

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- [1]. Богданов М.В. Свойства цианокомплексов металлов переменной валентности и их использование в косвенной оксидометрии: Дис... канд. хим. наук.- Архангельск, 1993. - 134 с. [2]. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия, 1976. - 488 с. [3]. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов.- Л.: Химия, 1973. - 376 с.

Поступила 15 апреля 1994 г.

УДК 547.992.3:532.133

Н.И. АФАНАСЬЕВ, Е.Н. КОРОБОВА, О.В. ДЯТЛОВА

Институт экологических проблем Севера УрО РАН

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ-ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Показано, что образующиеся при концентрировании-фракционировании лигносульфонатов методом ультрафильтрации через полисульфонамидную мембрану продукты (пермеат, концентрат) различаются по содержанию низкомолекулярных примесей, молекулярным массам, степени полидисперсности. Поверхностная активность и, соответственно, потребительские свойства мембранного концентрата выше, чем у исходного лигносульфоната и пермеата.

It has been shown that the products formed (permeate, concentrate) when concentrating-fractionating the lignosulfonates by ultrafiltration through polysulphonamide membrane differ in low-molecular impurities content, molecular masses, polydispersion degrees. The surface activity and, correspondingly, consumer's properties of the membrane concentrate are higher than those of the initial lignosulfonate and permeate.

Стабилизация и улучшение качественных характеристик лигносульфонатов (ЛС) при их применении как поверхностно-активных добавок могут быть обеспечены путем фракционирования по молекулярной массе. Перспективным с этой точки зрения выглядит метод ультрафильтрации.

Ультрафильтрацию отработанных сульфитных щелоков проводят для их концентрирования, отделения минеральных примесей и углеводов, а также фракционирования ЛС [1 – 4]. Положительной особенностью мембранной технологии является ситовой характер разделения растворенных компонентов, не связанный с фазовыми переходами в разделяемых системах. Следствие этого – отсутствие химического воздействия на разделяемый объект, низкие энергозатраты, простота аппаратного оформления, технологичность и высокая экономическая эффективность [6].

Вместе с тем необходимо учитывать недостаточно высокую разрешающую способность мембран, в результате чего удовлетворительное разделение компонентов достигается в том случае, если их молекулярные массы различаются в 20 – 1000 раз [6].

В литературе имеются сведения о влиянии давления, температуры, типа и размеров пор мембраны на фракционирование ЛС [4]. Кроме того, при ультрафильтрации ЛС реализуется не только “ситовой эффект”, но и эффекты уменьшения размеров пор в результате взаимодействия растворенного вещества с мембраной (динамическая мембрана) и отложения на поверхности ультрафильтра гелевого слоя (концентрационная поляризация). Влияние данных эффектов проявляется не только на производительности, но и на разделительных характеристиках мембраны, в том числе на кривой молекулярно-массового задержания (ММЗ) [5, 6]. Образование динамической мембраны связано с адсорбцией молекул на поверхности и в порах полупроницаемых мембран. Поэтому для выявления механизма ультрафильтрационного фракционирования ЛС необходимо установить корреляцию между поверхностной активностью и мембранной задержкой этих соединений. Оценка поверхностно-активных свойств продуктов мембранного разделения ЛС представляет интерес с точки зрения получения стабильных по качественным характеристикам товарных продуктов.

