

Труфанова Марина Витальевна

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ**

05.21.03. – технология и оборудование химической переработки  
биомассы дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Архангельск  
2007

Работа выполнена в Институте экологических проблем Севера УрО РАН,  
г. Архангельск

Научные руководители:	доктор химических наук Афанасьев Н.И кандидат технических наук, доцент Селянина С.Б.
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Дейнеко И.П. кандидат технических наук Филиппов И.Б.
Ведущая организация:	Пермский Государственный технический университет

Защита состоится «25» октября 2007 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.008.02 в Архангельском государственном техническом университете по адресу: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Архангельского  
государственного технического университета

Автореферат разослан «    »

2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Т.Э. Скребец

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В производстве целлюлозы доминирует сульфатный способ, при котором около 50% веществ древесины растворяется в варочном щелоке и далее сжигается с целью регенерации варочных реагентов и восполнения теплотрат процесса. Данная технология сопряжена с выделением экстрактивных смолистых веществ совместно с производными лигнина в виде так называемого сульфатного мыла, которое является сырьём для производства ценных лесохимических продуктов.

Вследствие малой изученности мицеллярной структуры и коллоидно-химических закономерностей поведения сульфатного мыла технология его сбора и переработки не обеспечена всесторонним пониманием особенностей этих процессов, что не позволяет стабилизировать их протекание. В результате снижается выход талловых продуктов и образуется большое количество отходов, являющихся токсичными веществами.

Поэтому разработка научных основ совершенствования технологии получения талловых продуктов невозможна без изучения коллоидно-химических свойств сульфатного мыла. Для выбора научно-обоснованных путей решения возникающих проблем при получении талловых продуктов следует в первую очередь исследовать свойства компонентов сульфатного мыла и особенности взаимодействий между ними.

Работа выполнена в соответствии с планом ФНИР ИЭПС УрО РАН «Направленное регулирование свойств лигнинов и вторичных продуктов переработки древесины» №госрегистрации 01.960.009723 и «Синтез и свойства наноструктур на основе лигнина» №госрегистрации 01.2.00607686 по основному научному направлению ИЭПС УрО РАН «Научные основы освоения и рационального использования минеральных ресурсов и возобновляемого сырья».

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является исследование коллоидно-химических свойств растворов, моделирующих сульфатное мыло, и их влияние на процесс выделения масляной фазы при подкислении.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести обоснование выбора модельных систем для исследования;
2. Изучить коллоидно-химические свойства растворов олеата натрия, абиетата натрия и смеси олеат натрия - абиетат натрия;
3. Изучить коллоидно-химические свойства растворов сульфатных лигнинов;
4. Изучить влияние сульфатных лигнинов на коллоидно-химические свойства растворов выбранных модельных соединений и их бинарных смесей.
5. Изучить влияние коллоидно-химических свойств компонентов сульфатного мыла на процесс выделения масляной фазы при подкислении.

**Научная новизна работы.** Экспериментально установлена количественная взаимосвязь между показателями поверхностной активности и критической концентрации мицел-

лообразования (ККМ) системы олеат натрия - абиетат натрия - лигнины с одной стороны и выходом масляной фазы в процессе подкисления системы – с другой. В результате исследования коллоидно-химических свойств бинарных систем установлено, что олеат натрия и абиетат натрия при совместном присутствии в растворе образуют смешанные мицеллы постоянного состава (1:1). Показано, что сульфатные лигнины ели и березы в водно-щелочных растворах проявляют поверхностно-активные свойства. Лигнин ели обладает большей поверхностной активностью по сравнению с лигнином березы. Показано, что взаимодействие компонентов в бинарной системе олеат натрия - лигнин сказывается, в основном, на процессе формирования адсорбционного слоя на границе раздела фаз жидкость - газ, а в системе абиетат натрия - лигнин – на процессе образования смешанных мицелл или ассоциатов в объемной фазе раствора. Установлены основные закономерности поведения систем олеата натрия - лигнин, абиетат натрия - лигнин и олеат натрия - абиетат натрия - лигнин на границе раздела фаз жидкость - газ.

**Практическая значимость работы.** Показана принципиальная возможность прогнозирования эффективности процесса разложения сульфатного мыла по данным поверхностной активности и ККМ технологических сред.

Полученные данные могут быть использованы при совершенствовании технологии получения сырого листового, хвойного и смешанного таллового масла в лесохимических цехах сульфат-целлюлозных производств.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международном молодежном экологическом форуме стран Баренц-региона (г.Архангельск, 2001), международной конференции «Экология северных территорий России» (г.Архангельск, 2002), II, III и IV Всероссийских конференциях «Химия и технология растительных веществ» (г.Казань, 2002, г.Саратов, 2004, г.Сыктывкар, 2006), 7 и 8 общеевропейских симпозиумах EWLP – 2002, 2004 (Turku/Abo, Finland, 2002, Riga, Latvia, 2004), международной конференции «Экология 2003» (г.Архангельск, 2003), 7 International Lignin Institute Forum (Barcelona, 2005), VIII международном научно-практический семинар «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (г.Иваново, 2005), международной конференции «Физикохимия лигнина» (г.Архангельск, 2005, 2007).

**Публикации.** По материалам диссертации имеется 11 публикаций.

**Автор выносит на защиту:**

- основные закономерности поведения систем олеата натрия и абиетата натрия в объемной фазе раствора и на границе раздела фаз жидкость - газ;
- результаты исследования поверхностно-активных свойств и особенности формирования адсорбционных слоев на границе раздела фаз жидкость - газ водно-щелочных растворов лигнинов ели и березы;

- механизм влияния лигнинов ели и березы на поверхностно-активные свойства растворов олеата натрия, абиетата натрия и смеси олеат натрия - абиетат натрия;
- взаимосвязь между поверхностной активностью и ККМ растворов, моделирующих сульфатное мыло и выходом масляной фазы в процессе подкисления.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, содержащей 4 раздела, общих выводов, перечня литературы, содержащего 155 источников. Работа изложена на 175 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц и 65 рисунков.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В обзоре литературы** рассмотрены: процессы выделения и переработки сульфатного мыла; состав и свойства сульфатного мыла; коллоидно-химические свойства основных его компонентов; структура и свойства сульфатного лигнина, влияние технических лигнинов на поведение гетерогенных систем. На основании анализа литературных данных определены цель, задачи и методы исследования.

**В методической части** проведен выбор объектов и методов исследования; изложены методы анализа черных щелоков, сульфатного мыла, таллового масла, древесины, волокнистых полуфабрикатов, лигнинов, методики получения препаратов лигнина, модельных смесей сульфатного мыла, методика получения модельных эмульсий и изучения устойчивости водно-масляных эмульсий, метод определения поверхностного натяжения и ККМ.

Модельные соединения подбирались, согласно литературным данным, по приоритетному содержанию и соответствию физико-химических характеристик сульфатному мылу: в качестве модели натриевых солей жирных кислот - олеат натрия, модели натриевых солей смоляных кислот - абиетат натрия. Лигнин выделяли из щелоков лабораторных сульфатных варок обессмоленной древесины березы и ели. Полученные препараты лигнинов ели и березы охарактеризованы по молекулярным массам ( $M_w = 9700$  и  $2800$ , соответственно), химическому и элементному составу и по гидрофильно-олеофильным свойствам (ГЛС =  $21,8$  и  $29,6$ , соответственно). Помимо индивидуальных веществ в качестве объектов исследования были выбраны бинарные и тройные смеси: олеат натрия - абиетат натрия, олеат натрия - лигнин ели/березы, абиетат натрия - лигнин ели/березы, олеат натрия - абиетат натрия - лигнин ели/березы. При исследовании свойств изучаемых систем в качестве растворителя использовали приготовленный на бидистиллированной воде  $0,01$  М раствор гидроксида натрия ( $pH=12,2$ ).

