

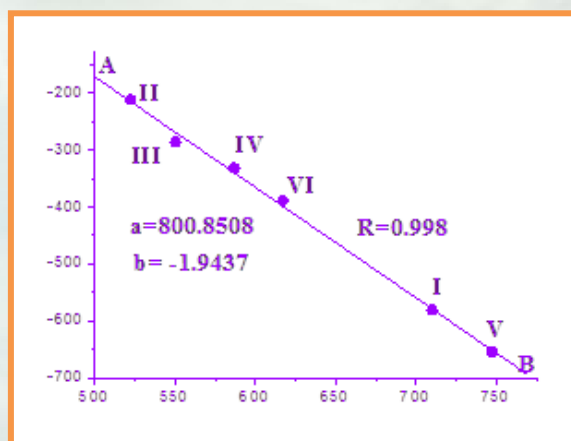
Бутлеровские сообщения

№8, том 71. 2022



ISSN 2074-0212

рускоязычная печатная
версия с 2009 года



International Edition in English from 2009 (Print):

Butlerov Communications ISSN 2074-0948

International Edition in English from 2021 (Online):

Butlerov Communications A

Advances in Organic Chemistry & Technologies

Butlerov Communications B

Advances in Chemistry & Thermophysics

Butlerov Communications C

Advances in Biochemistry & Technologies

*Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”*

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве с НФБ.

В 2022 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Институт химии нефти СО РАН,
5. Казанский национальный исследовательский технологический университет,
6. Кемеровский государственный университет,
7. Научный фонд им. А.М. Бутлерова,
8. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
9. Пермская государственная фармацевтическая академия,
10. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
11. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
12. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
13. Самарский государственный технический университет,
14. Самарский государственный университет,
15. Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
16. Саратовский государственный университет,
17. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
18. Тульский государственный университет,
19. Федеральное казенное предприятие “ГосНИИХП” (г. Казань),
20. Челябинский государственный университет.

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:

ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: butlerov@mail.ru или journal.bc@gmail.ru

Интернет: <http://butlerov.com/>

Свободная цена.

Тираж – менее 1100 шт.

Тираж отпечатан 31 августа 2022 г.

Влияние pH на ультрафильтрационное выделение технических лигнинов из их водных растворов на трековых мембранах

© Морева⁺ Юлия Леонидовна, Коваль Ольга Николаевна,

Светлова Арина Сергеевна, Чернобережский* Юрий Митрофанович

Кафедра охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов.

Высшая школа технологии и энергетики. Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. ул. Ивана Черных, д.4. г. Санкт-Петербург, 198095. Россия.

Тел.: +7 (812) 786-86-00. E-mail: jul_morewa@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: ультрафильтрация, трековые мембраны, механизмы селективной проницаемости, лигносульфонат натрия, сульфатный лигнин.

Аннотация

Современные предприятия ЦБП имеют централизованную систему биологической очистки объединенного потока, которая по ряду причин не может полностью исключить поступление специфических компонентов от варки древесины сульфитным и сульфатным методами, технических лигнинов, в водные объекты. Для снижения нагрузки на водные объекты предприятия должны предусматривать дополнительные ступени физико-химической очистки, например, мембранные методы. В статье приведены результаты исследования ультрафильтрационного выделения из разбавленных растворов технических лигнинов. Исследовано влияние pH системы (2.0-9.0) на процесс ультрафильтрации водных растворов технических лигнинов – лигносульфоната натрия и сульфатного лигнина через лавсановые трековые мембраны с диаметром пор 30 нм. В результате исследования были получены зависимости селективности мембраны от степени отбора при разных значениях pH и постоянной концентрации технических лигнинов 10 мг/дм³. Показано, что pH существенно влияет на механизм и селективность мембраны. При фильтрации лигносульфоната натрия при pH 4.0 наблюдается максимальное значение селективности трековой мембраны, обусловленное увеличением лиофильности мембраны, приводящей к «ситовому» механизму селективной проницаемости. При ультрафильтрации сульфатного лигнина в области pH 2.0-5.0 селективность мембраны практически не зависит от степени отбора пробы, pH и в основном определяется «ситовым» эффектом. В этом диапазоне pH селективность мембраны составляет более 90%. При pH ≥ 6.0 селективность фильтрации сульфатного лигнина определяется как «ситовым», так и «зарядовым» механизмами.

Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Морева Ю.Л., Коваль О.Н., Светлова А.С., Чернобережский Ю.М. Влияние pH на ультрафильтрационное выделение технических лигнинов из их водных растворов на трековых мембранах. *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.71. №8. С.112-117. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-8-112

или

Julia L. Moreva, Olga N. Koval, Arina S. Svetlova, Jury M. Chernoberezhsky. The effect of pH on the ultrafiltration separation of technical lignins from their aqueous solutions on track membranes. *Butlerov Communications*. 2022. Vol.71. No.8. P.112-117. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-8-112. (Russian)

Введение

Целлюлозно-бумажная промышленность является источником значительного количества сточных вод, содержащих, в частности, технические лигнины – сульфатный лигнин (СЛ) и лигносульфонат (ЛС), извлечение которых представляет значительные трудности. Одним из способов их выделения могут являться мембранные методы.

К мембранным методам разделения относятся диализ, электродиализ, первапорация, микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос. Мембранная фильтрация позволяет решать задачи разделения смесей веществ зачастую более эффективно. Применение данного метода очистки является целесообразным с экологической и экономической точки зрения в сравнении с традиционными методами разделения [1-5]. Применительно к очистке

ВЛИЯНИЕ pH НА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ... _____ 112-117
сточных вод с помощью комбинации методов мембранной фильтрации можно отделить чистую воду от веществ, находящихся в ней в растворенном и коллоидном состоянии.

Различают два механизма фильтрационного действия мембран [6-8]. Наиболее простым механизмом задержки частиц примесей является «ситовый» механизм, основанный на задержке частиц, имеющих размер, больший по сравнению с диаметром пор мембраны. Другой, более сложный механизм обусловлен наличием заряда и двойного электрического слоя на поверхности капилляров и влиянием его на фильтрацию заряженных частиц. Этот механизм получил название «зарядовый» [9]. Следует отметить, что зарядовый механизм всегда присутствует в том случае, когда оба компонента (мембрана, частица) процесса фильтрации заряжены. Относительный вклад в общий эффект процесса фильтрации каждого из механизмов зависит от характеристик мембраны, электролитного состава фильтруемого раствора, в частности от его pH, размера и свойств отделяемых частиц. Учитывая небольшой размер частиц СЛ и ЛС, молекулярная масса которых составляет десятки тысяч. Да, наиболее подходящим из мембранных методов является ультрафильтрация через трековые мембраны. Однако механизмы выделения СЛ и ЛС на таких мембранах до настоящего времени еще недостаточно изучены.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния pH на процесс ультрафильтрационного выделения из водных растворов на лавсановых трековых мембранах технических лигнинов (сульфатного лигнина и лигносульфоната натрия), являющихся побочными продуктами варки древесины сульфатным и сульфитным способами [10]. Данная работа является продолжением проводимых нами исследований, направленных на изучение коагуляционного и ультрафильтрационного выделения технических лигнинов [11]. Результаты исследования помогут также понять механизмы фильтрации на заряженных мембранах и спрогнозировать процессы разделения веществ, обладающих свойствами, сходными со свойствами технических лигнинов, например, анионных поверхностно-активных веществ [12-15].

Экспериментальная часть

В работе использовали технический лигносульфонат натрия (Aldrich Chemical Company Inc., CAS номер 8061-51-6, номер по каталогу 370975) и сульфатный лигнин, выделенный из черного щелока Сегежского ЦБК методом подкисления [16]. Характеристики использованных технических лигнинов приведены в [10, 16-18].

Исследование процесса ультрафильтрации ЛС и СЛ проводили с использованием трековых мембран из полиэтилентерефталата (ПЭТФ, диаметр пор 30 нм, толщина 10 мкм производства объединенного института ядерных исследований ОИЯИ г. Дубна) при рабочем давлении 0.14 МПа в тупиковом режиме без перемешивания. Применяли фильтрационную ячейку (объем 200 см³, площадь поперечного сечения 25 см²) производства Института аналитического приборостроения РАН (Санкт-Петербург, Россия) [19]. Перед каждым опытом фильтрационную ячейку и мембрану промывали дистиллированной водой. Фильтрат непрерывно отбирали (по 10 см³) и измеряли оптическую плотность пробы в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см на спектрофотометре LEKI SS2109UV (LEKI Instruments, Россия) при длине волны 280 нм, соответствующей максимуму светопоглощения технических лигнинов [18]. На основании этих данных определяли концентрацию технических лигнинов в фильтрате.