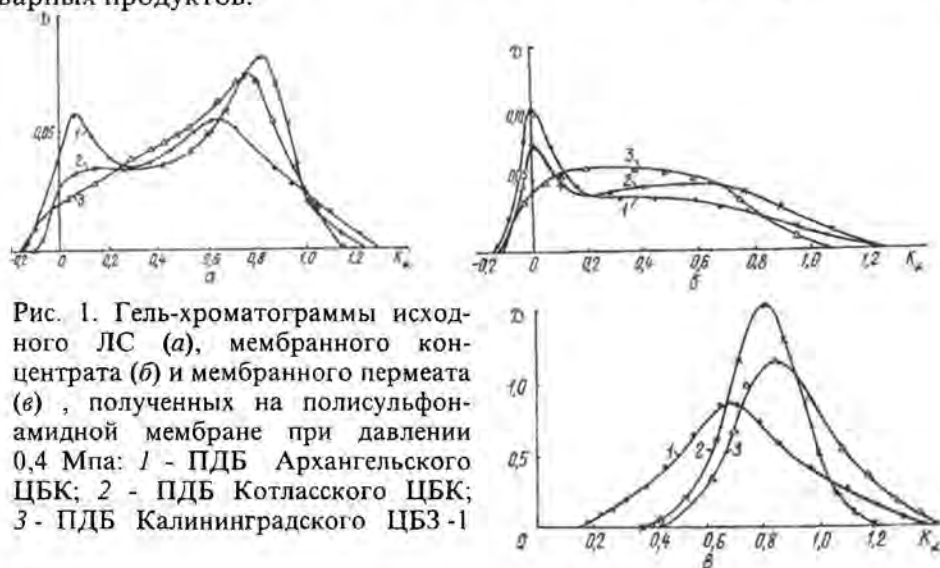


Рис. 1. Гель-хроматограммы исходного ЛС (а), мембранного концентрата (б) и мембранного пермеата (в), полученных на полисульфонамидной мембране при давлении 0,4 Мпа: 1 - ПДБ Архангельского ЦБК; 2 - ПДБ Котласского ЦБК; 3 - ПДБ Калининградского ЦБЗ-1

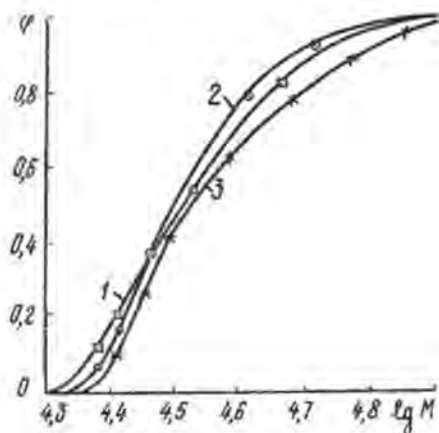


Рис. 2. Кривые ММЗ мембраны ПСУ-70 при давлении 0,4 МПа для различных ПДБ (см. обозначения на рис. 1)

Эксперименты по ультрафильтрации лигносульфонатов проводили на стандартной ультрафильтрационной ячейке ФМ 02-1000 вместимостью 1000 см³. Применяли ультрафильтрационные мембраны типа УАМ (ацетатцеллюлозная) и ПСУ (полисульфонамидная) с площадью 95 см². Скорость вращения мешалки 25 ... 27 рад / с. Рабочее давление 0,1 ... 0,5 МПа. Температура растворов (20 ± 2) °С.

Предварительный этап исследований заключался в выборе мембраны и условий проведения процесса. На основании экспериментов установлено, что по производительности, коэффициенту задержания φ, степени очистки от редуцирующих веществ и минеральных примесей лучшие показатели достигаются при использовании ПСУ мембраны и давлении 0,4 МПа. То, что ПСУ мембрана эффективно работает при концентрировании-фракционировании ЛС, подтверждают данные таблицы и рис. 1, 2, согласно которым кривые ММЗ, значения номинально отсекаемых молекулярных масс и молекулярных масс концентратов последрожевой бражки (ПДБ) Архангельского ЦБК, Котласского ЦБК и Калининградского ЦБЗ-1 практически совпадают. Увеличение содержания основного вещества (ЛС) в мембранных концентратах, снижение степени полидисперсности при возрастании молекулярной массы должно обеспечивать не только стабилизацию, но и улучшение потребительских свойств ЛС.

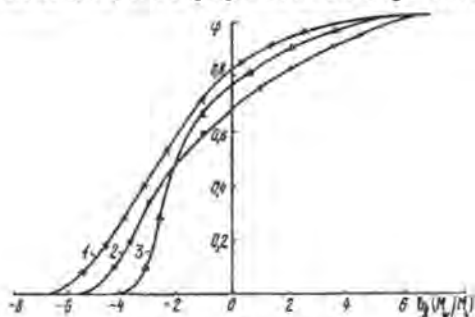
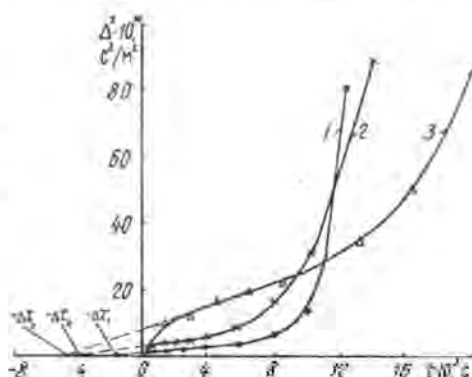


Рис. 3. Кривые ММЗ мембраны ПСУ-70, аппроксимированные нормальной логарифмической функцией, для различных ПДБ (см. обозначения на рис. 1)

Несимметричность аппроксимированных логарифмически нормальной функцией кривых ММЗ (рис. 3), а также резкий рост функции $y = f(\lg M)$ для ЛС обусловлены, по-видимому, сложным механизмом ультрафильтрации и ассоциацией молекул ЛС в растворе.