**Экспериментальная часть** состоит из 4 глав.

### 1. Коллоидно-химические свойства олеата натрия, абиетата натрия и их смесей

Олеат натрия, как соединение с прямой цепью обладает большей способностью по-

нижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость - газ и большей поверхностной активностью по сравнению с абиетатом натрия, имеющим трициклическое строение (рисунок 1, кривые 1 и 5, соответственно). Формирование поверхностного слоя в растворе олеата натрия происходит быстрее, чем в растворе абиетата натрия. Экспериментальные кинетические зависимости олеата натрия и абиетата натрия, аппроксимируются уравнением:

$$\sigma_{\tau} = \alpha a^{(-\beta \tau^n)} + \gamma \quad (1).$$

в котором коэффициенты имеют физический смысл и дают представление об энергетике

межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое. Предэкспоненциальный множитель  $\alpha$ , численно равен поверхностному давлению ( $\pi$ );  $\gamma$  - равновесное значение поверхностного натяжения. Коэффициент  $\beta$  представляет собой сумму констант скоростей адсорбции и десорбции, а величина, обратная  $\beta$  - время адсорбции, т.е. время, в течение которого макромолекула находится в адсорбционном слое. Коэффициент  $n$  учитывает отклонение от идеального состояния адсорбционного слоя, вследствие межмолекулярных взаимодействий в пограничном слое и для идеального процесса равен 1. Для растворов абиетата натрия (таблица 1) близкое к идеальному состояние адсорбционного слоя достигается при концентрации 3...5 мг/л. В отличие от этого у олеата натрия даже при разбавлении до концентрации 3 мг/л прослеживаются значительные отклонения от идеальности адсорбционного слоя. В бинарной смеси отклонение от идеального состояния адсорбционного слоя больше, чем в растворах индивидуальных веществ, что свидетельствует о повышении роли межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое. Соответственно, снижается и время адсорбции ( $\beta^{-1}$ ).

Таблица 1 – Уравнения аппроксимации кинетических зависимостей поверхностного натяжения растворов олеата натрия, абиетата натрия и их смеси

С, г/л	Олеат натрия	Абиетат натрия	Олеат натрия - абиетат натрия*
0,003	$\sigma_{\tau} = 19,1a^{(-0,37\tau^{0,12})} + 52,4$	$\sigma_{\tau} = 7,3a^{(-0,005\tau^{0,98})} + 65,8$	$\sigma_{\tau} = 20,6a^{(-0,30\tau^{0,16})} + 52,5$
0,02	$\sigma_{\tau} = 38,8a^{(-0,40\tau^{0,20})} + 33,6$	$\sigma_{\tau} = 16,6a^{(-0,02\tau^{0,50})} + 55$	$\sigma_{\tau} = 38,1a^{(-0,40\tau^{0,11})} + 35$
0,3	$\sigma_{\tau} = 45,7a^{(-1,32\tau^{0,08})} + 25,8$	$\sigma_{\tau} = 29,5a^{(-0,46\tau^{0,23})} + 42,3$	$\sigma_{\tau} = 46,6a^{(-1,3\tau^{0,07})} + 26,5$
1,22	$\sigma_{\tau} = 46,0a^{(-1,25\tau^{0,07})} + 25,5$	$\sigma_{\tau} = 33,6a^{(-1,6\tau^{0,05})} + 38$	$\sigma_{\tau} = 46,4a^{(-2,0\tau^{0,005})} + 26,7$

\* - соотношение компонентов олеат натрия:абиетат натрия=60:40

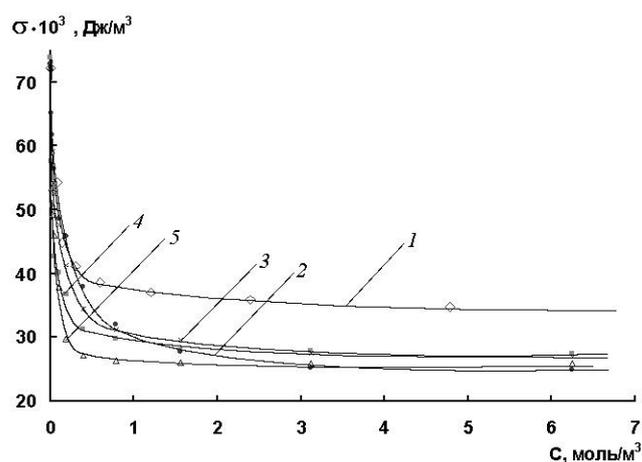


Рисунок 1 – Зависимости поверхностного натяжения от концентрации растворов 1 – абиетата натрия, смеси олеат натрия - абиетат натрия в соотношении 2 – 25:75, 3 – 50:50, 4 – 75:25, 5 – олеата натрия

Коллоидно-химические характеристики растворов бинарных смесей олеата и абиетата натрия отклоняются от аддитивных значений (рисунки 1-4). До соотношения компонен-

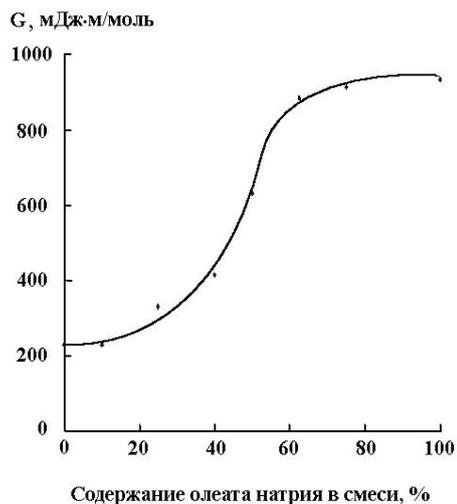


Рисунок 2 – зависимость поверхностной активности смеси олеат натрия - абиетат натрия от состава

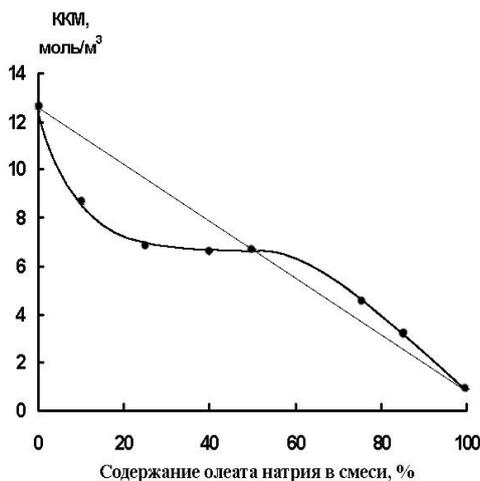


Рисунок 3 - Влияние состава бинарной смеси на величину ККМ;

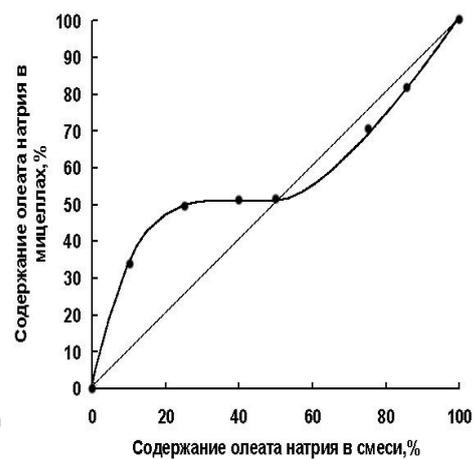


Рисунок 4 - Влияние состава бинарной смеси на состав мицелл

тов 1:4 поведение системы на границе раздела фаз жидкость - газ определяется поверхностной активностью абиетата натрия (рисунок 2). С увеличением содержания олеата натрия в смеси наблюдается резкий рост этого параметра вплоть до величины, численно равной поверхностной активности олеата натрия. Это указывает на преимущественную адсорбцию молекул олеата натрия на границе раздела фаз жидкость - газ в интервале соотношений от 3:2 и выше.

