

ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Demyantseva E.Yu., Andranovich O.S., Smith R.A., Schiraya K.V.

SULFATE SOAP AGGREGATION IN SURFACTANTS SOLUTIONS

Demyantseva E.Yu., Russia, PhD, St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design The Higher School of Technologies and Power Engineering

Andranovich O.S., Russia, student, St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design The Higher School of Technologies and Power Engineering

Smith R.A., Russia, post graduate student, St. Petersburg State University of Industrial Technology and The Higher School of Technologies and Power Engineering

Schiraya K.V., Russian, student, St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design The Higher School of Technologies and Power Engineering

Abstract

The influence of temperature and surfactants addition on the micelle formation of the sulfate soap solutions are presented in this paper. The obtained results will be a basis for a new energy-saving technology of sulphate soap extraction from sulphate black liquor.

Keywords: surface-active agents, micelle formation, demulsifier

Введение

Технологический процесс целлюлозно-бумажного производства можно рассматривать как разнообразные превращения многокомпонентных сложнейших дисперсных систем, изменения и свойства которых подчиняются коллоидно-химическим закономерностям. Во многом именно коллоидно-химические свойства дисперсных систем на основных стадиях производства определяют качество продукции, основные экономические показатели производства, возможности совершенствования технологии, ресурсосбережения.

Существующая в настоящее время технология выделения вторичных продуктов имеет ряд существенных недостатков (низкая эффективность выделения, высокая энергоемкость). Эффективность извлечения сульфатного мыла составляет не более 50%. Это связано с тем, что в основном происходит выделение грубодисперсной фракции, а молекулярно – и коллоидно- растворенное мыло остается в щелоке. Полученные знания о природе этих систем [1] позволяя.т, прежде всего, направленно регулировать агрегативную и седиментационную устойчивость сульфатного мыла. Это даст возможность разработать научные основы новых более совершенных технологий получения вторичных продуктов делигнификации древесины, более глубокого использования ее биомассы, включения в ассортимент целлюлозно-бумажных предприятий ценных биологически активных веществ.

В связи с этим для выделения сульфатного мыла необходимо исследовать влияние наиболее эффективных для таких систем факторов, способствующих их максимальной агрегативной и седиментационной неустойчивости. Ими могут быть изменение температуры, добавки вспомогательных веществ, в том числе поверхностно-активных , способных перевести молекулярно-растворенное сульфатное мыло в гетерогенное состояние.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования было выбрано сульфатное мыло лиственной и хвойной древесины.

Для изучения влияния на мицеллообразующую способность сульфатного мыла были использованы следующие вещества: лигносульфонаты - водорастворимые производные природного полимера лигнина, содержащими метоксильные (12-15%), фенольные (2-3%) и алифатические гидроксильные (7-9%), карбонильные (3-4%) и сульфоксильные (12-14%) функциональные группы; неионогенное поверхностно-активное вещество синтанол ДС-10 (смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных высших жирных спиртов).

Измерения поверхностного натяжения проводили методом отрыва кольца Дю-Нуи. Диаметр платинового кольца составил 22 мм. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду с удельной электропроводностью 3 мкСм/см. На всех изученных изотермах поверхностного натяжения отсутствует минимум, характерный для примесей, поэтому все объекты исследования дополнительной очистке не подвергали. Погрешность измерения поверхностного натяжения составила 5%.

Для подтверждения гетерогенности исследуемых систем определялся средний размер частиц дисперсной фазы методом спектров мутности.

Результаты и обсуждения

В работе были проанализированы зависимости поверхностного натяжения растворов лиственного, хвойного и облагороженного сульфатного мыла при разных температурах (рис.1), определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Как видно из рис.1 повышение температуры не способствует увеличению мицеллярной доли сульфатного мыла, что можно объяснить анионным характером растворов.

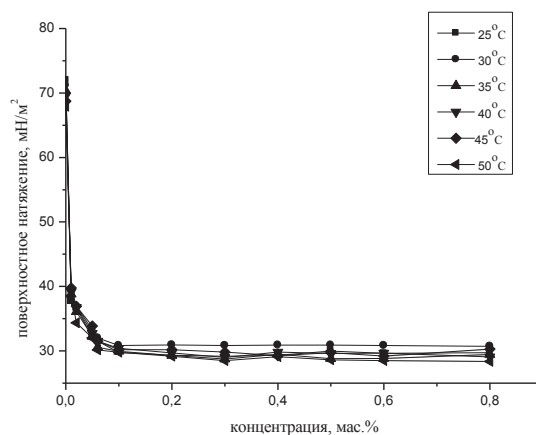


Рис.1. Изотерма зависимости поверхностного натяжения сульфатного мыла от концентрации при различных температурах.

