

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 547.992.3 : 630\*813

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ  
ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЕЙ

А. А. РЯЗАНЦЕВ, А. М. ПОГАЛЕЕВА, О. Д. НАЙДАНОВ

Институт естественных наук БНЦ СО АН СССР  
Хабаровский политехнический институт

В настоящее время, когда особое внимание уделяется экологическим проблемам, важно решить задачу эффективного удаления лигносульфонатов (ЛС) из сточных вод целлюлозно-бумажного производства, так как они практически не разлагаются биологическим путем в естественных условиях и экологически опасны для окружающей среды. Частично проблема решается коагуляцией ЛС солями поливалентных металлов [3], но в этом случае исключается использование воды в системах замкнутого водооборота, так как в ней накапливаются соли.

Перспективным методом очистки сточных вод от ЛС может стать ультрафильтрация (УФ) [11], которая позволяет осуществлять не только концентрирование, но и фракционирование ЛС, что расширяет возможности применения последних в различных технологических процессах.

Представляет интерес также изучить комплексообразование ЛС с ионами тяжелых металлов, содержащихся в сточных водах промышленных предприятий.

В данной работе изучено фракционирование сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) на аммониевом основании Амурского ЦКК на ацетатцеллюлозных мембранах типа УАМ, а также исследованы закономерности концентрирования и взаимодействия ЛС с ионами меди.

Опыты по УФ-фракционированию проводили в стандартной ячейке ФМО2-200 объемом 200 см<sup>3</sup> и площадью мембраны 26,4 см<sup>2</sup> при интенсивном перемешивании раствора над мембраной (центробежный критерий Рейнольдса составлял ~ 10 000). Размер пор мембран, согласно паспортным данным, составлял 10...50 нм, рабочее давление — 0,5 МПа. Концентрация ЛС, определенная по сухому остатку, в исходной СДБ составляла 60...80 г/дм<sup>3</sup>, в фильтрате — 20...40 г/дм<sup>3</sup>. Молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение (ММР) экспериментально определяли хроматографированием на гелях марки «Sephadex» G-75 и G-150 (1:1) с последующей обработкой результатов на ЭВМ ЕС-1033. В качестве элюента применяли хлоридно-фосфатный буфер (1 М NaCl, 0,055 М NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,018 М NaOH), имеющий рН 6,2. Детектирование элюента проводили на спектрофотометре СФ-26 при  $\lambda = 280$  нм.

Для преобразования гель-хроматограмм в кривые ММР использовали зависимость между объемом элюирования (коэффициентом распределения) и молекулярной массой вида  $K^{1/3} = a - bM^{1/2}$  [6, 9]. Данная функциональная зависимость наилучшим образом описывает связь между  $K$  и  $M$  при хроматографировании растворов ЛС в хлоридно-фосфатном буфере на сефадексах G-75 и G-150. Коэффициенты уравнения получены калибровкой хроматографической колонки с помощью эталонных образцов фракций лигнина ПП-66 и декстранов 60-90Т. Пределы фракционирования устанавливали по декстрану-голубому и ванилину. Качественные и количественные изменения химической структуры фракционированных ЛС изучены методом ИК-спектроскопии на приборе марки «Srecord IR-75». Относительное содержание функциональных групп в ЛС найдено по относительной оптической плотности (ООП) анализируемой полосы (внутренний стандарт 1 520 см<sup>-1</sup>) [8].

Растворы ЛС представляют собой сложную и неустойчивую лиофильную систему [7], в которой молекулы связаны, по-видимому, ассо-

диативными силами в агрегаты. В некоторых случаях (при нагревании) ЛС ассоциируются в комплексы, состоящие из настолько большого числа молекул, что этот процесс часто называют полимеризацией [4]. Нет еще единого мнения о форме существования частиц ЛС. Вероятно, частицы с молекулярной массой до 5 000 представляют собой линейные или близкие к ним нитевидные молекулы, а высокомолекулярные — разветвленные цепи.

Таблица 1

Результаты фракционирования СДБ

Условия	$M_z$	$M_w$	$M_n$	СПД <sub>1</sub>	СПД <sub>2</sub>
СДБ	33 500	14 700	6 820	2,15	2,28
УАМ-100	3 650	3 620	3 587	1,01	1,01
» -150	4 170	3 480	2 420	1,44	1,20
» -200	5 190	4 700	2 903	1,62	1,10
» -500	6 000	2 640	596	4,43	2,27
» -500*	11 590	7 420	3 655	3,16	1,56
Нефракционированный остаток	10 550	5 600	2 915	1,92	1,88

Примечание.  $M_z$ ,  $M_w$ ,  $M_n$  — среднее, среднемассовое и среднечисловое значения молекулярных масс ЛС.  $СПД_1 = M_z/M_n$ ,  $СПД_2 = M_z/M_w$  — степень полидисперсности ЛС.