Селективность мембраны определяли по формуле:

$$\varphi_i = \left(1 - \frac{D_i}{D_0}\right) \cdot 100\%,$$

где, D_0 и D_i – оптические плотности исходного раствора и i – пробы фильтрата, соответственно. Степень отбора пробы находили, пользуясь соотношением

$$\text{Степень отбора} = \frac{V_\phi}{V_0} \cdot 100\%,$$

где V_0 и V_ϕ – исходный объем фильтруемого раствора и фильтрата, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования влияния pH на процесс ультрафильтрации растворов ЛС (pH 3.0; 4.0; 6.0) с концентрацией 10 мг/дм³ (объем исходного раствора 100 см³) представлены на рис. 1 в виде зависимостей селективности мембраны φ_i от степени отбора фильтрата. При всех исследованных pH наблюдалась тенденция понижения φ_i с ростом степени отбора пробы

Полная исследовательская публикация Морева Ю.Л., Коваль О.Н., Светлова А.С., Чернобережский Ю.М. фильтрата. Ранее нами было высказано предположение [11], что такое уменьшение селективности мембраны с увеличением степени отбора происходит вследствие проявления «зарядового» механизма селективности мембраны, при котором с увеличением концентрации электролита (в данном случае ЛС) на мембране по мере прохождения процесса фильтрации происходит сжатие двойного электрического слоя в порах мембраны («отравление мембраны»), приводящее к понижению эффективности задержки отрицательно заряженных ионов ЛС отрицательно заряженной мембраной.

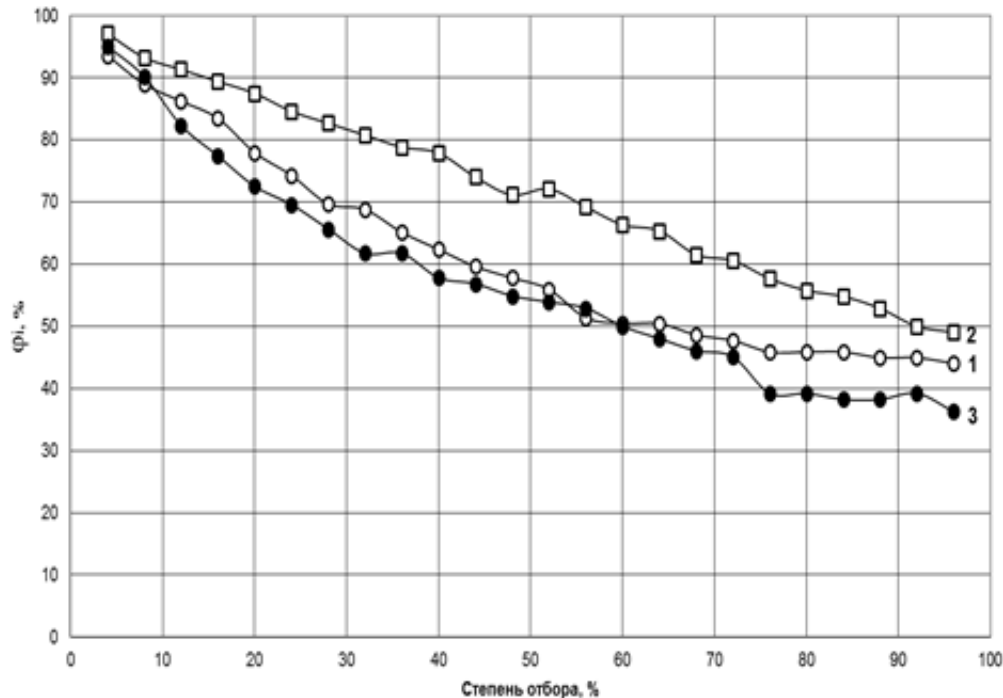


Рис. 1. Зависимость селективности мембраны при фильтрации раствора ЛС (10 мг/дм³) от степени отбора при pH: 1 – 3.0; 2 – 4.0; 3 – 6.0

