

(за счет усвоения дрожжами\*) и смешения оборотной жидкости с гидролизат-массой в процессе последующей нейтрализации и фильтрации (коагуляция и/или сорбция на негидролизуемом остатке). Поэтому такой уровень концентрации органических веществ в оборотной жидкости особых опасений вызывать не должен. Важно отметить, что у предлагаемой схемы имеется значительный резерв в части уменьшения содержания органических веществ в оборотной жидкости. Этот резерв обусловлен тем, что жидкостный гидромодуль процесса имеет численно малую величину. Следовательно, если отбирать из процесса даже небольшую часть потока и, подвергая ее локальной очистке, возвращать обратно, то эффект снижения концентрации оборотной жидкости может быть большим. Расчет показывает, что, если отбирать из системы 1 т/ч оборотной жидкости на каждую тонну перерабатываемого сырья в час, подвергать ее 100 %-й очистке и вновь возвращать в систему, то концентрация растворенных веществ в общем потоке оборотной жидкости снижается в 2,5 раза. Исходя из этого, можно полагать, что в данной технологии вполне оправданно применение таких методов для локальной очистки малых потоков оборотной жидкости, которые для современной гидролизной промышленности неприемлемы по затратам (сорбционная очистка, мембранная технология и др.).

В заключение еще раз обращаем внимание на то, что система оборотной жидкости в предлагаемой технологии является не замкнутой, а постоянно обновляемой. Если допустим, принять, что на каждую тонну перерабатываемого сырья в час в системе содержится 50 т оборотной жидкости, то полная смена ее будет происходить за  $50 : 2,5 = 20$  ч.

На этом примере видно, что предлагаемая концепция организации гидролизных производств позволяет ликвидировать сброс ПДБ и шламов.

Поступила 30 января 1995 г.

УДК 547.992.3 : 532.133

Н. И. АФАНАСЬЕВ, Л. Н. ПАРФЕНОВА

Институт экологических проблем Севера УрО РАН

## ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Выявлена возможность определения характеристической вязкости и параметров полиэлектролитного набухания лигносульфонатов натрия с использованием уравнения линейной регрессии, описывающего концентрационные зависимости относительной вязкости.

The possibility of determining the characteristic viscosity and parameters of polyelectrolytic swelling of sodium lignosulphonates by using linear regression equations giving concentration functions of relative viscosity has been revealed.

Характеристическая вязкость, наряду с константами диффузии и седиментации, относится к гидродинамическим свойствам разбавленных растворов полимеров и является характеристикой, которую легко определить. Однако при интерпретации вискозиметрических данных могут возникнуть осложнения. Известно, что исследования вязкости позволили установить полиэлектролитную природу лигносульфонатов (ЛС) [6—8], предложить модель микрогеля как конформационной

\* Гидролизат «мягкого» гемицеллюлозного гидролиза в отличие от обычных гидролизатов в качестве примесей содержит преобладающее количество не лигносульфонатных и фурановых веществ, а уксусную и уроновые кислоты.

структуры молекул ЛС в растворе [2, 8]. В то же время, возможности вискозиметрического метода анализа ЛС не исчерпаны ни в экспериментальном, ни в аналитическом аспектах. В литературе традиционно рассматривают концентрационные зависимости приведенной вязкости, тогда как аналогичные зависимости относительной вязкости, по нашему мнению, могут быть использованы для получения данных о топологической структуре молекул ЛС в растворе.

Цель данной работы — оценить возможность определения характеристической вязкости водных растворов ЛС с использованием концентрационных зависимостей относительной вязкости.

Вискозиметрические измерения выделенных образцов ЛС Архангельского ЦБК и Слоцкого ЦБЗ проводили на вискозиметре Оствальда при температуре 298,15 К в воде и водно-солевых растворах (концентрация 1 моль NaCl/л). Относительную вязкость растворов ЛС различной концентрации рассчитывали по уравнению

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho\tau(1 - B/A\tau^2)}{\rho_0\tau_0(1 - B/A\tau_0^2)}, \quad (1)$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотность раствора и растворителя;

$\tau$  и  $\tau_0$  — продолжительность истечения раствора и растворителя;

$A, B$  — константы вискозиметра.

