

УДК 547.992.3:532.133

*Н.И. АФАНАСЬЕВ, С.Е. ТЕЛЬТЕВСКАЯ, Г.А. ПАЗУХИНА*Институт экологических проблем Севера УрО РАН
С.-Петербургская лесотехническая академия**ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ
ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ,
ВЫДЕЛЕННЫХ НА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ
СТАДИЯХ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ**

Проведена сравнительная оценка поверхностной активности и параметров адсорбционного процесса на границе раздела жидкость – газ и жидкость – твердое для лигносульфонатов, отобранных на последовательных стадиях делигнификации; показано, что их поверхностная активность и диспергирующая способность повышается с увеличением продолжительности варки.

A comparative analysis of surface activity and parameters of adsorption process on gas – water and solid – water interface for lignosulfonates isolated at consequent stages of delignification has been made; it has been shown that their surface activity and dispersability go up with an increase of pulping duration.

Молекулярная масса и функциональный состав лигносульфонатов (ЛС) изменяются в процессе делигнификации [4, 5], что влечет за собой изменение их коллоидно-химических, в частности поверхностно-активных свойств. В аспекте промышленного применения ЛС информация об этом имеет несомненный интерес.

Подобные исследования актуальны также в связи с тем, что современные тенденции развития сульфитного способа делигнификации направлены на получение волокнистых полуфабрикатов повышенного выхода (до 62 ... 64 %). Как правило, свойства ЛС от новых способов варок изучены недостаточно, что в случае ухудшения качественных характеристик может привести к сокращению и без того небольших объемов сбыта.

Поверхностную активность ЛС, содержащихся в отработанных сульфитных щелоках (СЩ), отобранных на последовательных стадиях лабораторных варок (см. таблицу), характеризовали по способности понижать поверхностное натяжение воды σ , которое измеряли методом Вильгельми в условиях, близких к статическим. Параметры адсорбционного процесса (поверхностная активность G , максимальная адсорбция Γ_m) рассчитывали по известным методикам [6], величины гидрофильно-олеофильного соотношения (ГЛС) и адсорбции на каолине – согласно [1 - 3, 6].

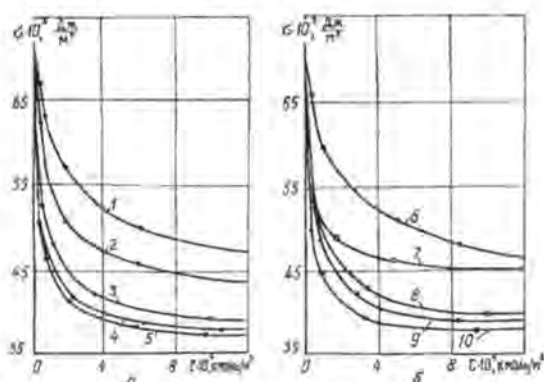
Характеристика исследуемых образцов сульфитных щелоков

Образец СЩ	Продолжительность варки*, ч	Выход древесного остатка, %	Количество удаленного лигнина, %	Среднемассовая молекулярная масса	Массовая доля, % абс. сухих веществ		
					золы	редуцирующих веществ	органически связанной серы
1	2,50	96,6	5,7	4 000	76,5	0,5	33,8
2	3,50	87,7	2,0	5 500	53,9	0,6	24,5
3	4,00	77,6	8,7	10 500	40,0	1,5	11,3
4	5,00	64,2	10,5	22 000	27,3	2,1	8,1
5	5,00	58,3	41,4	22 000	27,8	2,9	9,7
6	5,25	58,5	55,4	27 000	23,8	2,7	5,5
7	6,00	52,6	85,7	30 000	17,8	3,4	5,1
8	6,00	51,1	76,2	37 000	24,3	3,5	8,2
9	7,00	50,0	88,0	40 000	23,7	3,5	7,6
10	7,00	42,5	94,4	51 500	18,4	3,4	5,5

* Состав варочной кислоты: содержание всего SO_2 – 7 %; Na_2O – 1,1 %. Гидро модуль варки 1:5. Вместимость лабораторного автоклава 2,5 л.

