

*На правах рукописи*

**ЯКУБОВА ОЛЬГА СЕРГЕЕВНА**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ  
СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ПРИ ЕГО ВЫДЕЛЕНИИ ИЗ ЧЕРНОГО  
ЩЕЛОКА**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы  
дерева; химия древесины

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Санкт-Петербург– 2022

Работа выполнена на кафедре «Физической и коллоидной химии»  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет  
промышленных технологий и дизайна»

Научный руководитель: **Демьянцева Елена Юрьевна**  
кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ  
ВО «Санкт-Петербургский государственный  
университет промышленных технологий и  
дизайна», кафедра физической и коллоидной  
химии, доцент

Официальные оппоненты: **Вураско Алеся Валерьевна**  
доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой технологий  
целлюлозно-бумажных производств и  
переработки полимеров ФГБОУ ВО  
«Уральский государственный  
лесотехнический университет»

**Красиков Валерий Дмитриевич**  
доктор химических наук, главный научный  
сотрудник лаборатории № 20, ФГБУН  
Институт высокомолекулярных соединений  
РАН

Ведущая организация Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшее  
образования «Северный (Арктический)  
федеральный университет имени М.В.  
Ломоносова»

Защита состоится «19» мая 2022 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.236.08 при ФГБОУ ВО «Санкт-  
Петербургский государственный университет промышленных технологий  
и дизайна», по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПбГУПТД.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим  
направлять по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д. 4.

Автореферат разослан: «    » 2022 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Махотина Людмила Герцевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы**

Перспективным направлением биорефайнинга древесины является переработка черного щелока с максимально возможным извлечением в составе сульфатного мыла (СМ) солей органических кислот, неомыляемых веществ, в том числе  $\beta$ -ситостерина, обладающих биологически активными свойствами. Существующая технология выделения сульфатного мыла основана на преимущественном извлечении грубодисперсной фракции, при этом коллоидно- и молекулярно-растворенные фракции мыла, особенно после варки лиственных пород древесины, остаются в отработанном растворе, что приводит к потерям ценных веществ. Применение в процессах извлечения СМ поверхностно-активных веществ, способствующих снижению агрегационной устойчивости коллоидных систем и повышению, таким образом, степени выделения мыла, представляется целесообразным решением, а всестороннее изучение закономерностей мицеллообразования компонентов сульфатного мыла является актуальной научной задачей. Несмотря на имеющиеся работы в этой области, систематического и детального исследования образующихся смешанных мицеллярных структур не проводилось.

**Целью работы** является изучение закономерностей мицеллообразования основных компонентов сульфатного мыла в отсутствие и присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) для повышения эффективности его извлечения из отработанных растворов сульфат целлюлозного производства.

Для реализации данной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Изучить особенности смешанного мицеллообразования модельных компонентов сульфатного мыла (олеата и абиетата натрия,  $\beta$ -ситостерина) как базисного процесса его выделения из черного щелока.
2. Выявить влияние температуры и добавки выбранных ПАВ на мицеллообразующую способность сульфатного мыла, модельных компонентов, а также их смесей с определением термодинамических параметров мицеллообразования.
3. Оценить влияние ПАВ на содержание неомыляемых веществ, в том числе  $\beta$ -ситостерина в извлеченном сульфатном мыле.
4. Установить оптимальные параметры выделения сульфатного мыла с определением физико-химических характеристик отработанных щелоков.

**Научная новизна.** На основании расчёта термодинамических параметров мицеллообразования и оценки гидратации ионов в области температур 20-50°C объяснены особенности мицеллообразования основных компонентов сульфатного мыла, в том числе при их совместной ассоциации. Теоретически и экспериментально обосновано применение ПАВ для повышения эффективности извлечения сульфатного мыла из отработанного щелока.

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в установлении решающих факторов, влияющих на самоорганизацию основных компонентов сульфатного мыла для максимального извлечения неомыляемых веществ (в том числе  $\beta$ -ситостерина) из чёрного щёлока. Предложено новое решение актуальной научной задачи повышения эффективности извлечения сульфатного мыла путем последовательного введения неионогенного и катионного ПАВ в черный щелок после варки различных пород древесины. Определены оптимальные параметры (температура, добавка ПАВ, время отстаивания черных щелоков) выделения сульфатного мыла.

**Методы исследования.** В работе использованы следующие методы: тензиометрия, спектрофотометрия, динамическое светорассеяние, кондуктометрия, экстракционно-гравиметрический. Обработка результатов осуществлялась с применением псевдофазной модели мицеллообразования Рубина-Розена и теории гидратации ионов.