Поскольку продолжительность истечения чистого растворителя превышает 100 с, то поправка на кинетическую энергию  $B/A\tau^2$  по сравнению с единицей пренебрежимо мала [4]. Тогда

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\rho\tau}{\rho_0\tau_0}. \quad (2)$$

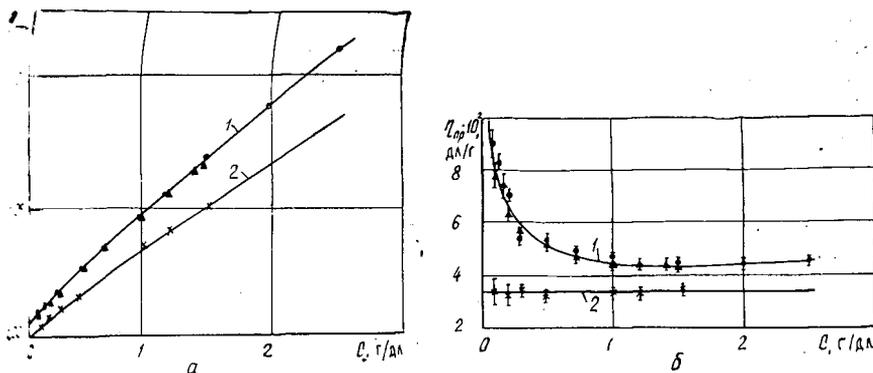
Приведенная вязкость

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{C}, \quad (3)$$

где  $C$  — концентрация ЛС в растворе, г/дл.

Плотность растворов определяли пикнометрическим методом. Концентрационные зависимости относительной и приведенной вязкости растворов ЛС представлены на рисунке.

Авторы большинства опубликованных работ по вязкости разбавленных растворов ЛС приводят концентрационные зависимости приведенной вязкости, на которых обнаружен экстремальный рост функции



Концентрационные зависимости относительной (а) и приведенной (б) вязкости растворов ЛС в различных растворителях: 1 — вода (● — ЛС Архангельского ЦБК; ▲ — ЛС Слоцкого ЦБЗ); 2 — 1 М NaCl (ЛС Слоцкого ЦБЗ)

$\eta_{\text{пр}} = f(C)$  в области малых значений концентраций вследствие полиэлектролитного набухания молекул. Такой вид зависимости  $\eta_{\text{пр}} = f(C)$  затрудняет определение характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов ЛС за счет экстраполяции на ось ординат. Для устранения данной неопределенности предложено измерения вязкости проводить в присутствии низкомолекулярных электролитов или регулировать ионную силу раствора иононным разбавлением [1, 3, 5, 8]. Как известно, добавление низкомолекулярных электролитов приводит к изменению качества растворителя и, следовательно, характеристической вязкости. Замена анализируемой пары ЛС—вода на ЛС—раствор низкомолекулярного электролита возможна при сравнительной характеристике образцов. В том случае, когда необходимо оценить гидродинамические свойства ЛС в чистом растворителе—воде, что часто встречается в практической деятельности, добавка электролитов не оправдана.

Для оценки возможности определения характеристической вязкости ЛС в воде воспользуемся известным выражением [5]

$$\eta = \eta_0 (1 + C [\eta] + K_1 C^2 [\eta]^2 + K_2 C^3 [\eta]^3), \quad (4)$$

которое может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} = 1 + C [\eta] + K_1 C^2 [\eta]^2 + K_2 C^3 [\eta]^3, \quad (5)$$

где  $K_1$ ,  $K_2$  — эмпирические коэффициенты, которые учитывают межмолекулярное гидродинамическое взаимодействие между молекулами, изменение их формы и размеров с ростом концентрации, а также возможные изменения природы молекулярного движения цепных молекул, агрегатированные и др.