Поведение в объемной фазе раствора олеат натрия – абиетат натрия оценивалось по мицеллообразующей способности исследуемой системы (рисунок 3). Синергизм взаимного влияния компонентов проявляется вплоть до соотношения олеата и абиетата натрия 1:1. При дальнейшем увеличении доли олеата натрия в бинарной смеси в незначительной степени проявляется антагонизм. Такое поведение изучаемой системы указывает на образование смешанных мицелл постоянного состава – олеат натрия - абиетат натрия 1:1 (рисунок 4).

## 2. Коллоидно-химические свойства сульфатных лигнинов ели и березы

Лигнин – это разветвленный полиэлектролит нерегулярного строения, дифильность макромолекул которого может обуславливать проявление поверхностно-активных свойств. Различия этих свойств и поведение молекул сульфатных лигнинов хвойных и лиственных пород древесины в растворах должны определяться отличиями топологической структуры, полимолекулярных характеристик, гидрофильно-олеофильных свойств и т.д.

Анализ концентрационных зависимостей поверхностного натяжения растворов сульфатных лигнинов ели и березы (рисунок 5) показал, что они проявляют способность понижать свободную энергию на границе жидкость - газ аналогично другим высокомолекулярным поверхностно-активным соединениям. Более высокомолекулярный лигнин ели

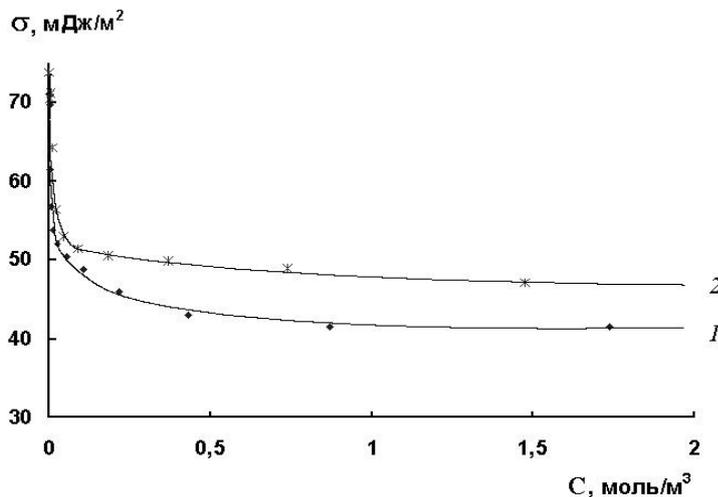


Рисунок 5 – Зависимости поверхностного натяжения от концентрации водно-щелочных растворов лигнинов: 1 – ели, 2 – березы

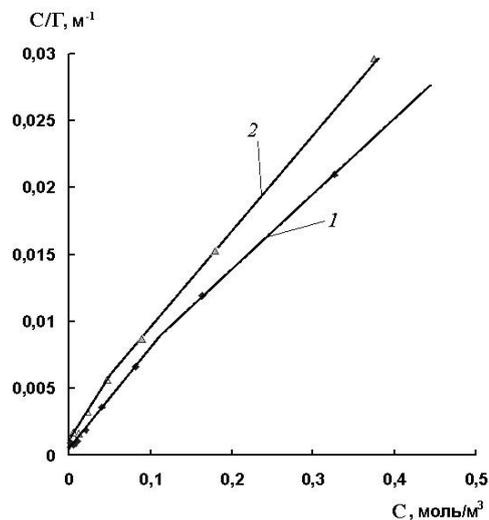


Рисунок 6 - Изотермы адсорбции на границе жидкость – газ в координатах уравнения Ленгмюра  $C/\Gamma=f(C)$  лигнинов: 1– ели, 2 – березы

обладает более высокими поверхностно-активными характеристиками по сравнению с лигнином березы. Максимальная депрессия поверхностного натяжения для раствора лигнина ели составляет  $30 \text{ мДж/м}^2$ , а для березового лигнина  $25 \text{ мДж/м}^2$ , поверхностная активность, соответственно,  $3100 \text{ мДж}\cdot\text{м/моль}$  и  $830 \text{ мДж}\cdot\text{м/моль}$ . При этом, площадь, занимаемая молекулой в заполненном монослое, сульфатного лигнина ели равна  $49 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^2$ , а у лигнина березы  $34 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^2$ . Анализ изотерм в координатах Ленгмюра (рисунок 6) свидетельствует, что с ростом концентрации на границе раздела фаз жидкость - газ молекулы сульфатных лигнинов ели и березы способны образовывать полимолекулярные слои.

При обсуждении основных параметров сформированного поверхностного слоя необходимо учитывать и кинетические зависимости адсорбционного процесса. Время достижения равновесия на границе раздела фаз жидкость - газ у изучаемых растворов сульфатных лигнинов определяется концентрацией растворов и изменяется в пределах  $3 \dots 20$  час (рисунок 7), при этом в растворах лигнина ели, имеющего большую молекулярную массу, чем лигнин березы, требуется большее время.

Экспериментальные кинетические зависимости  $\sigma = f(\tau)$  для растворов сульфатных лигнинов (таблица 2) аппроксимируются уравнениями, вид которых характерен для систем, не отвечающих требованиям идеальности адсорбционного слоя. В растворах сульфатных лигнинов ели и березы коэффициент  $n$  изменяется от 0,8 до 0,2. Т.е. при повышении концентрации и у лигнина ели и у лигнина березы взаимодействия между адсорбируемыми молекулами в поверхностном слое значительно усиливаются. При

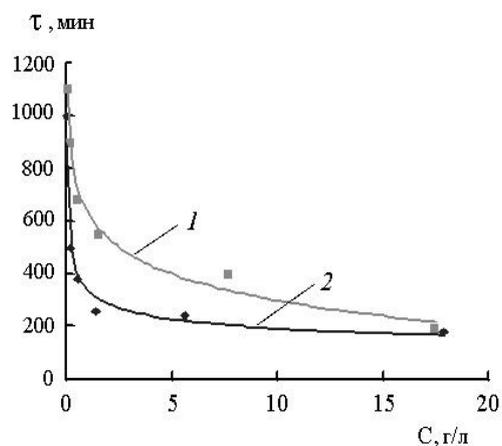


Рисунок 7 – Зависимость времени достижения адсорбционного равновесия от концентрации водно-щелочных растворов лигнинов: 1 – ели, 2 – березы

этом с ростом концентрации уменьшается время, в течение которого молекула находится в поверхностном слое. Для лигнина ели величина этого показателя несколько ниже, чем для лигнина березы, вследствие меньшей подвижности его более крупных молекул.

