

Ц

*Pulp*

еллюлоза

Б

*Paper*

умага

К

*Board*

артон

04 [2010]

- В порядке обсуждения!
- Новый завод в Братске.
- Рассказывают корреспонденты "ЦБК": АО "Маяк", "Илим-Гофре".
- АО "ЦБК "Кама" – реализация проекта продолжается!
- Планы SCA в России.
- Эксперты о статистике.
- Итоги I квартала.
- Наука и технология.
- И снова о Байкале.
- Конференции, семинары, выставки...
- Чему и как учат в Финляндии?

УДК 676:628  
ББК 35.77

# Исследование зависимости размеров частиц водной дисперсии сульфатного лигнина от pH методом фильтрации на трековых мембранах

Ю. Л. Морева, Н. С. Алексеева,  
Ю. М. Чернобережский,  
ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский  
государственный  
технологический университет  
растительных полимеров»

Из всех существующих способов получения волокнистых полуфабрикатов из древесины наиболее распространен сейчас щелочной сульфатный метод варки. Однако, несмотря на имеющиеся преимущества, в процессе варки образуется большое количество загрязняющих веществ, одним из которых является сульфатный лигнин (СЛ), содержащийся в отработанном черном щелоке. Как показывает практика, удалить весь его объем не удается, и в результате дальнейших процессов промывки полученной целлюлозы образуются сточные воды, которые в качестве одного из основных загрязняющих компонентов содержат СЛ.

СЛ, поступающий в водные объекты со сточными водами, представляет серьезную угрозу для экологии и, в первую очередь, для водных экосистем,

за счет роста цветности воды и уменьшения концентрации растворенного в ней кислорода [2]. В определенных условиях растворенный в воде лигнин может образовывать агрегаты. К этим условиям относится как изменение pH среды, так и присутствие в ней веществ, являющихся коагулянтами. Существующие системы биологической очистки не позволяют достаточно полно выделить сульфатный лигнин из сточных вод, что приводит к его поступлению в водоемы. В связи с этим крайне важно исследование коллоидно-химических свойств относительно низкоконтрированных дисперсий сульфатного лигнина и, в первую очередь, закономерностей их коагуляции.

Цель предлагаемой работы – исследование коагуляции низкоконтрированных ( $10 \text{ мг/дм}^3$ ) водных дисперсий сульфатного лигнина методом фильтрации через трековые мембраны (размер пор от 30 до 3500 нм) в широком диапазоне pH (9,5–2,0).

В качестве объекта исследования использовали СЛ, представляющий собой среднюю пробу опытно-промышленной партии, полученной из черного щелока подкислением серной кислотой [4] в лигнинном цехе **Солом-**

**бальского целлюлозно-бумажного комбината**. Исследуемые системы готовили следующим образом. Навеску 100 мг СЛ растворяли в 100 мл 0,01 н NaOH и выдерживали 48 часов для достижения его полного растворения. Затем из полученного раствора СЛ с концентрацией  $1 \text{ г/дм}^3$  разбавлением 0,001 н NaOH готовили рабочий раствор с концентрацией  $20 \text{ мг/дм}^3$ . Исследуемую систему с концентрацией СЛ  $10 \text{ мг/дм}^3$  и необходимым значением pH получали методом «мгновенного смешения» [1] дисперсии СЛ с концентрацией  $20 \text{ мг/дм}^3$  и дистиллированной воды подкисленной 0,1н HCl.

Для исследования коагуляции дисперсии СЛ в широком диапазоне pH был использован метод мембранной фильтрации в тупиковом режиме на трековых мембранах с размерами пор 3500, 2500, 1500, 1000, 800, 600, 400, 200, 150, 100, 50 и 30 нм. Применяли фильтрационную ячейку (объемом  $200 \text{ см}^3$ , площадью поперечного сечения  $25 \text{ см}^2$ ) производства **Института аналитического приборостроения**. Фильтрацию дисперсии СЛ осуществляли через 2 часа после приготовления.

Определяли оптическую плотность исходной системы ( $D_0$ ) и ее фильтрата

( $D_{\phi}$ ) методом фотометрии с использованием спектрофотометра LEKI SS2109UV при  $\lambda = 280$  нм. Эффективность фильтрационной задержки СЛ ( $\Xi$ ) вычисляли по следующей формуле:

$$\Xi = \frac{(D_0 - D_{\phi})}{D_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $D_0$  – величина оптической плотности исходной дисперсии СЛ,  
 $D_{\phi}$  – величина оптической плотности фильтрата.