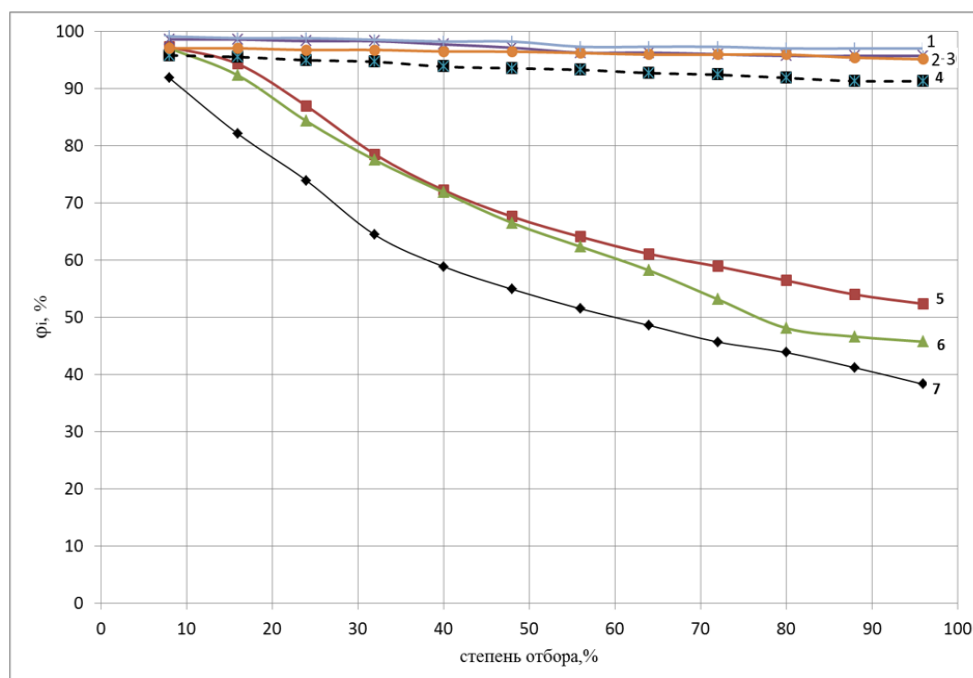


Рис. 2. Зависимость селективности мембраны при фильтрации раствора СЛ (10 мг/ дм³) от степени отбора при pH: 1 – 2.0; 2 – 3.0; 3 – 4.0; 4 – 5.0; 5 – 6.0; 6 – 7.0; 7 – 9.0

В этом случае, в области pH ~ 4.0 (изоэлектрическая точка ПЭТФ) [20] должна наблюдаться минимальная селективность мембраны. Однако из полученных нами зависимостей следует, что наибольшее значение коэффициента селективности мембраны наблюдается вблизи изоэлектри-

ВЛИЯНИЕ pH НА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ... _____ 112-117
ческой точки мембраны. Такое увеличение селективности может быть объяснено возможным увеличением лиофильности мембраны (ростом протяженности граничного слоя воды в капиллярах) вблизи изоэлектрической точки. В результате этого может проявляться капиллярно-фильтрационный механизм («ситовый») селективной проницаемости.

Снижение селективности при pH больше и меньше 4.0, т.е. с ростом плотности отрицательного и положительного заряда мембраны свидетельствует о значительной роли в задержке фильтруемого компонента ситового эффекта, обусловленного изменением структуры и протяженности граничного слоя воды на поверхности капилляров.

Результаты исследования влияния pH на ультрафильтрационное выделение СЛ (10 мг/дм³), приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что при pH 6.0, 7.0 и 9.0 селективность мембраны уменьшается с увеличением степени отбора и с ростом pH.

Первое, как и в случае с ЛС, может быть объяснено «отравлением» мембраны по мере роста ионной силы раствора над и внутри мембраны. Наблюдаемое резкое уменьшение селективности с ростом pH при $\text{pH} \geq 6.0$ при постоянной степени отбора на первый взгляд противоречит представлению о «зарядовом» механизме селективности, т.к. с ростом pH происходит увеличение отрицательного заряда, как капилляров мембраны, так и СЛ, изоэлектрическая точка которого лежит в области pH 2.0 [21]. Возможными причинами этого эффекта являются распад агрегатов СЛ по мере роста pH и уменьшением протяженности граничных слоев воды на стенках капилляров по мере удаления от pH их изоэлектрической точки.

Обращает на себя внимание резкое увеличение селективности при pH менее 6.0. В этой области pH коэффициент селективности мембраны практически не зависит от степени отбора пробы. Такое поведение системы можно объяснить увеличением размера частиц СЛ за счет их коагуляции по мере понижения pH и возрастанием роли ситового механизма фильтрационного процесса.

Англоязычная версия данной статьи опубликована в журнале *Butlerov Communications C* [22].