**Степень достоверности результатов** диссертационной работы обеспечена использованием надежных аналитических методов с многократным проведением экспериментов и их воспроизводимостью, а также применением методов статистической обработки результатов исследований.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Температурные зависимости мицеллообразующей способности модельных компонентов сульфатного мыла и их смесей с оценкой термодинамических параметров и гидратации ионов.
2. Зависимость самоорганизации сульфатного мыла и его модельных компонентов в присутствии выбранных ПАВ.
3. Оценка влияния ПАВ на эффективность извлечения в составе сульфатного мыла неомыляемых веществ, в том числе  $\beta$ -ситостерина из черного щелока.
4. Воздействие амфифильных добавок на физико-химические характеристики отработанных щелоков.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: «Всероссийская конференция молодых учёных-химиков» (Нижний Новгород, 2019, 2020), «Международная научно-техническая конференция молодых ученых, специалистов в области целлюлозно-бумажной промышленности, посвященная памяти В.А. Чуйко» (СПб, 2019); «Леса России: политика, промышленность, наука, образование (СПб, 2021); «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (СПб, 2020), «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» (СПб, 2020, 2021)

**Публикации.** Результаты диссертационной работы отражены в 13 печатных работах, 3 из которых включены в перечень журналов,

рекомендованных ВАК и в международные базы Scopus/Web of Science, 1 патент РФ.

**Личный вклад автора** заключается в определении цели и задач работы, постановке и проведении экспериментальной работы, обработке полученных результатов, их обобщении и формулировке выводов, а также в подготовке к публикации полученных результатов.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, 4 выводов, библиографического списка из 171 наименования и приложения. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 51 иллюстрацию и 23 таблицы.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В **первом разделе представлен** аналитический обзор литературы, где рассмотрено современное состояние технологии переработки черного щелока различных пород древесины и выделения из него сульфатного мыла. Рассмотрено влияние добавок на агрегацию сульфатного мыла и его компонентов с перспективой их выделения в качестве биологически активных веществ.

Во **втором разделе** (методическая часть) приведены объекты и методы исследования. Модельными компонентами сульфатного мыла выбраны олеат натрия, абиетат натрия,  $\beta$ -ситостерин, их смеси при соотношениях, соответствующих содержанию веществ в сульфатном мыле. Для регулирования мицеллообразующей способности модельных компонентов использованы следующие поверхностно-активные вещества: неионогенные ПАВ (НПАВ) – моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов (синтанол ДС-10), N-моно-(2-полиэтиленгликольэтил) амид синтетических жирных кислот (синтамид-5), моноалкилфенол с низкой степенью оксиэтилирования (неонол 9-6 АФ), катионоактивный ПАВ (КПАВ) – алкилбензилдиметиламмоний хлорид (катамин АБ). Извлечение СМ проводили из черных щелоков, отобранных из котлов после варки древесины различных пород: осины, березы, лиственницы, сосны, плотностью 1,02-1,20 г/см<sup>3</sup>, с содержанием сухих веществ 18,50-20,41% и нейтральных веществ – 0,19-0,20%.

**Третий раздел** посвящён результатам исследований и их обсуждению. Сульфатное мыло представляет собой водно-солевой коллоидный раствор сложной смеси натриевых солей смоляных и жирных кислот, обладающих поверхностно-активными свойствами с солюбилизированными в них неомыляемыми веществами, лигнина. Более полное извлечение из черного щелока сульфатного мыла возможно направленным регулированием процесса самоорганизации составляющих его компонентов.

В первой части изучены основные коллоидно-химические характеристики модельных компонентов сульфатного мыла в диапазоне

концентраций  $0,3\text{--}18 \cdot 10^{-3}$  моль/л и температур  $20\text{--}50^\circ\text{C}$ . Длинноцепочечные молекулы олеата натрия проявляют большую склонность к образованию мицелл, по сравнению с циклическими молекулами абиетата натрия. С ростом температуры мицеллообразование абиетата натрия ухудшается (рисунок 1 кривая 2). На температурной зависимости ККМ олеата натрия наблюдается минимум в области  $30\text{--}35^\circ\text{C}$  (рисунок 1 кривая 1). Образование мицелл происходит за счет гидрофобного эффекта, но специфика поведения веществ в растворе связана также с особенностью их взаимодействия с молекулами растворителя (воды).