Таблица 2 – Уравнения аппроксимации кинетических зависимостей поверхностного натяжения растворов сульфатных лигнинов

Лигнин ели		Лигнин березы	
С, г/л	Уравнение аппроксимации	С, г/л	Уравнение аппроксимации
15,8	$\sigma_{\tau} = 30,25a^{(-0,273\tau^{0,21})} + 41,7$	5,6	$\sigma_{\tau} = 25,7a^{(-0,347\tau^{0,2})} + 45,3$
4,0	$\sigma_{\tau} = 23,76a^{(-0,191\tau^{0,24})} + 48,2$	1,4	$\sigma_{\tau} = 21,7a^{(-0,276\tau^{0,23})} + 49,3$
1,0	$\sigma_{\tau} = 15,96a^{(-0,117\tau^{0,29})} + 56$	0,17	$\sigma_{\tau} = 16,7a^{(-0,028\tau^{0,41})} + 54,1$
0,5	$\sigma_{\tau} = 12,76a^{(-0,073\tau^{0,37})} + 59,2$	0,04	$\sigma_{\tau} = 15,1a^{(-0,012\tau^{0,53})} + 55,9$
0,02	$\sigma_{\tau} = 11,46a^{(-0,0008\tau^{0,82})} + 60,5$	0,02	$\sigma_{\tau} = 13,3a^{(-0,0012\tau^{0,66})} + 57,5$

Таким образом, сульфатные лигнины являются поверхностно-активными веществами, причем у более высокомолекулярного и более гидрофобного лигнина ели поверхностно-активные ярче выражены, чем у лигнина березы. Несмотря на различия в функциональном составе и молекулярных массах сульфатные лигнины ели и березы имеют общие закономерности формирования адсорбционных слоев на границе раздела фаз жидкость - газ.

### 3. Влияние сульфатных лигнинов на коллоидно-химические свойства олеата натрия, абиетата натрия и их смеси

Влияние лигнина на коллоидно-химические свойства соединений, выбранных в представляемом исследовании в качестве моделей сульфатного мыла: олеата натрия, абиетата натрия и их смеси, оценивали по изменению поверхностно-активных характеристик и мицеллообразующей способности.

Полученные результаты позволяют констатировать, что с увеличением содержания лигнина в растворах олеата натрия и абиетата натрия скорость формирования адсорбционного слоя снижается. Экспериментальные кинетические зависимости  $\sigma = f(\tau)$  исследуемых растворов в присутствии сульфатных лигнинов (таблица 3), аналогично растворам индивидуальных компонентов, описываются уравнением (1). Отклонение адсорбционного слоя от идеального состояния, судя по величине коэффициента  $n$ , у бинарных растворов олеата натрия с лигнином близко к растворам олеата натрия и значительно выше, чем у растворов лигнинов. Это свидетельствует о большем влиянии межмолекулярных взаимодействий на процесс формирования поверхностного слоя в бинарных смесях по сравнению с растворами лигнинов.

Кинетические параметры адсорбции, определенные из уравнений аппроксимации свидетельствуют, что при формировании адсорбционного слоя в бинарной смеси абиетат

натрия - лигнин проявляются те же тенденции, что и в бинарных растворах олеат натрия - лигнин. С увеличением содержания лигнина в растворе абиетата натрия происходит ослабление межмолекулярных взаимодействий. Это свидетельствует об участии молекул лигнина в формировании поверхностного слоя.

Таблица 3 – Уравнения аппроксимации кинетических зависимостей поверхностного натяжения растворов олеата натрия, абиетата натрия и их смеси в присутствии сульфатных лигнинов

Система	Уравнение аппроксимации	Система	Уравнение аппроксимации
Олеат натрия	$\sigma_\tau = 38,8a^{(-0,40\tau^{0,20})} + 33,6$	Абиетат натрия	$\sigma_\tau = 16,6e^{(-0,022\tau^{0,5})} + 55$
Олеат натрия с 1,1 % лигнина	$\sigma_\tau = 23,76a^{(-0,40\tau^{0,23})} + 48,2$	Абиетат натрия с 5% лигнина	$\sigma_\tau = 19,6a^{(-0,005\tau^{0,63})} + 52$
Олеат натрия с 3,3 % лигнина	$\sigma_\tau = 23,7a^{(-0,40\tau^{0,20})} + 47,9$	Абиетат натрия с 10% лигнина	$\sigma_\tau = 18,7a^{(-0,001\tau^{0,65})} + 53$
Олеат натрия с 20 % лигнина	$\sigma_\tau = 19,6a^{(-0,04\tau^{0,47})} + 52$	Абиетат натрия с 50% лигнина	$\sigma_\tau = 13,3a^{(-0,004\tau^{0,60})} + 58,3$
Олеат натрия - абиетат натрия		$\sigma_\tau = 39,2a^{(-0,40\tau^{0,11})} + 32,2$	
Олеат натрия - абиетат натрия с 1% лигнина		$\sigma_\tau = 32,6a^{(-0,45\tau^{0,18})} + 39,2$	
Олеат натрия - абиетат натрия с 5% лигнина		$\sigma_\tau = 31,3a^{(-0,40\tau^{0,11})} + 39,9$	
Олеат натрия - абиетат натрия с 50% лигнина		$\sigma_\tau = 36,2a^{(-0,67\tau^{0,17})} + 35,2$	
Лигнин ели	$\sigma_\tau = 11,46a^{(-0,0008\tau^{0,8164})} + 60,5$		

На изотермах поверхностного натяжения бинарных растворов олеата натрия с добавками лигнина ели (рисунок 8) были обнаружены нехарактерные для классических ПАВ изломы. Представленные зависимости характеризуются наличием двух участков. На начальном участке ветви изотерм бинарных растворов выходят на первое плато, где равновесное поверхностное натяжение соответствует величине близкой к определенной ранее для лигнина ели (депрессия поверхностного натяжения величины 25...30 мДж/м<sup>2</sup>). С увеличением

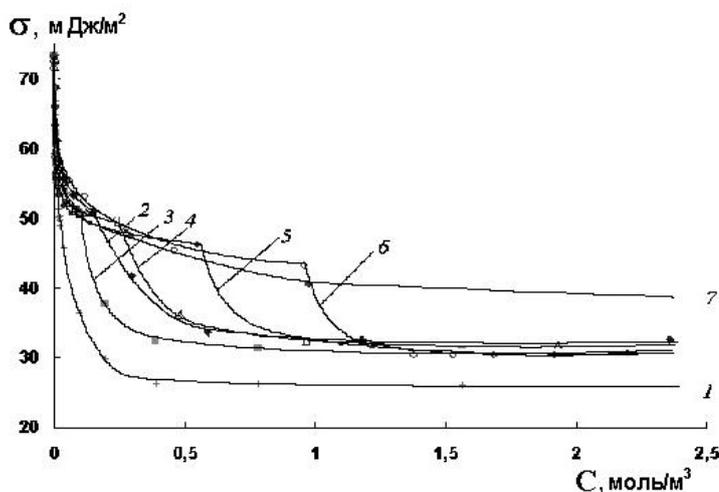


Рисунок 8 - Зависимости поверхностного натяжения от концентрации растворов 1-олеата натрия; олеата натрия, содержащего лигнин ели в количестве: 2-1 %, 3-3 %, 4-10 %, 5-20 %, 6-50 %; 7-лигнина ели