Таблица 2

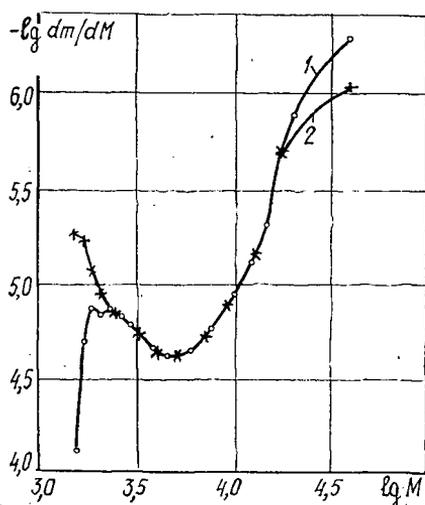
ММР в фракциях СДБ

Условия	Массовое содержание ЛС, %, с различными молекулярными массами					
	до 1 000	1 000— —3 000	3 000— —5 000	5 000— —10 000	10 000— —50 000	Свыше 50 000
СДБ	2,5	22	23	23,5	27	2
УАМ-100	—	8	92	—	—	—
» -150	4	67	26	3	—	—
» -200	—	70	19	10	1	—
» -500	60	24	8	6	2	—
» -500*	—	51	8	32	9	—
Нефракционированный остаток	5	65	15	12	3	—

В табл. 1 и 2 представлены результаты расчета средних молекулярных масс и ММР лигносульфонатов в различных фракциях СДБ до и после ультрафильтрации. Звездочкой обозначена фракция УАМ-500 через 6 мес хранения в закрытом сосуде при комнатной температуре.

Происходит существенное изменение в ММР по сравнению с СДБ. Доля высокомолекулярных ЛС (свыше 5 000) снижается с 52 до 15 % в нефракционированном остатке, а доля ЛС с молекулярной массой 1 000—5 000 возрастает до 80 % и более. В фильтрате фракции УАМ-500 появляются низкомолекулярные фрагменты с молекулярной массой меньше 1 000.

Полученные результаты позволяют предположить, что при продавливании СДБ через пористые ацетатцеллюлозные мембраны происходит разрушение ассоциатов ЛС. При этом мембраны УАМ-100, -150, -200 селективно пропускают фрагменты ЛС с молекулярной массой 1 000—5 000. Отсутствие в фильтрате этих мембран низкомолекулярных фрагментов ЛС можно объяснить формированием на поверхности



Дифференциальные кривые ММР ЛС фракции УАМ-500: 1 — УАМ-500; 2 — УАМ-500 + Cu

но слабы и легко разрушаются при ультрафильтрации ЛС через ацетатцеллюлозные мембраны. Понятно, почему в процессе УФ-выделения высокомолекулярных фракций ЛС, используемых в процессах обогащения руд [5], образуется фильтрат, содержащий 25...30 % ЛС от общего их содержания в щелоче в виде низкомолекулярных фрагментов. Возникает проблема выделения этих ЛС из сточных вод.

Анализ данных по УФ СДБ показывает, что перспективным может оказаться фильтрация с использованием динамических мембран, образованных самими ЛС в процессе очистки сточных вод. ИК-спектры фракционированных ЛС в области низких частот имеют максимумы полос поглощения важнейших структурных фрагментов лигнина [2, 10].

Таблица 3

ООП полос поглощения в ИК-спектрах функциональных групп и фрагментов молекул ЛС

Условия	ООП функциональных групп ЛС					
			ОН <sub>3</sub>	ОН <sub>ар</sub>	ОН <sub>ал</sub>	R-O-SO <sub>2</sub> -R
СДБ	1,15	1	1,19	1,85	2,15	1,86
УАМ-500	1,06	1	1,31	1,90	1,94	1,68
Нефракционированный остаток	1,40	1	1,34	2,60	2,46	2,03
УАМ-500 + Cu	2,47	1	1,34	2,60	2,47	2,33

Анализ ООП полос поглощения (табл. 3) и сопоставление результатов с данными ММР показывает, что ЛС фракции УАМ-500, где наибольшая степень полидисперсности и наименьшие средние молекулярные массы, содержат меньше алифатических гидроксидов и группировок R-O-SO<sub>2</sub>-R (1 125 см<sup>-1</sup>), чем исходная СДБ и ЛС нефракционированного остатка.