Проведенные авторами статьи работы по исследованию дисперсного состава водно-щелочных и сульфатных варочных растворов органических компонентов древесины показали, что эти системы являются гетерогенными с преобладающей долей наночастиц, агрегативно неустойчивых при понижении температуры [1]. В результате гетерокоагуляции образуются коагуляционные соединения, состоящие из лигнина, производных углеводной части древесины и смолы. Как было показано [2] сульфатный лигнин оказывает стабилизирующее действие на смолистые компоненты. Для дестабилизации системы смола-лигнин, присутствующей в черном щелоке, необходимо вытеснить лигнин в водную фазу из поверхностного слоя, например, за счет увеличения его гидрофильности. В соответствии с современными представлениями, такое действие могут оказывать поверхностно-активные вещества. Деэмульгирующим эффектом могут обладать лигносульфонаты, относящиеся к классу анионоактивных веществ, поэтому был рассмотрено

влияние данного вещества на мицеллообразующие свойства сульфатного мыла. Результаты исследования представлены в табл.1.

Таблица 1.
Характеристика мицеллообразующей способности сульфатного мыла.

Наименование объекта	ККМ, %,масс.			
	20°C	30°C	40°C	60°C
раствор сульфатного мыла лиственного	0,73	0,71	0,70	0,73
раствор сульфатного мыла хвойного	0,75	0,81	0,83	0,85
Раствор облагороженного сульфатного мыла	0,12	0,1	0,11	0,14
раствор сульфатного мыла лиственного с лигносульфонатом	0,5	0,45	0,42	0,39
раствор сульфатного мыла хвойного с лигносульфонатом	0,6	0,64	0,67	0,69

Как видно из табл.1 влияние температуры на ККМ лиственного и облагороженного сульфатного мыла незначительно. При увеличении температуры с 20 °С до 60 °С мицеллообразование у сульфатного мыла хвойного ухудшается, что наблюдается в повышении ККМ. Это связано с тем, что соединения с прямой цепью – соли жирных кислот преимущественно содержащиеся в сульфатном мыле лиственном - ассоциируются легче, чем с полициклическими коллоидными электролитами (абиетат натрия), содержащийся преимущественно в сульфатном мыле хвойном. Добавка лигнина снижает скорость заполнения адсорбционного слоя. Учитывая выявленные особенности формирования адсорбционного слоя лигнина и сульфатного мыла в его присутствии, наиболее точные результаты измерения поверхностного натяжения можно получить только в равновесных условиях. В связи с этим измерение поверхностного натяжения растворов проводили через 20 часов после приготовления растворов. Как оказалось, существенного влияния на мицеллообразование лигносульфонат не оказывает.

Для интенсификации процесса выделения сульфатного мыла было рассмотрено введение неионогенного поверхностно-активного вещества (НПАВ) синтанола ДС-10 в раствор сульфатного мыла. Как видно из рис.2 добавление НПАВ синтанола ДС-10 приводит к синергетическому эффекту во всем диапазоне представленных смесей, особенно данное влияние заметно в значениях поверхностной активности веществ. Наиболее сильное влияние на мицеллообразующие свойства сульфатного мыла оказывает добавка НПАВ в количестве 10%. ККМ сульфатного мыла

снижается до 0,05 мас.%, тем самым увеличивается дисперсная доля сульфатного мыла на 20% с дальнейшей перспективой коагуляционного выделения данных веществ.

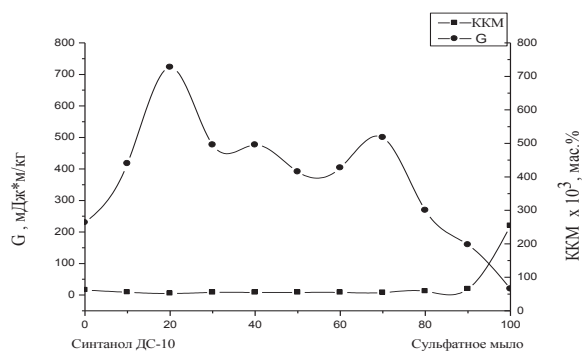


Рис. 2 Влияние добавки синтанола ДС-10 на критическую концентрацию мицеллообразования и поверхностную активность сульфатного мыла

Для подтверждения агрегативной неустойчивости исследуемых систем при воздействии выбранных веществ в работе был определен средний размер и частичная концентрация частиц дисперсной фазы методом спектров мутности [3]. Полученные данные представлены в табл.3 и на рис. 3.

