

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПРОВАРА (ЖЕСТКОСТИ) СУЛЬФИТНОЙ НЕБЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ЕЕ ОБМЕННО-АДСОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В. И. ЮРЬЕВ

Доцент, кандидат технических наук

С. С. ПОЗИН

Доцент, кандидат технических наук

Г. М. СКУРИХИНА

Ассистент

(Ленинградская лесотехническая академия)

В жестких сортах небеленой сульфитной целлюлозы остаточный лигнин находится частично в сульфонированном состоянии и образует так называемую твердую лигносульфовую кислоту. Присутствие лигносульфового комплекса влияет на электрокинетические и обменно-адсорбционные свойства небеленой сульфитной целлюлозы. Обменно-адсорбционные свойства твердой лигносульфоновой кислоты были установлены К. Кульгреном [6] и К. Ду Ритцем [7], [8]. Сведений же о влиянии степени провара (жесткости) сульфитной небеленой целлюлозы на ее электрокинетические свойства в литературе не имеется. В связи с этим представляло значительный интерес исследовать влияние жесткости целлюлозы на величину электрокинетического потенциала и поверхностную проводимость, а также сопоставить эти свойства с соответствующей обменно-адсорбционной активностью.

Для выяснения влияния степени провара (жесткости) целлюлозы на ее адсорбционные и электрокинетические свойства были подвергнуты исследованию два сорта технической небеленой сульфитной целлюлозы. Образец № 1 был получен с Выборгского комбината и представлял собой нормально жесткую целлюлозу, а образец № 2 — с Приозерского целлюлозного завода и являлся мягкой целлюлозой [1, а]. Образцы предварительно обеззоливались двукратной обработкой 0,1 н. HCl, тщательно промывались дистиллированной водой и затем подвергались химическому анализу.

Таблица 1

№ образца	Степень провара	Лигнин	Сера	СООП — группы	Пентозаны	Смола	Зола
1	117	4,30	0,220	0,19	3,41	1,15	0,047
2	55	1,42	0,078	0,16	3,55	1,10	0,056

Химическая характеристика этих образцов приведена в табл. 1 (результаты анализа отнесены к 100 г абс. сух. целлюлозы). Степень провара (жесткость) определялась стандартным перманганатным методом (по Бьеркману); лигнин — по Швальбе — Беккеру, сера — путем мокрого сжигания с крепкой азотной кислотой (катализатор — нитрат магния) по Клингштедту [4]; количество СООН-групп — методом декарбоксилирования с 12% HCl; пентозаны — при помощи бромид-броматного метода; смолистые вещества — путем эфирной экстракции. Определение золы производилось сжиганием целлюлозы с добавлением нескольких капель крепкой азотной кислоты. Для изучения электрокинетического потенциала указанных образцов целлюлозы использовался метод потенциала протекания, а для определения поверхностной проводимости применялась обычная кондуктометрическая установка. Методика и применяемая аппаратура подробно описаны в одной из наших предыдущих работ [2]. Определение электрокинетического потенциала производилось с учетом поверхностной проводимости и вычисление велось по следующей формуле:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta K_0 E}{DP} = 1,05,10^5 \frac{K_0 E}{P}, \quad (1)$$

где ζ -потенциал и потенциал протекания E выражены в милливольтгах, общая проводимость целлюлозной диафрагмы K_0 в ом^{-1} , см^{-1} , давление P в см рт. ст.

Для нахождения числового множителя в случае воды и водяных растворов принималось значение вязкости $\eta = 0,01$ пауза и диэлектрической проницаемости $D = 81$.

Поверхностная проводимость K_s определялась как разность проводимостей целлюлозной диафрагмы в целом — K_0 и фильтрата — K_v , то есть

$$K_s = K_0 - K_v \quad (2)$$

Влияние жесткости сульфитной целлюлозы на обменно-адсорбционные свойства изучалось путем определения поглощения иона кальция из 0,1 н. раствора в зависимости от pH равновесного раствора методом вытеснения [3]. В табл. 2 представлены результаты определения потенциала протекания $\left(\frac{E}{P}\right)$, общей (K_0) и поверхностной (K_s) проводимостей целлюлозной диафрагмы, проводимости фильтрата (K_v), а также величины ζ -потенциала, вычисленные по формуле (1) по отношению к дистиллированной воде.

Таблица 2

№ опыта	№ образца	$\frac{E}{P}$	Проводимость			ζ - потенциал
			$K_0 \cdot 10^6$	$K_v \cdot 10^6$	$K_s \cdot 10^6$	
1	1	0,41	93,3	4,0	89,3	-4,2
2	1	0,46	87,7	3,4	84,3	-4,5
3	1 а	0,98	60,6	2,1	58,5	-6,3
4	2	1,08	57,3	2,1	55,2	-6,6

Так как поверхностная проводимость зависит от размеров пор диафрагмы, то кондуктометрическое сравнение диафрагм из различных материалов необходимо делать только при одинаковой плотности их. В табл. 2

представлены данные определения электрокинетических свойств сульфитной небеленой целлюлозы в зависимости от степени провара (жесткости) по отношению к дистиллированной воде, полученные на диафрагмах одинаковой плотности ($d = 0,335 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$).