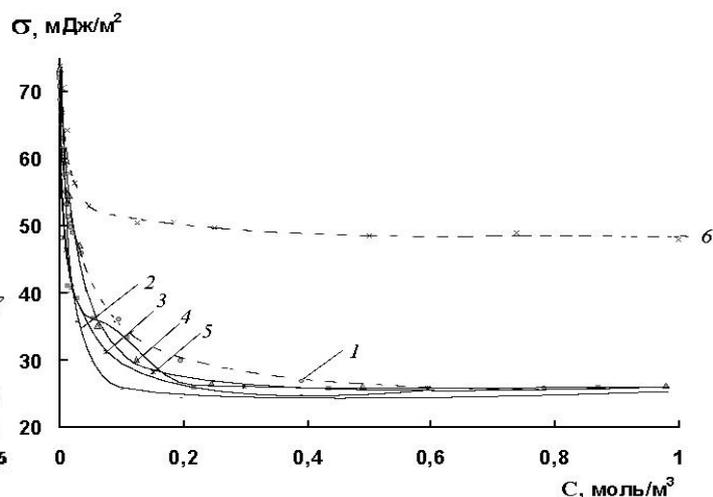


Рисунок 9 - Зависимости поверхностного натяжения от концентрации растворов 1-олеата натрия, олеата натрия, содержащего лигнин березы в количестве: 2-1 %, 3-5 %, 4-10 %, 5-20 %; 6-лигнина березы

концентрации бинарных растворов происходит резкое снижение поверхностного натяжения, после чего ветви кривых выходят на второе плато при величине поверхностного натяжения, близкой к величине олеата натрия (депрессия поверхностного натяжения  $40 \dots 42 \text{ мДж/м}^2$ ). Интересно, что чем выше доля лигнина ели в системе, тем больше концентрации бинарных растворов, при которых наблюдаются изломы на зависимостях. Влияние лигнина березы, отличающегося меньшей молекулярной массой и большей гидрофильностью, на поведение олеата натрия на границе раздела фаз жидкость - газ проявляется не так ярко, как в случае с лигнином ели.

Полученные зависимости можно интерпретировать следующим образом. Молекулы елового лигнина по размеру много больше, чем молекулы олеата натрия ( $M_w$  лигнина = 9700, молекулярная масса олеата натрия = 304,5). Соответственно,

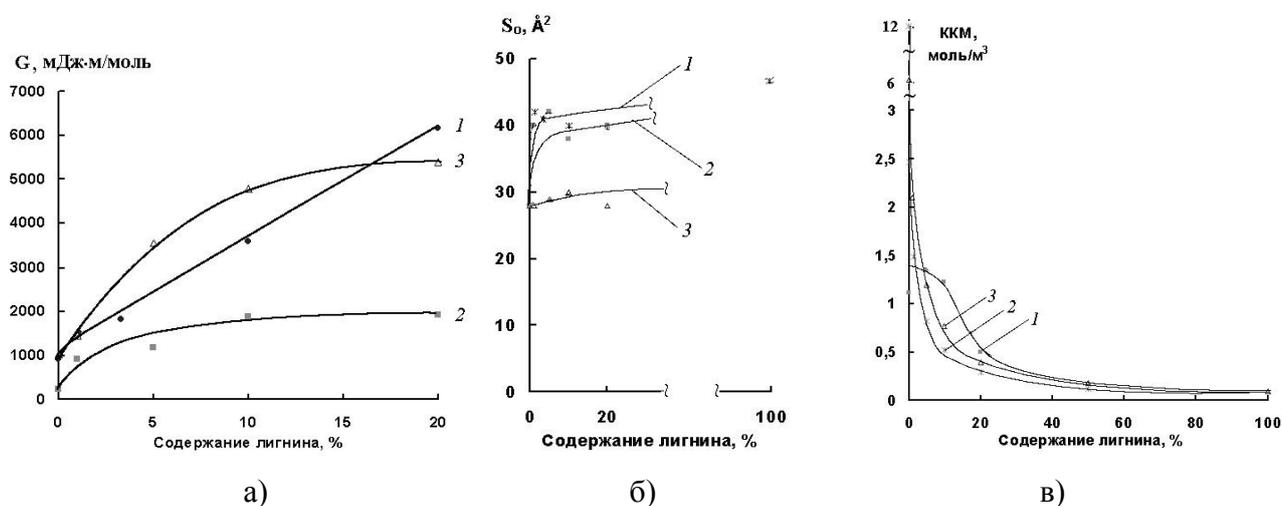


Рисунок 10 – Зависимости: а) поверхностной активности; б) площади, занимаемой молекулой в заполненном мономолекулярном слое; в) ККМ от содержания лигнина ели в растворах 1 – олеата натрия; 2 – абиетата натрия; 3 – смеси олеат натрия - абиетат натрия

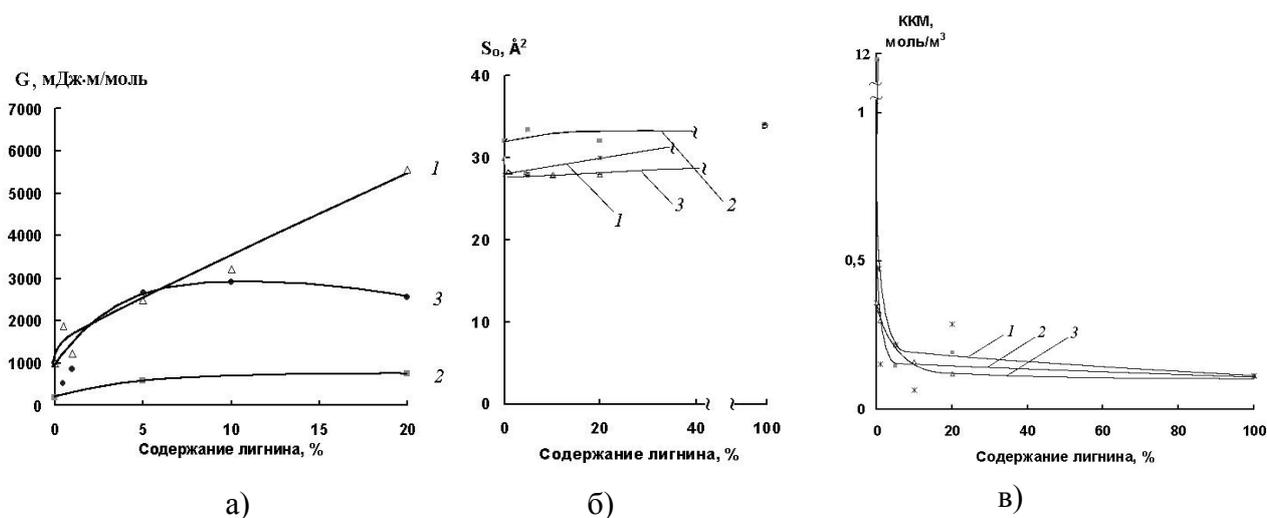


Рисунок 11 – Зависимости: а) поверхностной активности; б) площади, занимаемой молекулой в заполненном мономолекулярном слое; в) ККМ от содержания лигнина березы в растворах: 1 – олеата натрия; 2 – абиетата натрия; 3 – смеси олеат натрия - абиетат натрия

молекула лигнина ели снижает поверхностное натяжение в большей степени, чем молекула олеата натрия, что подтверждается величинами поверхностной активности (соответственно, 3100 мДж\*м/моль и 950 мДж\*м/моль). Таким образом, в области низких концентраций снижение свободной энергии системы определяется преимущественно адсорбцией в поверхностный слой молекул лигнина. С ростом концентрации раствора в бинарной системе возрастает количество несвязанных с лигнином молекул олеата натрия. Они встраиваются в структуру поверхностного слоя, обеспечивая плотность упаковки, характерную для олеата натрия. Подтверждением этого является то, что влияние лигнина березы, размер молекул которого почти в три раза меньше, чем у лигнина ели, на поведение олеата натрия (рисунок 9), проявляется не так ярко.