Выводы

1. Величина pH оказывает существенное влияние на механизм и величину селективности ультрафильтрации технических лигнинов.
2. При ультрафильтрации лигносульфонатов при pH 4.0, соответствующем изоэлектрической точке лавсановой трековой мембраны, наблюдается максимальное значение коэффициента её селективности, обусловленное увеличением лиофильности мембраны (ростом протяженности граничного слоя воды в капиллярах) приводящим к капиллярно-фильтрационному («ситовому») механизму селективной проницаемости.
3. При фильтрации сульфатного лигнина в области pH 2.0-5.0 коэффициент селективности трековой мембраны практически не зависит от степени отбора проб и pH. Процесс ультрафильтрации в основном определяется ситовым эффектом, обусловленным ростом размера частиц сульфатного лигнина за счет их коагуляции.
4. В области $\text{pH} \geq 6.0$ при фильтрации сульфатного лигнина наблюдается уменьшение коэффициента селективной проницаемости с ростом pH и степени отбора, обусловленное как «зарядовым», так и ситовым эффектом, который понижается за счет уменьшения размера частиц сульфатного лигнина при их пептизации.

Литература

- [1] R.W. Baker. Membrane technology and applications. *New York; London*. **2012**. 575p. DOI: 10.1002/9781118359686.
- [2] Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения: пер. с англ. *Москва*. **1981**. 464с.
- [3] В. Read-Daily. Using backpacking water purification systems as a means of introducing water treatment concepts to an introduction to environmental engineering course. ASEE 123rd Annual Conference & Exposition. *New Orleans, Louisiana*. **2016**. P.1-11. DOI 10.18260/p.27132.
- [4] G.M. Geise, H.-S. Lee, D.J. Miller, B.D. Freeman, J.E. McGrath, D.R. Paul. Water purification by membranes: the role of polymer science. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. **2010**. Vol.48. P.1685-1718. DOI: 10.1002/polb.22037.

- Полная исследовательская публикация** Морева Ю.Л., Коваль О.Н., Светлова А.С., Чернобережский Ю.М.
- [5] Тарасов А.В., Федотов Ю. А., Лепешин С. А., Панов Ю.Т., Окулов К. В., Вдовина А.И. Микрофильтрационные полиамидные мембраны для процессов санитарно-вирусологического контроля воды. *Бутлеровские сообщения*. **2010**. Т. 23. № 15. С.44-51.
- [6] Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. *Москва*. **1978**. 352с.
- [7] Ясминов А.А. Орлов А.К., Карелин Ф.И., Рапопорт Я.Д. Обработка воды обратным осмосом и ультрафильтрацией. *Москва*. **1978**. 120с.
- [8] Брык М.Т., Цапук Е.А. Ультрафильтрация. *Киев*. **1989**. 288с.
- [9] Духин С.С., Сидорова М.П., Ярошук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. *Ленинград*. **1991**. 192с.
- [10] Лей И.З., Сарканен К.В. Лигнины (структура, свойства и реакции). *Москва*. **1975**. 632с.
- [11] Коваль О.Н., Морева Ю.Л., Чернобережский Ю.М. Исследование механизма ультрафильтрационного выделения на трековых мембранах лигносульфоната натрия из водных растворов. *Коллоидный журнал*. **2016**. Т.78. №2. С.256-259. DOI: 10.7868/S0023291216020063.
- [12] Демьянцева Е.Ю., Смит Р.А., Петрова Е.А., Якубова О.С., Диева А.Д., Барина Е.И. Исследование компонентного состава водных экстрактов из отходов переработки хвойной древесины. *Бутлеровские сообщения*. **2022**. Т. 70. № 6. С.81-86. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-70-6-81.
- [13] Карманов А.П., Демин В.А., Кочева Л.С. Лигнин сосны: топологическая структура макромолекул и термодинамические свойства растворов. *Бутлеровские сообщения*. **2022**. Т. 70. №6. С.71-80 DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-70-6-71
- [14] Колесников А. В. Исследования разряда цинка из фонового раствора сульфата натрия в присутствии лигносульфоната. *Бутлеровские сообщения*. **2017**. Т.49. №1. С.128-133. ROI: jbc-01/17-49-1-128
- [15] Канарский А. В., Канарская З.А., Кочева Л.С., Карманов А.П., Коньк О.А., Богданович Н.И., Семенов Э.И. Химическая структура лигнинов и их сорбционная способность по отношению к микотоксину Т-2. *Бутлеровские сообщения*. **2016**. Т. 46. №5. С.67-73. ROI: jbc-01/16-46-5-67
- [16] Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. *3-е изд., испр. и доп.* *Москва*. **1983**. 200с.
- [17] Дягилева А.Б. Устойчивость и агрегация низкоконцентрированных водных дисперсий технических лигнинов, выделенных при переработке древесного сырья: *Дис. ... докт. хим. наук. СПб.* **2010**. 379с.
- [18] Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина. *Москва*. **1964**. 864с.
- [19] Молодкина Л.М., Барашкова П.С., Чусов А.Н., Кудояров М.Ф., Патрова М.Я. Фильтрационные свойства двусторонне облученной трековой мембраны толщиной, превосходящей длину пробега облучающего иона. *Мембраны и мембранные технологии*. **2019**. Т.9. №2. С.81-89. DOI: 10.1134/S2218117219020068.
- [20] Березкин В.В., Нечаев А.Н., Митрофанова Н.В. Влияние адсорбции поливалентных металлов на электроповерхностные и ион-селективные свойства трековых наночистот. *Коллоидный журнал*. **2003**. Т.65. С.311-315. DOI: 10.1023/A:1024238318967.
- [21] Чернобережский Ю.М., Дягилева А.Б. Электрофоретическое поведение сульфатного лигнина в растворах электролитов. *Коллоидный журнал*. **1995**. Т.57. №1. С.132-134.
- [22] Julia L. Moreva, Olga N. Koval, Arina S. Svetlova, Jury M. Chernoberezhsky. The effect of ph on the ultrafiltration separation of technical lignins from their aqueous solutions on track membranes. *Butlerov Communications C*. **2022**. Vol.3. No.2. Id.17. DOI: 10.37952/ROI-jbc-C/22-3-2-17.