На основании полученных данных строили зависимости эффективности фильтрационной задержки частиц сульфатного лигнина от диаметра пор трековых мембран ( $d$ ) при различных значениях рН, которые представлены на рис. 1.

Как следует из рис. 1, эффективность фильтрации и, соответственно, размер частиц возрастает по мере понижения рН за счет уменьшения плотности отрицательного поверхностного заряда частиц СЛ, обусловленного уменьшением степени диссоциации вначале фенольных и далее карбоксильных групп [5]. В области рН 9,5 – 3,0 размер большинства частиц не превышает 200 нм (кривые 2-6). Однако с приближением рН к точке нулевого заряда СЛ (рН = 2) [3], когда диссоциация фенольных гидроксидов полностью отсутствует, а присутствие диссоциированных карбоксильных групп крайне мало, дисперсия максимально теряет свою устойчивость и при этом образуются достаточно большие агрегаты (кривая 1).

Более наглядно изменение дисперсного состава демонстрируют гистограммы (рис. 2), построенные на основании данных рис. 1, на которых приведены зависимости содержания (% масс.) частиц СЛ от их размеров при разных значениях рН.

При рН 9,5 – 7 (рис. 2) преобладают частицы размером меньше 30 нм 74% (гистограмма 6) и 62% (гистограмма 5) соответственно. С понижением значения рН происходит постепенное укрупнение частиц с размера-

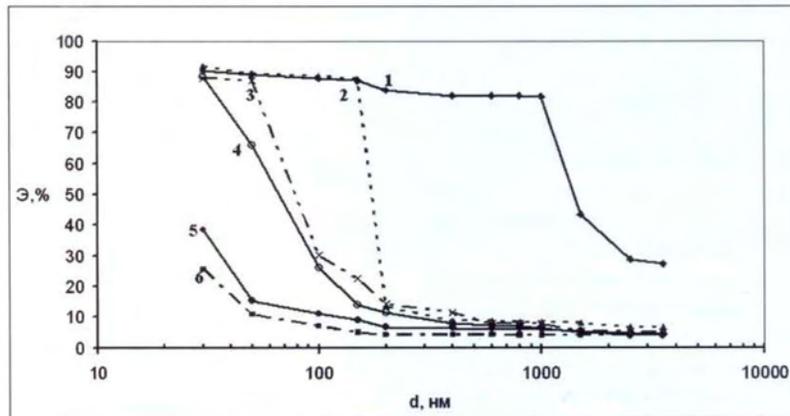


Рис. 1. Зависимость эффективности задержки сульфатного лигнина ( $\Xi$ , %) при фильтрации его водных дисперсий через трековые мембраны от диаметра ( $d$ , нм) пор при рН: 2 (1); 3 (2); 4(3); 5(4); 7(5); 9,5(6).

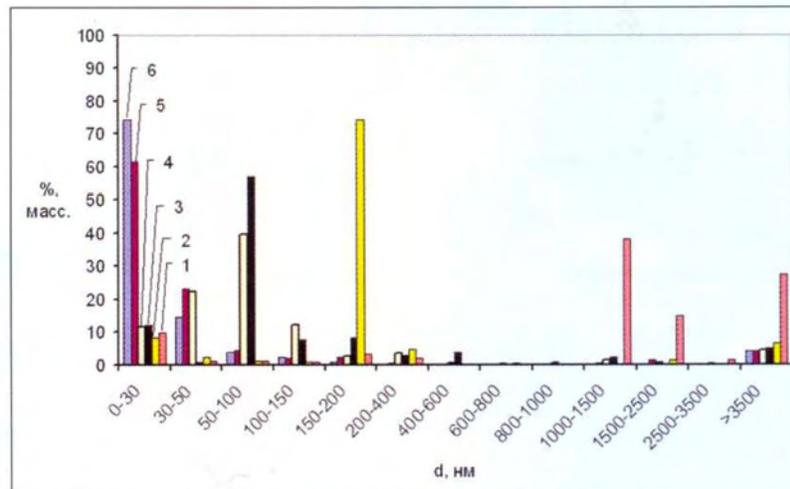


Рис. 2. Зависимость содержания (% масс.) частиц сульфатного лигнина от их размеров при рН: 2 (1); 3 (2); 4(3); 5(4); 7(5); 9,5(6).