Для описания основных закономерностей реальных процессов ультрафильтрации, наряду с ситовым механизмом разделения, необходимо учитывать концентрационную поляризацию, т. е. все явления, приводящие к накоплению веществ на поверхности и в порах мембраны. Различают предгелевый и гелевый режим концентрационной поляризации. Критерием отнесения механизма задержания молекул к тому или иному типу является линейность зависимостей в универсальных координатах, т. е. в координатах обратная проницаемость мембраны – продолжительность фильтрации. Вид кривых этой зависимости для ЛС различных комбинатов (рис. 4) позволяет сделать вывод, что ультрафильтрация ЛС через ПСУ мембрану протекает в режиме предгелевой поляризации при адсорбции макромолекул на поверхности пор и закупорке пор, так как значение начального отрезка Δt_0 меньше нуля.

Рис. 4. Зависимость величины обратной проницаемости Δ^2 от времени τ при ультрафильтрации различных ПДБ (см. обозначения на рис. 1)



Изменение молекулярно-массового распределения (см. таблицу) и компонентного состава мембранных продуктов (концентрата и пермеата), по сравнению с исходным нефракционированным ЛС, позволяет предположить, что ультрафильтрация приводит к образованию качественно новых поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для подтверждения данного предположения проводили исследования основных закономерностей адсорбции исходного ЛС, мембранных концентрата и пермеата.

Характеристика разделительной способности полисульфонамидной мембраны

Исходный раствор ПДБ	Номинально отсекаемая молекулярная масса M_L ($\varphi = 0,9$)	Задерживаемая молекулярная масса M_W	Молекулярная масса M_W		Степень полидисперсности M_W / M_n	
			пермеата	концентрата	пермеата	концентрата
Архангельский ЦБК	49 000	39 000	8 000	53 000	3,0	5,6
Котласский ЦБК	48 000	37 000	5 000	49 000	1,5	5,0
Калининградский ЦБЗ-1	53 000	41 000	4 000	49 000	1,9	5,7

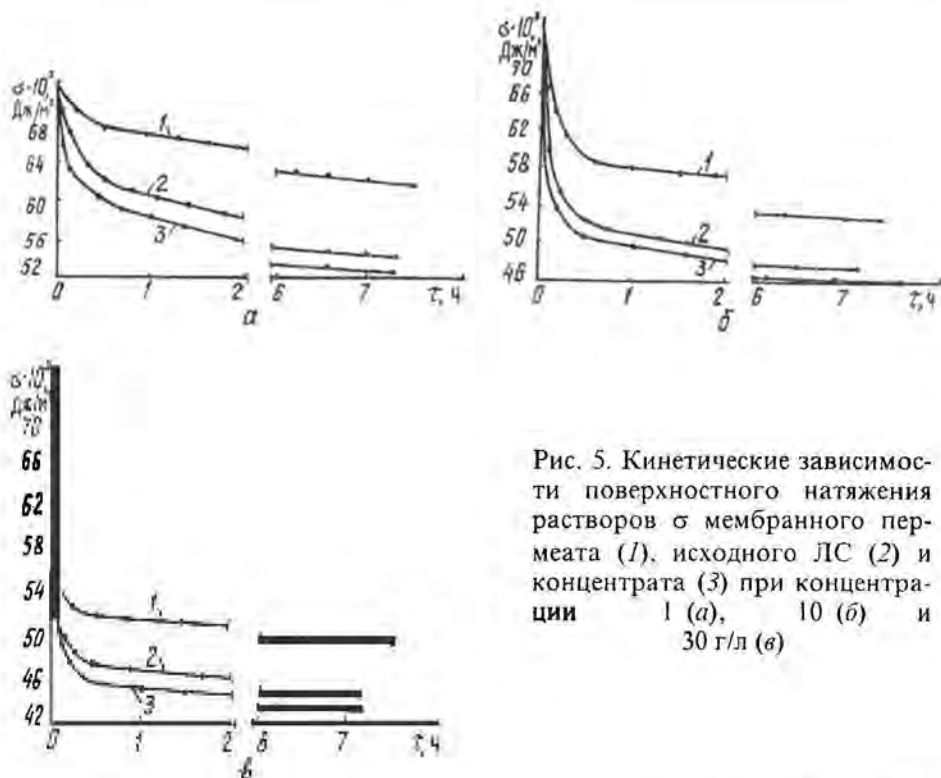


Рис. 5. Кинетические зависимости поверхностного натяжения растворов σ мембранного пермеата (1), исходного ЛС (2) и концентрата (3) при концентрации 1 (а), 10 (б) и 30 г/л (в)

Кинетические исследования адсорбции на границе раздела жидкость – газ показали, что в растворах с концентрацией 1, 10 и 50 г/л наибольшая скорость формирования адсорбционного слоя наблюдается у концентрата, наименьшая – у пермеата (рис. 5).

