

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И. В. Макарова, А. И. Легаев

*Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Бийск*

Поступила в редакцию 06.03.2015 г.

**Аннотация.** Статья посвящена исследованию кинетики растворения основных примесей в производстве натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Показано, что при растворении смеси хлорида и гликолята натрия концентрацией от 12,56 до 1,58 масс.% в водных растворах изопропилового спирта концентрацией от 30% до 80% происходит разделение исследуемой смеси на два слоя. Получены экспериментальные данные и уравнение для расчета совместной растворимости гликолята и хлорида натрия в водных растворах изопропилового спирта.

**Ключевые слова:** растворимость, гликолят натрия, хлорид натрия, изопропиловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза.

**Abstract.** This article is devoted to the dissolution kinetics of the main impurities in the production of sodium carboxymethylcellulose. It is shown that when dissolved mixture of sodium chloride and glycolate concentration of 12.56 to 1.58 wt. % in the water solutions of isopropanol concentration of from 30% to 80% of the analyzed mixture is separated into two layers. The experimental data and the equation for calculation of combined solubility of sodium glycolate and sodium chloride in a water solution of isopropanol are obtained.

**Keywords:** solubility, sodium glycolate, sodium chloride, isopropanol, sodium carboxymethylcellulose.

Гликолят натрия и хлорид натрия являются побочными продуктами, образующимися в процессе синтеза карбоксиметилцеллюлозы.

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы является простым водорастворимым эфиром целлюлозы и гликолевой кислоты. Она образуется в виде натриевой соли при взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью [1]. В зависимости от особенностей получения технический продукт может содержать примеси в виде солей, в основном хлорида натрия и гликолята натрия, их содержание в готовом продукте может достигать 50% [1].

Наличие подобных примесей ухудшает свойства солей карбоксиметилцеллюлозы и делает невозможным их применение в некоторых отраслях промышленности, где содержание примесей

должно составлять не более 10%. Поэтому при разработке процесса очистки натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы важнейшим параметром является растворимость примесей в промывных растворах.

Настоящая работа посвящена вопросам использования ИПС для удаления примесей, входящих в состав технического продукта.

В случае промывки спиртами с повышенной концентрацией воды растворимость примесей растет. Превышение концентрации воды лимитируется процессами набухания волокон. Поэтому для очистки натрий-карбоксиметилцеллюлозы применяются спиртовые растворы, при которых набухание волокон находится в допустимых пределах.

Для правильной организации технологического процесса промывки, с применением ИПС, необходимы данные о растворимости примесей в

его растворе при различном соотношении гликолята натрия и хлорида натрия.

Предел растворимости большей части солей в растворах ИПС определяется явлением разделения исследуемого раствора на два слоя (слоя обогащенного спиртом и слоя обогащенного солью). Это явление хорошо наблюдается при исследовании растворимости солей, в том числе хлорида натрия, которое описано в работах [2-4].

Растворимость второй примеси, гликолята натрия, описана в работе [5] в которой показано, что при растворении определенных концентраций гликолята натрия в водных растворах ИПС также происходит разделение исследуемой смеси на два слоя. В работе [5] приведены экспериментальные данные и уравнение для расчета растворимости гликолята натрия в водных растворах ИПС.

Настоящая работа посвящена вопросам использования ИПС для удаления примесей, входящих в состав технической натрий карбоксиметилцеллюлозы.

Целью данной работы является определение растворимости бинарной смеси гликолята натрия и хлорида натрия в водных растворах ИПС.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты выполнялись при температуре раствора в пределах  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Процесс перемешивание проводился на магнитной мешалке при постоянной частоте вращения 600 об/мин. В качестве материалов для проведения исследований использовали гликолят натрия с содержанием основного вещества 97% по ТУ 2432-011-67017122-2014, хлорид натрия (99.8 масс.%) ГОСТ 4233-77, ИПС ГОСТ 9805-84 концентрацией 99% и дистиллированную воду.