Зависимости поверхностного натяжения (рисунок 8, 9), поверхностной активности (рисунки 10 а, 11 а) площадей, занимаемых молекулами в незаполненном мономолекулярном слое (рисунок 10 б, 11 б), позволяют заключить, что добавка лигнина в раствор олеата натрия, приводит к образованию ассоциатов лигнин - олеат натрия. При этом в области низких концентраций бинарного раствора для молекул олеата натрия энергетически выгоднее и, соответственно, легче протекает ассоциация с молекулами лигнина, чем адсорбция в поверхностный слой на границу раздела фаз жидкость - газ, который преимущественно заполняют молекулы лигнина или образовавшиеся ассоциаты. Об участии ассоциатов в формировании поверхностного слоя свидетельствует повышение поверхностной активности с увеличением содержания лигнина в бинарной смеси с олеатом натрия. С ростом концентрации раствора в бинарной системе возрастает количество несвязанных с лигнином молекул олеата натрия, которые встраиваются в структуру поверхностного слоя, обеспечивая плотность упаковки, характерную для олеата натрия.

В отличие от изотерм поверхностного натяжения растворов олеата натрия с лигнинами концентрационные зависимости для бинарных смесей абиетата натрия с лигнинами ели и березы (рисунки 12, 13) имеют классический вид без изломов. При концентрациях, соответствующих заполненному адсорбционному слою, изотермы изучаемых растворов приближаются к значению поверхностного натяжения, характерному для абиетата натрия. С увеличением содержания лигнина в смеси равновесные значения поверхностного натяжения достигаются при меньших концентрациях бинарного раствора. С увеличением содержания лигнинов в растворе абиетата натрия наблюдается рост поверхностной активности (рисунки 10 а, 11 а), однако не такой резкий, как в случае бинарной смеси олеат натрия - лигнин. Зависимости площадей (рисунки 10 б, 11 б), занимаемых молекулами в монослое, отклоняются от прямолинейности в область более высоких значений этого параметра, что свидетельствует о значительном влиянии взаимодействий между молекулами лигнина и абиетата натрия на процесс формирования адсорбционного слоя на границе раздела фаз жидкость - газ.

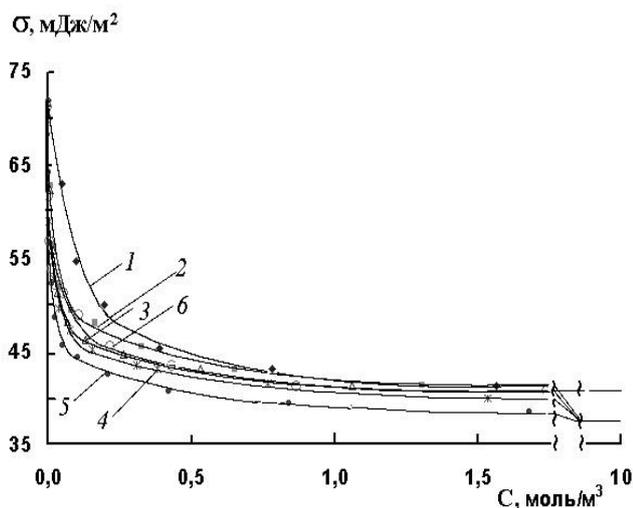


Рисунок 12 – Зависимости поверхностного натяжения растворов: 1)-абиетата натрия; абиетата натрия, содержащего лигнин ели в количестве: 2- 1 %, 3-10 %, 4-20 %, 5-50 %; 6 – лигнина ели от концентрации

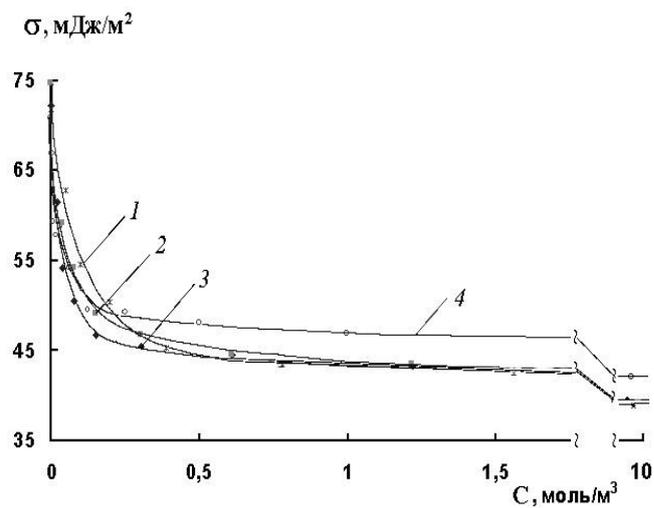


Рисунок 13 – Зависимости поверхностного натяжения растворов: 1)- абиетата натрия; абиетата натрия, содержащего лигнин березы в количестве: 2- 2-5 %, 3-20 %; 4 – лигнина березы от концентрации

Зависимость значений ККМ от содержания лигнина в бинарной смеси с абиетатом натрия показывает (рисунки 10 в, 11 в), что молекулы лигнинов и ели и березы, также как и в случае с бинарной смесью олеат натрия - лигнин, снижают концентрацию, при которой происходит мицеллообразование. Причем добавка лигнинов к раствору абиетата натрия приводит к более резкому снижению ККМ, чем в случае с олеатом натрия. Уже при 5 %-ном содержании в бинарной смеси лигнина ели ККМ снижается в 5 раз, а лигнина березы – почти в 20 раз. Это свидетельствует о большей склонности абиетата натрия к образованию в объеме раствора ассоциатов с молекулами лигнина по сравнению с олеатом натрия.

Добавка лигнинов к смеси олеат натрия - абиетат натрия приводит к увеличению времени, необходимого для достижения адсорбционного равновесия на границе раздела фаз жидкость - газ, аналогично тому, как это отмечалось выше для растворов олеата натрия и абиетата натрия. Кинетические параметры процесса формирования адсорбционного слоя в тройной системе по значениям близки к рассчитанным для раствора олеат натрия - лигнин (таблица 2). Концентрационные зависимости поверхностного натяжения для тройных систем имеют классический вид кривых без изломов (рисунки 14, 15), причем в растворах всех смесей поверхностное натяжение снижается до значений, характерных для олеата натрия. Для насыщения поверхностного слоя требуется тем меньшая концентрация раствора, чем выше содержание лигнина в системе. Поверхностная активность тройной системы возрастает с увеличением содержания лигнина в смеси (рисунки 10 а, 11 а). При этом величина площади, занимаемая молекулой в заполненном адсорбционном слое, соответствует величине этого параметра у олеата натрия.

При рассмотрении поведения тройной смеси в объемной фазе раствора установлено, что добавка лигнинов, как ели, так и березы в раствор олеат натрия - абиетат натрия поло-

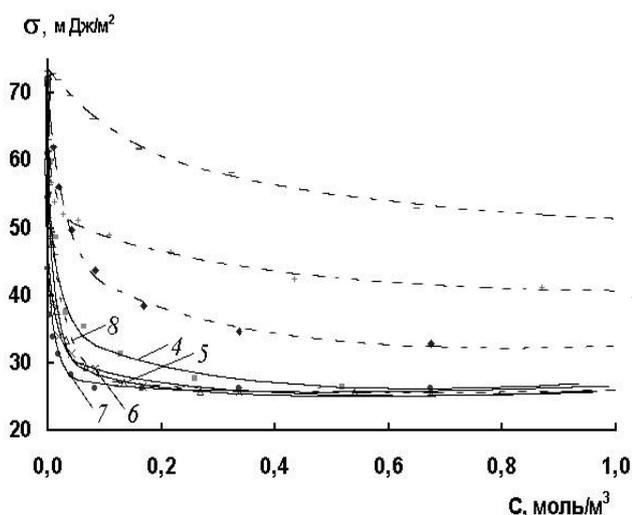


Рисунок 14 – Зависимости поверхностного натяжения растворов: 1 – абиетата натрия; 2 – лигнина ели, 3 – смеси олеат натрия - абиетат натрия, смеси олеат натрия - абиетат натрия, содержащего лигнин ели в количестве: 4 – 1 %, 5 – 10 %, 6 – 20 %. 7 – 50 %; 8 – олеата натрия от концентрации