Изотермы поверхностного натяжения (рис. 1) показывают, что наиболее резкое снижение σ наблюдается при малых концентрациях ЛС в растворах (до $1 \cdot 10^{-4}$ кмоль / м³, $\Delta\sigma = (12 \dots 28) \cdot 10^{-3}$ Дж / м²). Повышение концентрации до $10 \cdot 10^{-4}$ кмоль / м³ также приводит к уменьшению поверхностного натяжения. Депрессия σ на этом участке значительно меньше, чем на первом. При концентрации выше $10 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м³ снижение σ практически не наблюдается.

Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения σ ЛС от их концентрации C для серий 1 (а) и 2 (б) СЩ 1 – образец 1; 2 – 3; 3 – 5 4 – 8; 5 – 9; 6 – 2; 7 – 10 8 – 4; 9 – 7; 10 – 6



Сравнение ЛС, полученных на разных стадиях делигнификации, целесообразно проводить в условиях заполненного поверхностного слоя, т. е. при концентрации выше $10 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м². Из представленных на рис. 2, а экспериментальных зависимостей поверхностного натяжения от выхода древесного остатка и количества удаленного лигнина видно, что на начальных стадиях варки (до 10 % удаленного лигнина от лигнина в древесине) σ растворов ЛС снижается

с $46 \cdot 10^{-3}$ до $39 \cdot 10^{-3}$ Дж / м². Наибольшую способность понижать поверхностное натяжение воды имеют образцы ЛС, отобранные при варке с выходом древесного остатка 50 ... 60 % или степенью делигнификации 30 ... 70 %. Причиной этого является увеличение молекулярной массы (ММ) и снижение содержания органически связанной серы в ЛС (см. таблицу). При дальнейшей делигнификации (выход древесного остатка 40 ... 50 %, степень делигнификации более 70 %) σ повышается. По-видимому, укрупнение молекул на заключительных стадиях делигнификации приводит к изменению структуры заполненных адсорбционных слоев, что и обуславливает увеличение свободной энергии в поверхностном слое.

Поверхностная активность ЛС определяется отношением гидрофильных и гидрофобных частей их молекул [2]. Принято считать, что гидрофильные свойства молекул ЛС связаны с присутствием сильнокислых сульфогрупп, в качестве гидрофобных радикалов выступают фенилпропановые цепи [7]. Снижение выхода древесного остатка сопровождается увеличением поверхностной активности, наиболее ярко выраженным в интервале 40 ... 50 % (рис. 2, б). График изменения G в зависимости от количества K удаленного лигнина (рис. 2, б) имеет плато, соответствующее образцам с 10 ... 70 %-ми удаленного лигнина и $ММ = 20\ 000 \dots 30\ 000$. Строгая корреляция между поверхностной активностью, с одной стороны, и увеличением молекулярной массы и снижением степени сульфирования, с другой, свидетельствует о существовании взаимосвязи между G и ГЛС молекул ЛС.

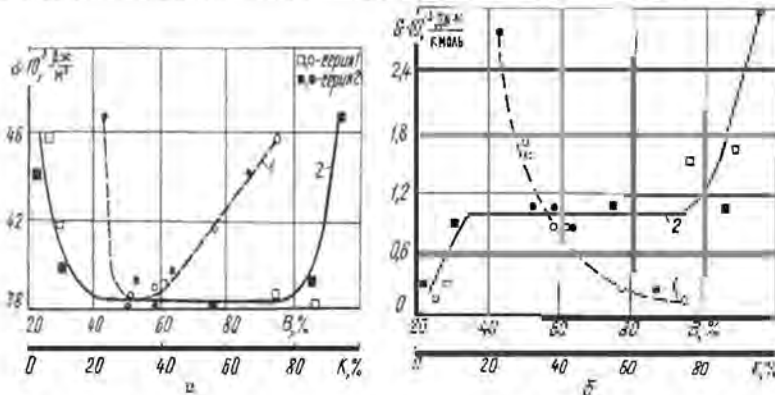


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения σ (а) и поверхностной активности G (б) ЛС от выхода V древесного остатка (1) и количества K удаленного лигнина (2)

Информация о характере заполнения адсорбционных слоев молекулами ЛС, образующихся на различных стадиях делигнификации, может быть получена путем представления экспериментальных данных в координатах изотермы мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра [6] (рис. 3). Изотермы адсорбции имеют отклонение от прямолинейности. Высокомолекулярные образцы, отобранные на заключительных стадиях варки, имеют менее выраженный перегиб по сравнению с ЛС, образующимися на начальных стадиях процесса. Несмотря на предположение о том, что структура заполнения поверхности для рассматриваемых ЛС может быть различной, изломы на