ми от 30 до 50 нм с 15 до 22% и, соответственно, уменьшение концентрации мелких частиц (с размерами до 30 нм) на 12%. При рН 5 (гистограмма 4) происходит увеличение полидисперсности системы, отмеченная ранее тенденция сохраняется, и концентрация частиц с размерами от 100 до 150 нм возрастает на 10%, от 50 до 100 нм – на 36% и достигает максимума 57% при рН 4 (гистограмма 3). Концентрация частиц с размерами от 150

до 200 нм максимальна при рН 3 и составляет 74%. В точке нулевого заряда (рН 2, гистограмма 1) СЛ представлен крупными частицами с размерами от 1000 до 1500 нм – 38%, от 1500 до 2500 нм – 15% и более 3500 нм – 27%.

В результате проведенной работы получены новые фундаментальные знания о размерах частиц водных дисперсий сульфатного лигнина в широком диапазоне рН. Полученные результаты могут быть использованы для

дальнейшего развития представлений о механизмах коагуляции и гетерокоагуляции дисперсных систем, а также на практике для очистки сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности. Для проектирования и обоснования систем локальной очистки и доочистки сточных вод от лигнинсодержащих компонентов необходимо иметь информацию о коллоидно-химических свойствах их водных дисперсий. Выбор и обоснование методов физико-химической очистки, нахождение оптимальных условий удаления лигнинсодержащих компонентов представляет важную для практики задачу. Таким образом, полученная

новая информация о процессе агрегации водных дисперсий технических лигнинов представляет интерес как для фундаментальной науки, так и для решения прикладных задач, связанных с охраной окружающей среды.

#### Список литературы.

1. Дягилева А. Б., Олейник Л. И., Чашукина Н. А., Чернобережский Ю. М. Коагулирующая способность алюминия по отношению к гидрофобным (AgI) и гидрофильным (лигнин) частицам // Коллоид. журн., 1989. – Т. 51. – № 5. – С. 994-998.
2. Очистка и рекуперация промышленных выбросов / Максимов В. Ф.,

Вольф И. В., Винокурова Т. А. и др.: Учебник для вузов. – М.: «Лесн. пром-сть», 1989. – 416 с

3. Чернобережский Ю. М., Дягилева А. Б. Электрофоретическое поведение сульфатного лигнина в растворах электролитов. // Коллоид. журн., 1995. – Т. 57. – № 1. – С. 132-134.

4. Чудаков Н. И. Промышленное использование лигнина. – М.: Лесн. пром-сть, 1983.

5. Lindstrom T. «The colloidal behavior of kraft lignin. Part 1: Association and gelation of kraft lignin in aqueous solutions.» // Colloid and Polymer. Sci 1979. – V. 257. – P. 277-285.

## Содорегенерационный котлоагрегат

Предлагаются улучшенная конструкция и метод изготовления содорегенерационного котлоагрегата для технологической линии производства сульфатной целлюлозы.

В состав компактного содорегенерационного котлоагрегата включены: прямоугольная топочная камера с наклонным подом и экранными трубами, барабан, пароперегреватель, пучок кипящих труб, экономайзер и воздухоподогреватель.

В топочную камеру высотой 50-70 м через форсунки впрыскивают под давлением черный щелок высокой концентрации. Предусмотрены две зоны горения щелока с вертикальным и обратным направлением движения горячих дымовых газов. Температура газов перед второй зоной – 1150°C, а на выходе 900-1000°C.

Конструкция содорегенерационного котлоагрегата обеспечивает высокий коэффициент теплопередачи, производительность, эффективную регенерацию сульфатного щелока и сокращение расхода энергии.

European Patent Application. № EP 2003242 A1. 17.12.09.

## Для производства мелованной бумаги

Предлагаются усовершенствованная конструкция отдельной меловальной установки и способ двухстороннего мелования печатной бумаги. В состав установки включены 2 узла для бесконтактного нанесения на обе стороны полотна меловальной суспензии и устройства для сушки бумаги горячим воздухом с температурой 100-200°C. Предусмотрена система автоматического регулирования профиля массы 1 м<sup>2</sup> мелованного покрытия бумаги в машинном и поперечном направлениях.

Компактная конструкция меловальной установки высокой производительности дает возможность сократить длину технологической линии с 90 до 60 м и высоту с 12,5 до 9 метров.

Быстроходная меловальная установка обеспечивает равномерное нанесение покрытия, выработку мелованной печатной бумаги с высокой белизной, непрозрачностью, гладкостью и отличными печатными свойствами.

European Patent Application. № EP 2003245 A1. 17.12.09.