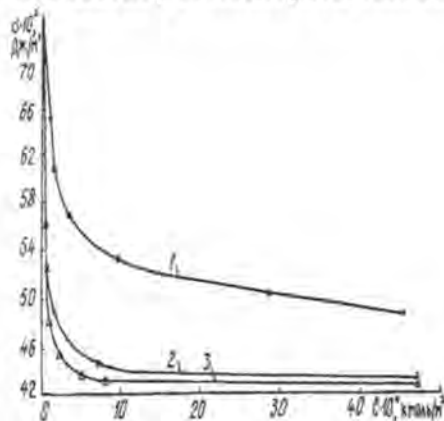
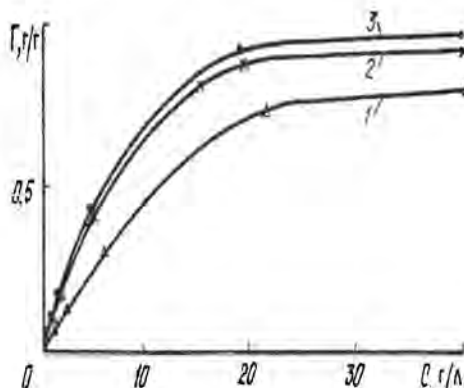


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения мембранного пермеата (1), исходного ЛС (2) и концентрата (3)

Полученные в равновесных условиях изотермы поверхностного натяжения исследуемых образцов (рис. 6) показывают, что мембранные продукты отличаются от исходного ЛС своей поверхностной активностью. Более высокомолекулярный, и соответственно гидрофобный, концентрат обладает способностью понижать поверхностное натяжение воды в большей степени, чем исходный ЛС. Мембранный

фильтрат менее активен по сравнению с исходным ЛС. Аналогичные результаты получены при исследовании адсорбции мембранных продуктов на каолине (рис. 7). Наибольшее количество молекул ЛС адсорбируется на каолине из раствора мембранного концентрата, наименьшее – из пермеата. Исходный образец ЛС занимает промежуточное положение.

Рис. 7. Изотермы адсорбции на каолине мембранного пермеата (1), исходного ЛС (2) и концентрата (3)



Таким образом, процесс ультрафильтрации ЛС на ПСУ мембране позволяет получить два новых продукта: высокомолекулярный, очищенный от сопутствующих компонентов концентрат и низкомолекулярный пермеат. Мембранный концентрат как ПАВ по сравнению с исходным ЛС более активен, пермеат – менее. Ультрафильтрация ЛС протекает по предгелевому механизму с адсорбцией молекул в порах и их закупоркой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. - Киев: Наук. думка, 1989. - 288 с. [2]. Использование баромембранных методов для обезвреживания сточных вод сульфитно-целлюлозного производства / В.М. Кочкодан, Е.А. Цапюк, М.Т. Брык и др. // Химия и технология воды. - 1992. - Т.14, № 7.- С. 537 - 546. [3]. Ультрафильтрационное фракционирование-концентрирование сульфитных щелоков/ Е.А. Цапюк, В.М. Кочкодан, И.Д. Колпакова, М.Т. Брык // Химия и технология воды. - 1992. - Т.14, № 11. - С.851 - 856. [4]. Ультрафильтрационное фракционирование лигносульфонатов в условиях гелеобразования на мембранах с различным размером пор и при различных давлениях / Е.А. Цапюк, М.Т. Брык, А.А. Дмитриев и др. // Химия и технология воды.- 1990. - Т.12, № 2. - С.173 -176. [5]. Цапюк Е.А. Определение кривых молекулярно-массового задержания ультрафильтрационных мембран // Химия и технология воды.- 1993. - Т.15, № 3. - С.171-175. [6]. Черкасов А.Н., Пасечник В.А. Мембраны и сорбенты в биотехнологии.- Л.: Химия, 1991. - 240 с.