Для получения количественных значений были проведены экспериментальные исследования. Методика исследования заключается в растворении смеси гликолята и хлорида натрия в соотношении 50 : 50 в водном растворе ИПС заданной концентрации путем подачи смеси небольшими порциями до момента образования двух жидких фаз. Момент образования двух жидких фаз заключался в резком помутнении исследуемого раствора. Для обеспечения точности при определении растворимости в пределах 0.1% использовалось порядка 100 мл раствора ИПС, а шаг дозировки смеси гликолята натрия и хлорида натрия составлял 0.1 грамм. Подача следующей порции происходила после полного растворения предыдущей.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе проведения экспериментов были получены данные предельной растворимости бинарной смеси гликолята натрия и хлорида натрия, в водно-спиртовом растворе, определяемой по образованию двух слоев. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1  
Совместная растворимость гликолята натрия и хлорида натрия в соотношении 50:50

ИПС, масс. %	Смесь гликолята натрия и хлорида натрия в соотношении 50:50, масс. %	Дистиллированная вода, масс. %
26.23	12.56	61.21
46.64	6.72	46.64
55.6	4.77	39.63
79.29	1.58	19.13
0	44	100

Графическое отображение результатов экспериментов представлено тройной диаграммой на рисунке 1. Линия, соединяющая точки внутри треугольника, является границей, выше которой происходит образование двух слоев.

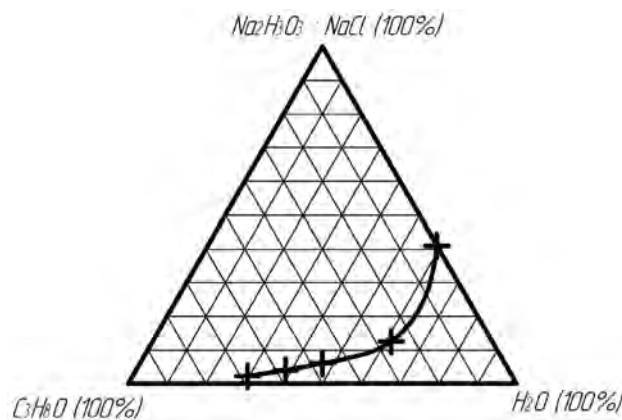


Рис. 1. Растворимость бинарной смеси гликолята натрия и хлорида натрия в соотношении 50 : 50 при различных концентрациях ИПС,  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_3$  :  $\text{NaCl}$  – смесь гликолята натрия и хлорида натрия в соотношении 50 : 50;  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  – ИПС;  $\text{H}_2\text{O}$  – вода

Путем обработки экспериментальных значений было получено уравнение описывающее растворимость смеси гликолята натрия и хлорида натрия в водных растворах ИПС вида

$$y = -9.9938 \times \ln(x) + 45.135$$

Оценка адекватности уравнения проводилась по критерию Фишера [6]. Фактическое значение критерия Фишера составило  $F=26.91$ , табличное

$F_t=10.1$ , при вероятности ошибки  $\alpha=0.05$  ( $F>F_t$ ).

Рассмотрев кинетику процесса карбоксиметиллирования целлюлозы при мольных соотношениях целлюлоза – МХУК – щелочь, используемых на производстве, выявили, соотношение примесей в готовом продукте вне зависимости от основного вещества, составляет 48-52%. Таким образом, в 100 г. абсолютно сухой готовой натрий карбоксиметилцеллюлозе содержание основного вещества 70 г., хлорида натрия 15.6 г. и гликолята натрия 14.4 г.

В качестве материалов для проведения исследований процесса очистки была использована натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, полученная суспензионным способом на предприятии ООО «Бия-Синтез» г. Бийск, с содержанием основного вещества 68-70%, ИПС ГОСТ 9805-84 концентрацией 99% и дистиллированная вода.

Для проведения процесса очистки технической натрий карбоксиметилцеллюлозы использовалась подготовленная навеска материала массой 20 г взвешенная с точностью 0.1 г. ИПС заданной концентрации массой 100 г. Навеска помещалась в аппарат с перемешивающим устройством объемом 1 литр, заливалась водным раствором ИПС, заданной концентрации и начинался процесс перемешивания. Эксперименты проводились при рабочей температуре  $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

По окончании процесса очистки полученный продукт выгружают, разрыхляют и помещают в сушильный шкаф. Анализы на содержание основного вещества в продукте проводились по стандартной методике ГОСТ 16932-93 в центрально-заводской лаборатории предприятия ООО «Бия-Синтез». В ходе экспериментов менялась концентрация водно-спиртового раствора, модуль промывки 1:5, время промывки составляло 10-15 минут. Каждый эксперимент проводился 5 раз. Затем результаты сравнивались, и выбиралось среднее по результатам серии опытов.