В табл. 3 приведены аналогичные данные по отношению к 0,0001 н. раствору хлористого калия.

Таблица 3:

№ опыта	№ образца	$\frac{E}{P}$	Проводимость			ζ-потенциал
			$K_0 \cdot 10^6$	$K_v \cdot 10^6$	$K_s \cdot 10^6$	
1	1	0,35	172,2	29,0	143,2	-6,4
2	1	0,38	160,9	28,7	132,2	-6,5
3	1 а	0,66	116,2	15,4	100,8	-8,4
4	2	0,83	96,9	16,1	80,8	-8,5

В табл. 2 и 3 в качестве иллюстраций приведены данные параллельных опытов для двух целлюлозных диафрагм, полученных из образца № 1 (см. опыты 1 и 2).

Как показывают данные табл. 2 и 3, с увеличением степени провара (жесткости) сульфитной целлюлозы отрицательная величина электрокинетического потенциала возрастает (см. опыты 1, 2 и 4). Это находится в соответствии с нашими предыдущими исследованиями ζ-потенциала для различных сортов целлюлозных материалов [2], в результате которых было установлено, что беленые сорта сульфитной целлюлозы всегда имеют более отрицательный ζ-потенциал, чем небеленые, то есть удаление лигнина сопровождается увеличением свободного заряда на целлюлозных волокнах.

Поверхностная проводимость (K_s) весьма сильно зависит от степени провара целлюлозы. Чем выше жесткость целлюлозы, тем больше величина поверхностной проводимости. Это, по-видимому, находится в связи с относительно более высоким содержанием твердой лигносульфоновой кислоты, обладающей сильно кислотным характером в менее проваренных целлюлозах.

Таблица 4

pH	Адсорбировано Ca^{++} в м-эка на 100 г абс. сух. целлюлозы		
	образец 1	образец 1а	образец 2
1,13	5,7	—	2,8
1,16	—	5,4	—
1,45	7,8	—	3,5
2,12	8,3	6,1	3,6
2,85	—	—	3,9
2,87	8,6	—	—
3,27	—	6,2	—
3,54	—	—	4,1
3,67	8,8	—	—
4,08	9,3	—	4,7
4,72	—	7,3	—
4,80	10,1	—	5,1
5,54	10,3	—	5,2
5,75	—	7,6	—

Как показывает табл. 4, обменно-адсорбционная активность по отношению к катионам металла в сильной степени зависит от жесткости целлюлозы. Если допустить, что вся сера входит в состав лигносульфонового комплекса* и принять кислотный миллиэквивалент серы в этом комплексе за 0,032, а миллиэквивалент карбоксильных групп за 0,45, то можно вычислить по данным химического анализа (см. табл. 1) ожидаемую обменно-адсорбционную активность как сумму кислотных миллиэквивалентов лигносульфонового комплекса и карбоксильных групп. В табл. 5 даны соответствующие вычисленные значения, сопоставленные с опытными величинами адсорбционной способности при $pH = 5,54$.

Таблица 5

Жесткость по Бьеркману	Количество кислотных миллиэквивалентов лигносульфонового комплекса на 100 г абс. сух. целлюлозы	Количество миллиэквивалентов $COOH$ — групп на 100 г абс. сух. целлюлозы	Адсорбционная способность в м-эков. на 100 г абс. сух. целлюлозы	
			$\Gamma_{\text{выч}}$	$\Gamma_{\text{оп}}$ при $pH = 5,54$
117	6,9	4,2	11,1	10,3
55	2,4	3,6	6,0	5,2

Из табл. 5 вытекает, что обменно-адсорбционная способность небеленой сульфитной целлюлозы по отношению к катионам металла в кислых растворах в основном определяется остаточным содержанием лигносульфонового комплекса и карбоксильными группами. Чем менее проварена целлюлоза, то есть чем больше ее жесткость, тем большая доля в обменно-адсорбционной активности падает на лигносульфовый комплекс. Для того, чтобы окончательно показать, что в обменно-адсорбционной активности жесткой сульфитной целлюлозы играет большую роль количественное содержание твердой лигносульфоновой кислоты, были поставлены опыты по частичному удалению ее из образца № 1. Как показал Кульгрэн [5], если твердая лигносульфовая кислота находится в свободном состоянии, то есть путем катионного обмена ионы металла (например, Ca^{++}) заменены на ионы водорода, то она становится способной растворяться в воде. Это растворение, согласно Кульгрэну, может происходить как в горячей, так и в холодной воде, но в последнем случае процесс растворения протекает очень медленно. При проведении опыта обеззоленный образец № 1 настаивался в течение 20 часов в горячей дистиллированной воде ($t = 80^\circ C$) и 90 часов в холодной воде ($t = 20^\circ C$) при трехкратной смене дистиллированной воды. Целлюлозная масса затем отсасывалась на воронке Бюхнера, промывалась свежей порцией дистиллированной воды и доводилась до воздушно сухого состояния. В полученном препарате определялось количество серы и лигнина. Содержание серы при вышеуказанной обработке снизилось с 0,22 до 0,14 г на 100 г абс. сух. целлюлозы, а количество лигнина уменьшилось с 4,30 до 3,62.