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications C
Advances in Biochemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-C/22-3-2-17

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-C/22-3-2-17

The effect of pH on the ultrafiltration separation of technical lignins from their aqueous solutions on track membranes

Julia L. Moreva,⁺ Olga N. Koval, Arina S. Svetlova, Jury M. Chernoberezhsky*

*Department of Environmental Protection and Rational Use of Natural Resources.
Higher School of Technology and Energy. Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design. Ivan Chernykh St., 4. St. Petersburg, 198095. Russia.
Phone: +7 (812) 786 -86-00. Email: jul_morewa@mail.ru*

*Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: ultrafiltration, track membranes, mechanisms of selective permeability, sodium lignosulphonate, sulphate lignin.

Abstract

Modern pulp and paper enterprises have a centralized system of biological purification of the combined stream, which for a number of reasons cannot completely exclude the entry of specific components from cooking wood by sulfite and sulfate methods, technical lignins, into water object. To reduce the load on water object, enterprises should provide additional stages of physical and chemical purification, for example, membrane methods. The article presents the results of a study of ultrafiltration removal from dilute solutions of technical lignins. The effect of the pH of the system (2.0-9.0) on the process of ultrafiltration of aqueous solutions of technical lignins – sodium lignosulphonate and sulphate lignin through lavsan track membranes with a pore diameter of 30 nm was investigated. As a result of the study, the dependences of membrane selectivity on the degree of selection were obtained at different pH values and a constant concentration of technical lignins of 10 mg/dm³. It was shown that pH significantly affects the mechanism and selectivity of the membrane. When filtering sodium lignosulphonate at pH 4.0, the maximum value of the selectivity of the track membrane is observed, due to an increase in the lyophilicity of the membrane, leading to a «sieve» mechanism of selective permeability. During ultrafiltration of sulphate lignin in the pH value in area 2.0-5.0, the selectivity of the membrane practically does not depend on the degree of sampling, pH and is mainly determined by the «sieve» effect. In this pH range, the selectivity of the membrane is more than 90%. At pH ≥ 6.0, the selectivity of sulphate lignin filtration is determined by both «sieve» and «charge» mechanisms.

The output for citing the English version of the article:

Julia L. Moreva, Olga N. Koval, Arina S. Svetlova, Jury M. Chernoberezhsky. The effect of pH on the ultrafiltration separation of technical lignins from their aqueous solutions on track membranes. *Butlerov Communications C*. 2022. Vol.3. No.2. Id.17. DOI: 10.37952/ROI-jbc-C/22-3-2-17