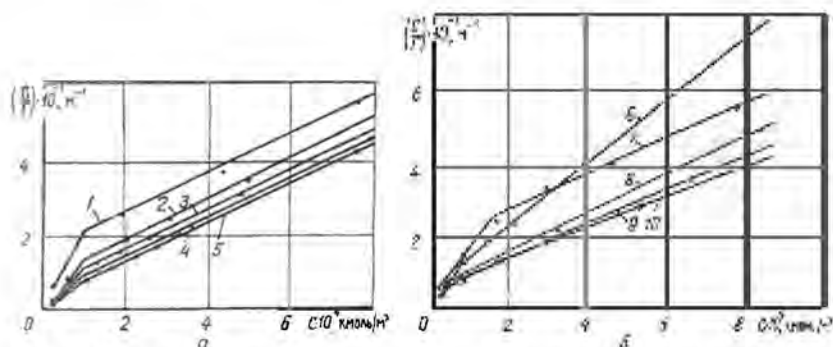


Рис. 3. Изотермы адсорбции ЛС в координатах Лэнгмюра для серий 1 (а) и 2 (б) (Номера кривых совпадают с приведенными на рис. 1; Γ – адсорбция.)

изотермах адсорбции могут служить экспериментальным подтверждением полислоного заполнения поверхности для всех исследуемых образцов. В качестве критерия оценки гидрофобных свойств ЛС использовали показатель ГЛС молекул, который определяли путем измерения количества лигносульфонатов, перешедших из водных растворов различной концентрации в углеводородную (*n*-гептан) фазу. Экспериментальные результаты (рис. 4) указывают на четкую тенденцию увеличения сродства молекул ЛС к углеводородной фазе при уменьшении выхода древесного остатка (на рассматриваемом участке). Рост гидрофобности макромолекул коррелирует с увеличением поверхностной активности образцов.

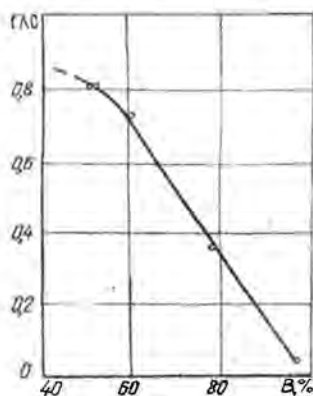


Рис. 4. Зависимость ГЛС ЛС от выхода древесного остатка

Адсорбция ЛС на поверхности раздела фаз позволяет модифицировать поверхность и регулировать свойства дисперсных систем, что находит широкое применение в промышленности. Наибольший интерес для оценки эксплуатационных свойств ЛС представляет изучение их адсорбции на твердой поверхности. Наряду с особенностями адсорбции ЛС на межфазовых границах, характерных для системы жидкость – газ, адсорбция на твердой поверхности осложняется рядом дополнительных факторов, к которым в первую очередь относится неоднородность поверхности по заряду, пористости, дисперсному составу [6].

Матрицей для изучения адсорбции исследуемых образцов на твердой поверхности был выбран предварительно высушенный до постоянной массы и расфракционированный каолин марки КН-80 (ГОСТ 19385 – 74), широко применяемый в качестве наполнителя в целлюлозно-бумажном производстве.

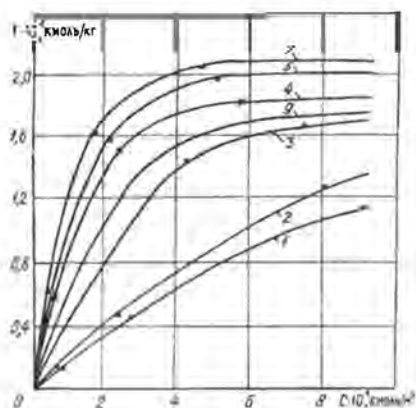


Рис. 5. Изотермы адсорбции ЛС на каолине (Номера кривых совпадают с приведенными на рис. 1.)