Для этого препарата, обозначаемого как образец № 1а, были определены электрокинетические и обменно-адсорбционные свойства. Полученные результаты представлены в табл. 2, 3, 4 и на рис. 1, из которых ясно видно, что с уменьшением количества твердой лигносульфоновой кислоты

* В целлюлозе слабосвязанная сера составляет по отношению к прочносвязанной сравнительно небольшую величину и ею при ориентировочных подсчетах можно пренебречь [16].

ζ -потенциал увеличивается, а поверхностная проводимость и обменно-адсорбционная способность уменьшается. Таким образом, существует непосредственная связь между содержанием твердой лигносульфоновой кислоты в небеленой сульфитной целлюлозе и ее обменно-адсорбционными и электрокинетическими свойствами. Из всего вышесказанного вытекает, что обменно-адсорбционная активность небеленой сульфитной целлюлозы в кислых растворах определяется как количеством твердой лигносульфоновой кислоты, так и количеством карбоксильных групп.

Этот вывод можно распространить (как показано в нашей лаборатории) и на другие волокнистые целлюлозные материалы. В белых сортах хлопковой и древесной целлюлозы, а также в оксигелюлозах (например, в моно- и дикарбоксилцеллюлозах) обменно-адсорбционная активность зависит, главным образом, от содержания карбоксильных групп.

При более высоких рН обменно-адсорбционная активность может обуславливаться фенольными гидроксильными группами лигнина и, наконец, гидроксильными, входящими в основное звено целлюлозной макромолекулы.

Выводы

1. Степень провара (жесткость) сульфитной небеленой целлюлозы значительно влияет на ее обменно-адсорбционные и электрокинетические свойства. С увеличением жесткости (количества твердой лигносульфоновой кислоты) возрастают количество адсорбируемых катионов металла и поверхностная проводимость целлюлозных волокон, а отрицательное значение ζ -потенциала уменьшается.

2. В кислой области растворов обменно-адсорбционная активность волокнистых целлюлозных материалов определяется, с одной стороны, содержанием остаточного лигносульфонового комплекса (древесные небеленные сорта сульфитной целлюлозы), а с другой — количеством карбоксильных групп.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Н. Н. Непенин. Технология целлюлозы, т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. Гослесбумиздат, 1956; а) стр. 8, табл. 1; б) стр. 301, табл. 26
 [2]. В. И. Юрьев, С. С. Позин. ЦНИИБ, «Материалы центрального научно-исследовательского института целлюлозной и бумажной промышленности», вып. 38, 1950, стр. 58. [3]. В. И. Юрьев, С. С. Позин и Г. М. Скурхина. Центральный научно-исследовательский институт бумажной промышленности, «Материалы института», вып. 37, 1948, стр. 83. F. W. Klingstedt, Z. anal. chem., 1938, 101. [5]. C. Kullgren. Pap. Fabr. № 1, 1934, 2. Sv. Pap. Tidn., 55, 1, 1952, 1. [6]. C. Kullgren. Sv. Kem. Tidskr. 42, 1930, 179. [7]. C. Du Rietz, Zellstoff u Papier № 12, 1933, № 1, 1934. [8]. C. Du Rietz, Uber das Jonenbindungsvermögen Fester Stoffe. Stockholm, 1938.

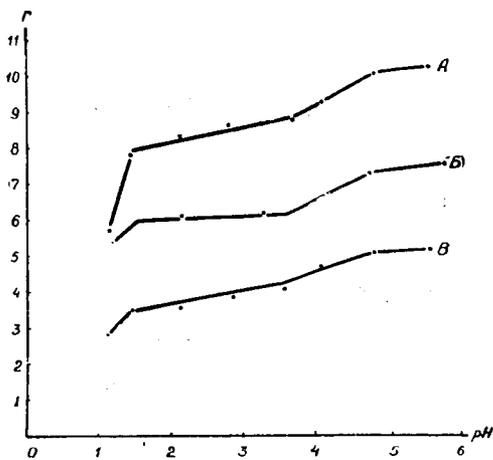


Рис. 1. А — образец № 1; Б — образец № 1а; В — образец № 3.