Таблица 3
Средний размер частиц и частичная концентрация растворов сульфатного мыла

Наименование объекта	средний радиус частиц, нм	число частиц в 1 л раствора
раствор сульфатного мыла лиственного	871	$1,56 \cdot 10^{10}$
раствор сульфатного мыла хвойного	963	$1,44 \cdot 10^{10}$
раствор сульфатного мыла лиственного с лигносульфонатом	1088	$2,02 \cdot 10^{10}$
раствор сульфатного мыла хвойного с лигносульфонатом	1119	$2,75 \cdot 10^{10}$
раствор сульфатного мыла с добавлением синтанола ДС-10	1867,75	$3,15 \cdot 10^9$

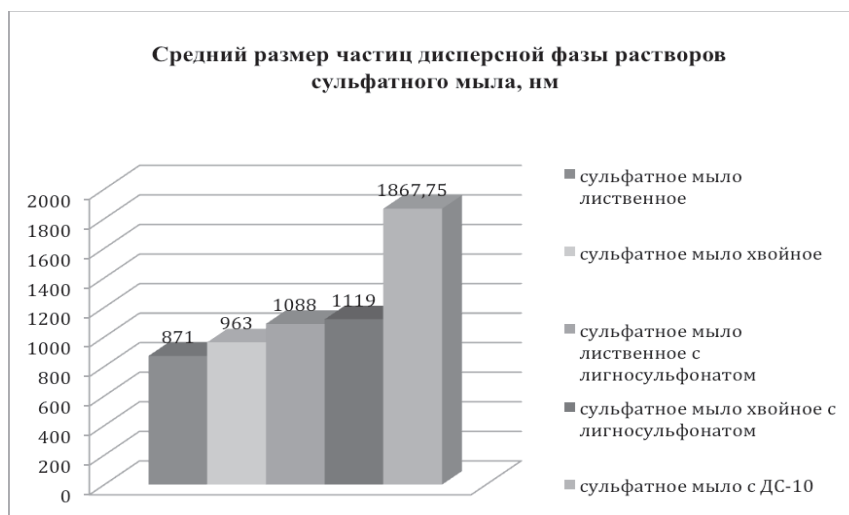


Рис.3 Влияние поверхностно-активных добавок на дисперсность сульфатного мыла

Как видно из табл.3 и рис.3 все исследуемые растворы представляют собой микрогетерогенные агрегативно неустойчивые системы. При введении различных добавок происходит укрупнение частиц сульфатного мыла. Особенно данное влияние заметно при добавлении НПАВ синтанола ДС-10.

Проведенные исследования могут стать основой для разработки научных основ принципиально прогрессивной технологии получения вторичных продуктов делигнификации древесины (сульфатного мыла), исключая недостатки существующей в настоящее время. Производство этих продуктов может составить более 25% дохода целлюлозно-бумажных предприятий и тем самым повысить их рентабельность.

Выводы:

1. Показано, что повышение температуры не оказывает существенного влияния на агрегативную устойчивость частиц сульфатного мыла.

2. Установлено, что поверхностно-активные добавки усиливают мицеллообразование сульфатного мыла, увеличивают дисперсную часть с дальнейшей перспективой коагуляционного выделения сульфатного мыла из производственных растворов.

References:

- [1] Lysogorskaya N.P. On the heterogeneity of aqueous alkaline solutions of sulphate lignin and wood resin / N.P.Lysogorskaya, E.Yu.Demyantseva, V.V.Klyubin. // Kolloid. J.-2002. – Vol.64.- №3.- p.427-429.
- [2] Selyanina S.B., Selivanova N.V., Afanasiev N.I., Trufanova M.V. The model investigations of the behaviour of heterogeneous systems with participation of lignin and extractive substances / 8th EWLP, poster presentations, Riga, Latvia.-2004.-P.285-289.
- [3] Klenin, I. V., Shchyogolev S. Yu., Lavrushin V. I. Characteristic functions of light scattering of disperse systems. Saratov: Publishing house Sarat. University, 1977, 176 p.