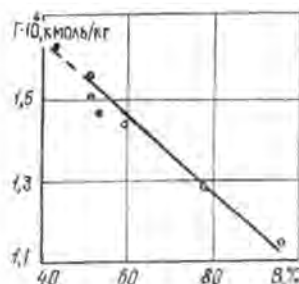


Рис. 6. Зависимость сорбционной способности ЛС на каолине от выхода древесного остатка

Изотермы адсорбции ЛС на поверхности каолина, приведенные на рис. 5, указывают на изменение величины адсорбции для образцов, отобранных на последовательных стадиях сульфитной варки. Сорбционная способность ЛС практически линейно убывает при росте выхода древесного остатка (рис. 6).

Различная способность ЛС сорбироваться на поверхности каолина сказывается и на их диспергирующей способности, которую рассматривают как критерий, связывающий механизм действия анализируемых образцов, используемых в качестве поверхностно-активных веществ, с их потребительскими свойствами. С этой целью определена динамическая вязкость 40 %-й каолиновой суспензии до и после добавления образцов 1, 3, 5, 8 и 9 (соответственно η_k и $\eta_{k+сщ}$) в количестве от 0,1 до 2,0 % по отношению к абсолютно сухому каолину. Зависимость $\eta_k / \eta_{k+сщ} = f(C)$ (рис. 7) показывает, что при добавке СЩ вязкость суспензии снижается во всех случаях, за исключением образца 1, когда она резко возрастает. По-видимому, низкая величина адсорбции и структура молекул ЛС образца 1 в поверхностном слое являются причинами преимущественного взаимодействия адсорбционных слоев соседних частиц между собой. Это приводит к агрегации частиц твердой фазы в суспензии и, следовательно, повышению вязкости системы. Наибольший диспергирующий эффект в системе каолин – вода проявляет образец 9 (кривая 5), что подтверждается и зависимостью $\eta_k / \eta_{k+сщ} = f(B)$ (рис. 8), имеющей экстремум при выходе 55...60 %. Максимальные значения диспергирования исследуемой системы наблюдаются у анализируемых сульфитных щелоков с $ММ = 20\ 000...30\ 000$, что хорошо согласуется с литературными данными [1,7].

Рис. 7. Зависимость диспергирующей способности ЛС в системе каолин – вода от добавки СЩ (Номера кривых совпадают с приведенными на рис. 1; P – процент СЩ от абс. сухого каолина.)

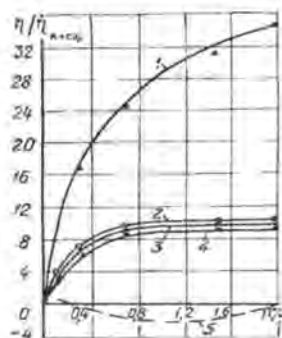
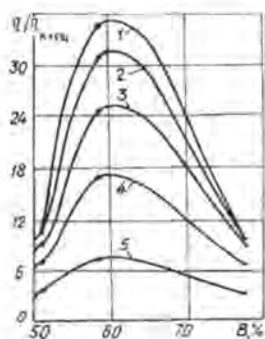


Рис. 8. Зависимость диспергирующей способности ЛС в системе каолин – вода от выхода древесного остатка при различных концентрациях СЩ: 1 – 2,0 %; 2 – 1,5; 3 – 0,7; 4 – 0,3; 5 – 0,1 % (Номера кривых совпадают с приведенными на рис. 1.)



Таким образом изменение структуры молекул ЛС в процессе делигнификации сопровождается увеличением гидрофильно-олеофильного соотношения молекул, поверхностной активности, способности сорбироваться на твердой фазе (каолине) и диспергировать высококонцентрированную каолиновую суспензию. Наибольшей эффективностью в качестве поверхностно-активных добавок обладают ЛС от кислых сульфитных варок с выходом древесного остатка 50 ... 60 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Афанасьев Н.И. Поверхностно-активные свойства фракционированных и модифицированных лигносульфонатов: Дисс ... канд. хим. наук. - Рига, 1988. - 157 с. [2]. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. - 227 с. [3]. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. - М.: Высш. шк., 1989. - 238 с. [4]. Непенин Н.Н. Производство сульфитной целлюлозы. Т.1. - М.: Лесн. пром-сть, 1976. - 624 с. [5]. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. - М.: Лесн. пром-сть, 1983. - 200 с. [6]. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - Л.: Химия, 1984. - 368 с. [7]. Goring D.A.I. The physical chemistry of lignin //Pure and Appl.Chem. - 1962. - Vol.5, N2. - P. 233 - 254.

Поступила 14 марта 1995 г.