Полученные в ходе эксперимента данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Содержание основного вещества в натрий карбоксиметилцеллюлозе, %

Концентрация ИПС, %	Содержание основного вещества, %
50	76.8
55	75.9
60	75.4
65	73.2
70	72.93
75	71.2

На рисунке 2 представлена графическая зависимость кинетики очистки примесей натрий карбоксиметилцеллюлозы от концентрации водного раствора ИПС. Совместная растворимость хлорида и гликолята натрия в соотношении 50:50 изображена в виде сплошной линии, а содержание примесей в натрий карбоксиметилцеллюлозе после очистки – точками.

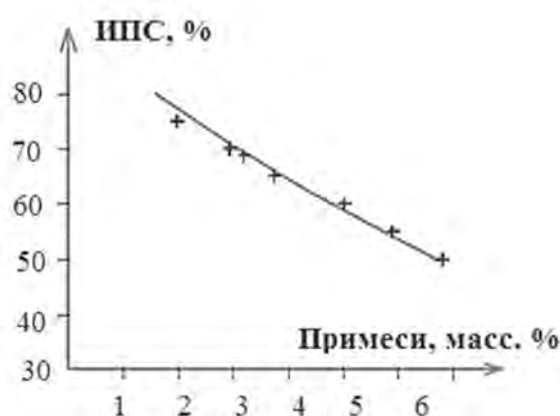


Рис. 2. Кинетика очистки примесей натрий карбоксиметилцеллюлозы в зависимости от концентрации водного раствора ИПС.

Полученная экспериментальным путем зависимость (1) может применяться при исследовании кинетики очистки натрий карбоксиметилцеллюлозы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполненной работы были получены данные по растворимости основных примесей натриевой соли, установлены диапазоны концентраций смеси хлорида и гликолята натрия от 12.56 до 1.58 масс.% и водных растворов изопропилового спирта от 30% до 80% при которых происходит разделение исследуемой смеси на два слоя.

В результате проведенных экспериментов было получено уравнение [см. (1)], адекватно описывающее совместную растворимость гликолята натрия и хлорида натрия в смеси вода изопропанол. Данное уравнение может быть рекомендовано к использованию при моделировании процесса очистки технической натрий карбоксиметилцеллюлозы в среде ИПС, практическое применение уравнения было проверено на реальной системе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бытенский В.Я. Производство эфиров целлюлозы / В.Я. Бытенский, Е.П. Кузнецова. — Ленинград: Изд-во Химия, 1974. — 208 с.

2. Frankforter G. Equilibria in the systems of the higher alcohols water and salts / G. Frankforter, Sterling Temple // Journal of the American Chemical Society. — 1915. — Vol. 37 — P. 2697–2716.

3. Ginnings P.M. Ternary systems: water, isopropanol and salts at 25° / P.M. Ginnings, ZokTsung Chen // Journal of the American Chemical Society. — 1931. — Vol. 53 — P. 3765–3769.

4. Ильин К.К. Изучение диаграммы состояния системы вода-изопропиловый спирт-карбонат калия при 25°C / К.К. Ильин // Межвуз. науч. сб.

*Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»*

*Макарова И. В., аспирант кафедры машин и аппаратов химических и пищевых производств*

*E-mail: inna-makarova.91@mail.ru*

*Легаев А. И., к.т.н., доцент кафедры машин и аппаратов химических и пищевых производств*

*E-mail: legaevthm@rambler.ru*

Исследования многокомпонентных систем с различным взаимодействием компонентов. — 1977. — Вып. 2. — С. 9–15.

5. Растворимость гликолята натрия в водных растворах изопропилового спирта / И.В. Макарова [и др.] // Научно-технический вестник Поволжья. — 2014. — №3. — С.147–149.

6. Решетников М.Т. Планирование эксперимента и статистическая обработка данных: учебное пособие / М.Т Решетников. — Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники, 2000. — 231 с.

*The Biysk Technological Institute (branch) of the AltSTU*

*Makarova I. V., postgraduate student of chair of the department of machines and apparatus of chemical and food industry*

*E-mail: inna-makarova.91@mail.ru*

*Legaev A. I., Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor*

*E-mail:legaevthm@rambler.ru*