Н. И. Расчеты в планировании эксперимента: Учеб. пособие.— Л.: ЛТА, 1978.— 80 с. [3]. Сапотницкий С. А. Исследование вязкости и плотности продуктов окисления железного купороса азотной кислотой.— Черкасы, 1987.— 8 с.— Деп. в ОНТИИХим 14.12.87, № 812. [7]. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнинов.— М.: Лесн. пром-сть, 1983.— 200 с. [8]. Mortvedt J. J. Iron sources and management practices for correcting iron chlorosis problems // Journal of plant nutrition.— 1986.— V. 9, N 3—7.— P. 961—974.