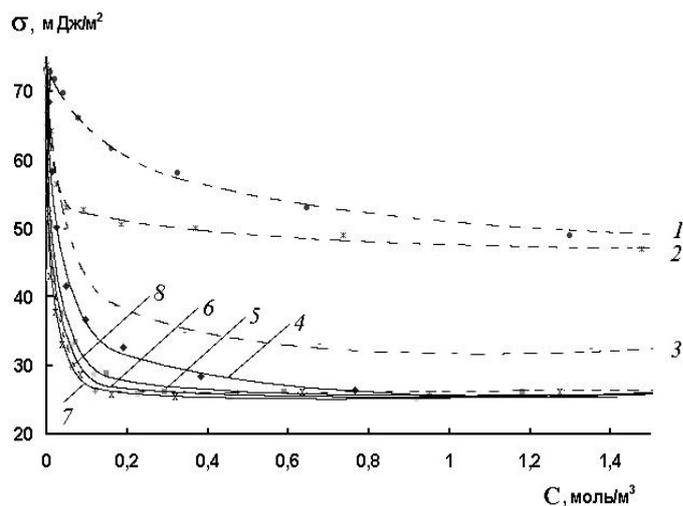


Рисунок 15 – Зависимости поверхностного натяжения растворов: 1 – абиетата натрия; 2 – лигнина березы, 3 – смеси олеат натрия - абиетат натрия, смеси олеат натрия - абиетат натрия, содержащего лигнин березы в количестве: 4 – 1 %, 5 – 10 %, 6 – 20 %. 7 – 50 %; 8 – олеата натрия от концентрации

жительно сказывается на процессе мицеллообразования, причем в тройной смеси ККМ снижается более резко, чем в изученных бинарных смесях.

Исходя из представленных выше результатов, можно сделать заключение, что в тройных смесях формирование поверхностного слоя на границе раздела фаз жидкость - газ определяется преимущественно поверхностно-активными свойствами олеата натрия, а поведение в растворе – ассоциацией абиетата натрия с лигнином.

#### 4. Влияние коллоидно-химических свойств на поведение сульфатного мыла при разложении

Ранее было установлено, что увеличение содержания лигнина приводит к значительному снижению выхода таллового масла. Логично предположить, что изменение коллоидно-химических свойств модельных растворов в присутствии лигнина будет отражаться на способности этих систем к разделению в процессе разложения.

Экспериментальные данные, представленные в предыдущем разделе, указывают на то, что присутствие лигнина влияет на объемные свойства и поверхностную активность изучаемых модельных систем. Это проявляется на зависимостях ККМ и поверхностной активности от содержания лигнина в растворах олеата натрия и смеси олеат натрия - абиетат натрия.

Нами предпринята попытка установления корреляционной зависимости между показателями: выход масляной фазы, поверхностная активность и ККМ в бинарных и тройных системах с различным содержанием лигнина.

Оценка влияния лигнинов на расслаивание эмульсий проводилась путем изучения процесса разделения фаз, образующихся в результате обработки 30 %-ной серной кислотой

модельных смесей олеат натрия - вода, олеат натрия - абиетат натрия - вода с градиентно внесенными количествами лигнина ели.

На рисунке 16 представлены результаты по зависимости объема выделившегося масла от содержания лигнина в смеси. Экспериментальные данные показывают, что для двойной системы олеат натрия - лигнин ели выход масляной фазы не превышает 30 %, в то время как в тройной системе минимальный выход масла составляет 79 %. Полученные данные подтверждают вывод о том, что присутствие абиетата натрия в масляной фазе способствует более полному разделению системы. Присутствие абиетата натрия позволяет значительно повысить эффективность разделения системы за счет того, что в тройных системах олеат натрия - абиетат натрия - лигнин в объемной фазе раствора протекает преимущественно ассоциация молекул лигнина и абиетата натрия. Это приводит с одной стороны, как было показано выше, к изменению коллоидно-химических свойств изучаемых систем, а с другой, препятствует адсорбции лигнина на поверхности образующихся в процессе разложения капель масла, в составе которого преобладает олеиновая кислота.

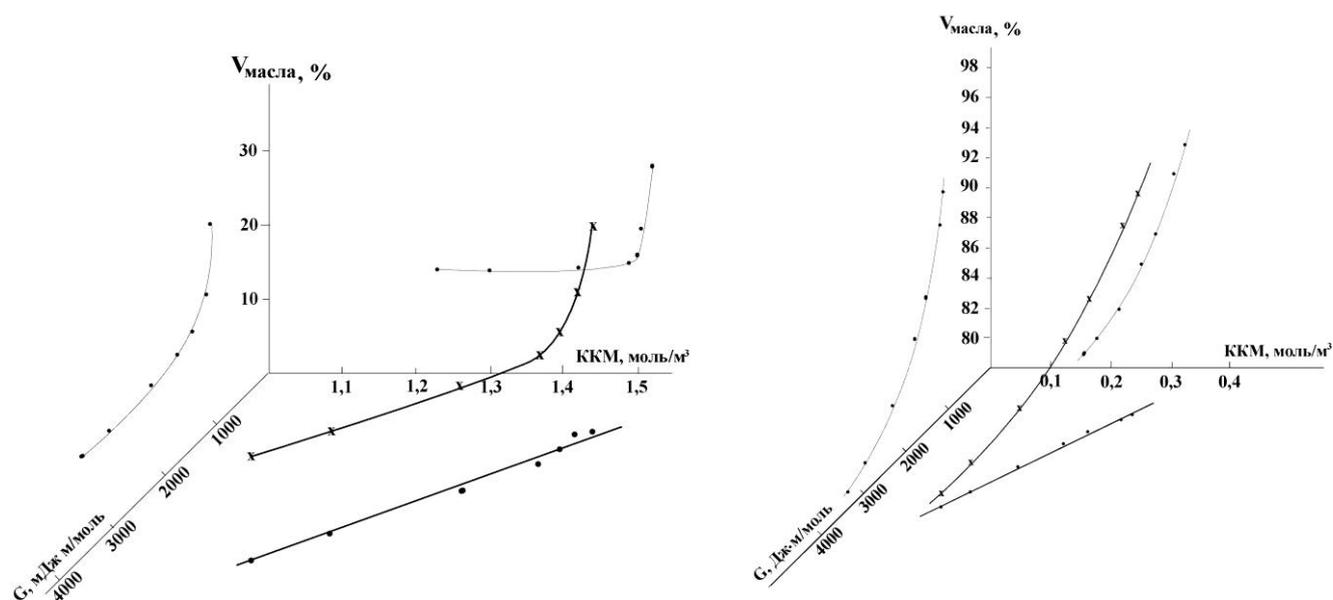


Рисунок 16 - Зависимость выхода масляной фазы при разделении смесей: а) олеиновая кислота – вода, б) олеиновая кислота – абиетиновая кислота – вода в присутствии лигнина ели от поверхностной активности и ККМ растворов: а) олеат натрия – лигнин ели, б) олеат натрия – абиетат натрия - лигнин ели

Поскольку добавка лигнина приводит к изменению поверхностной активности и ККМ модельных систем, логично предположить, что существует взаимосвязь между величиной ККМ и поверхностной активностью – с одной стороны и с выходом масла – с другой. Для того чтобы оценить влияние параметров, характеризующих коллоидно-химические свойства системы, на поведение ее в процессе разложения, экспериментальные данные представили в пространственных координатах. Можно отметить подобие вида экспериментальных зависимостей  $V = f(G)$  в растворах олеата натрия и смеси олеат натрия -

абиегат натрия с добавками лигнина ели. Т.е. при снижении поверхностной активности выход масла увеличивается. Зависимости  $V = f(KKM)$  для указанных систем заметно различаются. Несмотря на это, тенденция к увеличению выхода масла при увеличении ККМ и в том и в другом случае сохраняется. Пространственные кривые  $V = f(G, KKM)$  наглядно показывают, что изменение анализируемого параметра (объема выделившегося масла) зависит как от поверхностной активности, так и от ККМ изучаемых систем.