Увеличение количества всех функциональных групп, приходящихся на одну фенилпропановую единицу, свидетельствует о том, что возрастание молекулярных масс не сопровождается процессом поликон-

фильтра гелевого слоя (динамических мембран) [1], заряд которого способствует задержке ЛС с молекулярной массой меньше 1000. При УФ СДБ через УАМ-500 определяющим является не только заряд гелевого слоя, но и размер пор мембраны, что приводит к увеличению степени полидисперсности ЛС в фильтрате. Экспериментальное определение молекулярных масс и ММР в фильтрате фракции УАМ-500, проведенное через 6 мес, показывает, что при комнатной температуре вновь происходит ассоциация ЛС с образованием агрегатов, имеющих молекулярную массу до 50 000 (табл. 1, 2). По-видимому, нитевидные фрагменты ЛС образуют агрегаты с помощью молекул воды. Возникающие связи достаточно

денсации или полимеризации, а есть результат образования агрегатов частиц. Заметное уменьшение количества группировок  $R-O-SO_2-R$  в фильтрате фракции УАМ-500 обусловлено образованием большого числа низкомолекулярных фрагментов с молекулярной массой меньше 1000. Этот вывод подтверждается проведением реакции взаимодействия ЛС фракции УАМ-500 с ионами меди. Комплексообразование с ионами меди приводит к сшиванию низкомолекулярных фрагментов ЛС через сульфогруппы в более крупные коллоидные агрегаты (см. рис., табл. 3). Резкое увеличение интенсивности полосы при  $1620\text{ см}^{-1}$  указывает на то, что образование комплексов меди с ЛС одновременно сопровождается внедрением молекул воды в состав внутренней структуры коллоидных частиц ЛС.

Таким образом, присутствие ионов меди в растворе, содержащем ЛС, способствует укрупнению частиц полиэлектролита и может повысить эффективность УФ-очистки воды от ЛС. С другой стороны, введение ЛС в сточные воды, содержащие медь, будет способствовать более эффективной задержке ионов металла ацетатцеллюлозными мембранами.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация.— М.: Химия, 1978.— 352 с. [2]. Исследование лигносульфоновых кислот, выделенных из щелоков лабораторных и заводских варок / Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева, Л. А. Гринева, Д. Ю. Балцере // Химия древесины.— 1972.— № 11.— С. 77—85. [3]. Максимова В. Р., Вольф И. В., Яковлева О. И. Борьба с загрязнением окружающей среды в целлюлозно-бумажной промышленности.— М.: Знание, 1976.— 60 с. [4]. Попова В. Л. Исследование влияния производственных факторов переработки сульфитных щелоков на свойства технических лигносульфонатов и совершенствование их технологии: Автореф. дис... канд. хим. наук.— Л., 1981.— 19 с. [5]. Разделение водных растворов лигносульфоновых кислот ультрафильтрацией / А. Т. Пилпенко, Е. А. Цапюк, М. И. Медведев и др. // Химия и технология воды.— 1983.— 6, № 2.— С. 155—158. [6]. Рафиков С. Р., Павлова С. Н., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.— С. 6—8. [7]. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков.— М.: Лесн. пром-сть, 1982.— 250 с. [8]. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия.— М.: Мир, 1982.— 328 с. [9]. Химия и использование лигнина / Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов, Н. Д. Бабикина и др.— Рига: Зинатне, 1974.— С. 107—112. [10]. Хомик Л. И., Рязанцев А. А., Погалева А. М. Модификация технических лигносульфонатов, используемых в качестве связующих // Лесн. журн.— 1987.— № 2.— С. 72—75.— (Изв. высш. учеб. заведений). [11]. O l s e n O. // Desalination — 1980.— V. 35, 1—3.— P. 291—302.

Поступила 27 июля 1988 г.

УДК 630\*813.4

### ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЛКИЛГИДРИДСИЛОКСАНОВ

В. И. СИДОРОВ, Е. Н. ПОКРОВСКАЯ, Н. В. ВЕЛИКАНОВА

Московский инженерно-строительный институт

Гигроскопичность древесины обусловлена высокой способностью к сорбции воды, что приводит к набуханию и развитию необратимых деформаций в конструкциях из древесины. При эксплуатации изделий и конструкций из древесины в условиях переменной влажности уменьшается их долговечность. Вопросы стабильного и долгосрочного уменьшения водопоглощения актуальны и на данный момент не решены.

Химическая модификация древесины должна обеспечить длительный эффект понижения гигроскопичности за счет блокирования гидро-