Согласно (5), характеристическая вязкость раствора полимера может быть определена из концентрационной зависимости относительной вязкости в случае ее линейности в области разбавленных растворов:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + C [\eta]. \quad (6)$$

Экспериментально найденные зависимости относительной вязкости ЛС ( $C = 0,1 \dots 3,0$  г/дл) в воде и водно-солевом растворе (рис. 1) аппроксимируются уравнением первой степени:

$$\eta_{\text{отн}} = a + C [\eta]. \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) отличаются величиной свободного члена. Значения константы  $a$  можно рассматривать как сумму  $a = 1 + b$ . Так как  $b$  характеризует приращение относительной вязкости в отсутствие межмолекулярных взаимодействий, логично предположить, что этот параметр служит мерой гидродинамического размера. В случае с ЛС он пропорционален степени полиэлектролитного набухания молекул. Для ЛС Архангельского ЦБК и Слоцкого ЦБЗ этот параметр равен соответственно  $(5,36 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$  и  $(4,88 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$ . Согласно (7), характеристическая вязкость  $[\eta]$  определяется как тангенс угла наклона прямой в координатах  $\eta_{\text{отн}} = f(C)$ . Рассчитанная по уравнению линейной регрессии характеристическая вязкость растворов ЛС Архангельского ЦБК и Слоцкого ЦБЗ в воде составила соответственно  $(4,18 \pm 0,43) \cdot 10^{-2}$  и  $(4,12 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$  дл/г.

Правильность данных, полученных предложенным способом расчета характеристической вязкости, может быть проверена при сопоставлении с данными традиционного метода, т. е. экстраполяцией зависимостей  $\eta_{\text{пр}} = f(C)$  на нулевую концентрацию. Концентрационные зави-

симости приведенной вязкости водных растворов лигносульфонатов, как и следовало ожидать, отклоняются от прямой в области разбавленных растворов, что вызвано полиэлектролитическим расширением молекул (см. рисунок), и  $\eta_{пр}$  при  $C = 0$  не соответствует  $[\eta]$ . Добавка низкомолекулярной соли NaCl подавляет полиэлектролитный эффект, и зависимость  $\eta_{пр} = f(C)$  для ЛС становится линейной. При экстраполяции приведенной вязкости ЛС в растворе NaCl на нулевую концентрацию  $[\eta] = (3,30 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$  дл/г. Рассчитанное по уравнению (7) значение характеристической вязкости ЛС в растворе NaCl составляет  $(3,36 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$  дл/г. Следовательно, с учетом погрешности полученные различными способами значения  $[\eta]$  совпадают. В условиях подавленного полиэлектролитного набухания параметр  $b$  значимо не отличается от нуля, что подтверждает правильность трактовки его физического смысла.

Таким образом, с помощью концентрационных зависимостей относительной вязкости (при условии их линейности в области разбавленных растворов) можно определить характеристическую вязкость растворов ЛС, в том числе в воде, и параметр полиэлектролитного набухания молекул.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горинг Д. А. И. Полимерные свойства лигнина и его производных // Лигнины (Структура, свойства и реакции) / Пер. с англ.—М.: Лесн. пром-сть, 1975.—С. 402—440. [2]. Инн У., Резанович А., Горинг Д. А. И. Молекулярный вес и конфигурация натриевых лигносульфонатов из еловой древесины // Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз / Пер. с англ., франц., нем.—М.: Лесн. пром-сть, 1969.—С. 158—169. [3]. Моравец Г. Макромолекулы в растворе / Пер. с англ.—М.: Мир, 1967.—398 с. [4]. Рабек А. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 1. / Пер. с англ.—М.: Мир, 1983.—384 с. [5]. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах.—М.: Наука, 1964.—720 с. [6]. Bui V. T., Hacher J. M., Trembay J. Polyelectrolyte behaviour of lignosulphonates // Can. J. Chem. Eng.—1986.—Vol. 64.—P. 517—520. [7] Gardon J. L., Mason S. G. Physicochemical studies of ligninsulphonates. II. Behaviour as polyelectrolytes // Can. J. Chem.—1955.—P. 1491—1501. [8]. Rezanowich A., Gorring D. A. I. Polyelectrolyte expansion of a lignin sulphonate microgel // J. Colloid. Sci.—1960.—Vol. 15.—P. 452—471.

Поступила 14 марта 1995 г.