Для оценки вклада каждого из факторов в изменение функции нами была проведена экстраполяция на плоскую траекторию кривой  $V = f(G, KKM)$ . Полученные данные свидетельствуют о том, что плоская траектория укладывается на прямую, которая при достоверной вероятности 0,98 описывается уравнением: для бинарной системы  $y = -0,1163 \cdot x + 1,6633$ , а для тройной  $y = -0,0889 \cdot x + 0,4945$ . Тангенс угла наклона прямой в случае тройной смеси в 1,5 раза меньше, чем в бинарной. Различия в коэффициентах уравнений, описывающих плоскую траекторию кривой можно объяснить тем, что процесс разделения фаз при разложении различен.

Таким образом, обработка экспериментальных данных позволяет установить количественную взаимосвязь между выходом масляной фазы с показателями поверхностной активности и ККМ в системах олеат натрия - лигнин и олеат натрия - абиегат натрия - лигнин при их разложении подкислением.

Следовательно, при выборе условий разложения сульфатного мыла, обеспечивающего максимальный выход таллового масла, необходимо стремиться с одной стороны – к снижению поверхностной активности гетерогенной системы, а с другой – к увеличению ККМ.

## ВЫВОДЫ

1. В результате исследования коллоидно-химических свойств систем, моделирующих сульфатное мыло, установлена корреляционная зависимость между выходом масляной фазы при разложении и показателями поверхностная активность и ККМ растворов олеат натрия - лигнин ели и олеат натрия - абиегат натрия - лигнин ели.
2. ККМ и поверхностная активность бинарных растворов олеат натрия - абиегат натрия отклоняются от аддитивности. До соотношения компонентов 1:4 проявляется синергизм взаимного влияния, с соотношения 3:1 начинает проявляться антагонизм.
3. Установлено, что сульфатные лигнины ели и березы адсорбируются на границе раздела фаз жидкость - газ с образованием полимолекулярных покрытий. Равновесные значения поверхностного натяжения устанавливаются через 4...20 часов с момента образования поверхностного слоя. Сульфатный лигнин ели характеризуется более высокой поверхностной активностью по сравнению с лигнином березы.

4. При изучении коллоидно-химических свойств бинарных растворов олеат натрия - лигнин выявлено, что в разбавленных растворах молекулы олеата натрия образуют ассоциаты с молекулами лигнина, а формирование адсорбционного слоя на границе раздела фаз жидкость - газ обеспечивается молекулами лигнина и ассоциатами лигнин - олеат натрия. С увеличением концентрации бинарных растворов вклад молекул олеата натрия в процесс адсорбции возрастает.
5. В растворах абиетат натрия - лигнин преобладающим является процесс образования ассоциатов абиетат - лигнин в объемной фазе раствора по сравнению с совместным формированием адсорбционного слоя.
6. В тройных системах олеат натрия - абиетат натрия - лигнины формирование поверхностного слоя на границе раздела фаз жидкость - газ определяется преимущественно свойствами олеата натрия, а поведение в растворе – ассоциатами абиетата натрия с лигнином.
7. При выборе условий разложения сульфатного мыла, обеспечивающего максимальный выход таллового масла, необходимо обеспечить снижение поверхностной активности и увеличение ККМ гетерогенной системы.

***Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:***

1. Труфанова М.В., Селянина С.Б. Влияние минеральных компонентов на процесс утилизации отработанных варочных растворов сульфат-целлюлозного производства / Международный молодежный экологический форум стран Баренц-региона, материалы форума, Архангельск, 2-5 июля 2001г. – Архангельск: Изд-во АГТУ. – 2001. – С.167-168.

2. Труфанова М.В., Вишнякова А.П., Прокшин Г.Ф., Гусакова М.А., Селянина С.Б. Распределение экстрактивных смолистых веществ в ходе сульфатной варки лиственных пород древесины / Международная молодежная конференция «Экология 2003», тезисы конференции, Архангельск, 17-19 июня 2003г. – Архангельск: Изд-во АГТУ. - 2003. - С.126.

3. Труфанова М.В., Вишнякова А.П., Прокшин Г.Ф., Селянина С.Б. Влияние поверхностно-активных веществ на процесс сульфатной делигнификации растительных волокон / Международный научно-практический семинар «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы», Иваново – 2005.- С.219-223.

4. Труфанова М.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И. Коллоидно-химические свойства растворов при получении волокнистых материалов методом сульфатной делигнификации / Международный научно-практический семинар «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы», Иваново – 2005. - С.223 - 226.

5. Труфанова М.В., Селянина С.Б., Селиванова Н.В. Характеристика поверхностно-активных свойств водно-щелочных растворов сульфатного лигнина / Международная кон-

ференция «Физикохимия лигнина», материалы конференции, Архангельск, 3-6 июля 2005г. – Архангельск: Изд-во АГТУ. – 2005. - С.48-51.

6. Труфанова М.В., Селянина С.Б. Влияние лигнина на мицеллообразующую способность поверхностно-активных веществ растительного происхождения / IV Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ», тезисы конференции, Сыктывкар, -2006. – С.463

7. Afanasiev N.I., Selyanina S.B., Selivanova N.V., Trufanova M.V. Influence of timber species and polymolecular characteristics of sulfate lignin on properties of solutions and emulsions / 8th ILI Forum, Rome. – 2007. - P. 122-125.

8. Труфанова М.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И. Влияние олеата натрия на свойства водно-щелочных растворов сульфатного лигнина / Международная конференции «Физикохимия лигнина», материалы конференции, Архангельск, 11-15 июня 2007г. – Архангельск: Изд-во АГТУ. – 2007. - С.98-102.

9. Труфанова М.В., Селиванова Н.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И., Макаревич Н.А. Кинетические характеристики поверхностного слоя водно-щелочных растворов сульфатного лигнина / Международная конференции «Физикохимия лигнина», материалы конференции, Архангельск, 11-15 июня 2007г. – Архангельск: Изд-во АГТУ. – 2007. - С.161-165.

10. Труфанова М.В., Селянина С.Б., Поверхностно-активные свойства растворов, образующихся при сульфатной делигнификации древесины / Международная молодежная конференция «Экология 2007», материалы конференции, Архангельск, 18-21 июня 2007г. – Архангельск: Изд-во АГТУ. - 2007. - С.135-137.

11. Труфанова М.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И. Влияние лигнина ели на мицеллообразующую способность поверхностно-активных веществ растительного происхождения // Химия растительного сырья. - Барнаул. – 2007. - №2. - С. 27-32

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с заверенными подписями присылать по адресу: 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Архангельский государственный технический университет. Диссертационный совет Д 212.008.02.