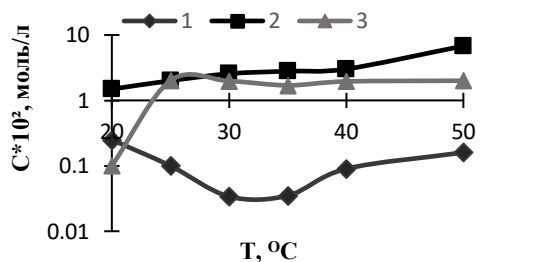


Рисунок 1 – Зависимость критической концентрации мицеллообразования от температуры

1 — олеата натрия, 2 — абиетата натрия, 3 — синергетической смеси

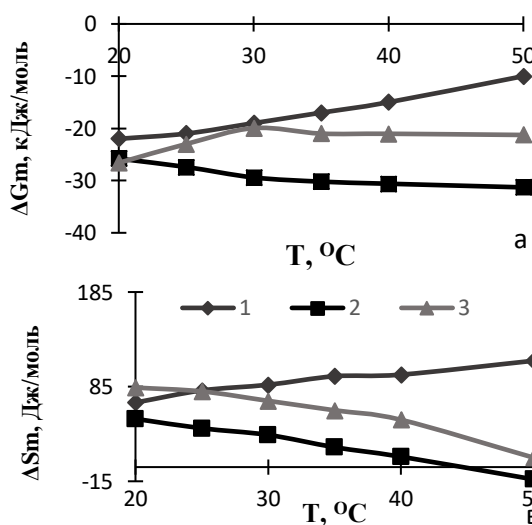


Таблица 1 – Степень связывания ( $\gamma$ ) противоионов олеата и абиетата натрия в мицеллах при различных температурах

T, °C	$\gamma$ , олеата натрия	$\gamma$ , абиетата натрия	$\gamma$ , синергетическая смесь
20	0,27	0,14	0,88
30	0,13	0,19	0,75
<b>40</b>	<b>0,14</b>	<b>0,38</b>	<b>0,39</b>
50	0,33	0,64	0,75

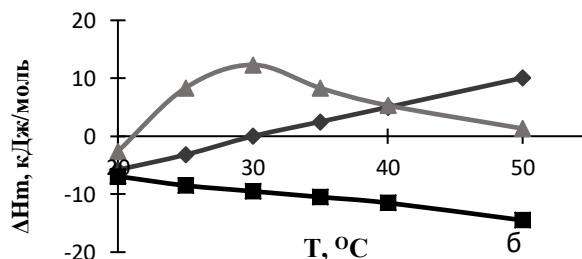


Рисунок 2 – Зависимость термодинамических параметров ( $\Delta G_m$  – а,  $\Delta H_m$  – б,  $\Delta S_m$  – в,) от температуры,

1 — олеат натрия, 2 — абиетат натрия, 3 — смесь олеат-абиетат натрия 20:80

В связи с этим были определены термодинамические функции мицеллообразования натриевых солей органических кислот (рисунок 2). Энергия Гиббса мицеллообразования ( $\Delta G_m$ ) олеата натрия, оставаясь отрицательной, указывает на склонность вещества к мицеллообразованию (рисунок 2а). Изменение энтальпии мицеллообразования ( $\Delta H_m$ ) олеата натрия (рисунок 2б) при температурах в диапазоне  $20\text{--}30^\circ\text{C}$  является проявлением преимущественно гидрофобного эффекта. При температуре  $>30^\circ\text{C}$  рост электростатического отталкивания из-за понижения диэлектрической проницаемости воды нивелирует гидрофобный эффект. Вследствие этого  $\Delta H_m$  меняет знак на положительный, то есть процесс становится

эндотермическим, образование мицелл происходит при бóльшем количестве молекул, что отражается в увеличении значений степени связывания противоионов ( $\gamma$ ) (таблица 1), величины ККМ (рисунок 1) и роста энтропии мицеллообразования ( $\Delta S_m$ ) (рисунок 2в). Для объяснения взаимодействий растворителя с абиетат- и олеат-ионами были проведены расчеты гидратируемости ионов согласно моделям Ю.В. Гурикова, О.Я. Самойлова и Г.А. Крестова. По значениям электропроводности рассчитаны коэффициенты самодиффузии воды ( $D^0$ ) и олеат-, абиетат- ионов ( $D^0_i$ ). В растворах

Таблица 2 – Значения коэффициентов самодиффузии для водных растворов олеата и абиетата натрия при различных температурах

T, °C	Олеат натрия		Абиетат натрия	
	$D^0 \cdot 10^{10}$	$D^0_i \cdot 10^{10}$	$D^0 \cdot 10^{10}$	$D^0_i \cdot 10^{10}$
	м <sup>2</sup> /с			
20	15,80	13,60	9,80	10,80
30	26,00	21,50	16,30	18,10
40	35,00	71,00	18,50	20,70
50	46,60	68,60	25,80	37,80

олеата натрия при 20–30°C  $D^0 > D^0_i$  свидетельствующие об отрицательной гидратации ( $\Delta S_{II} \sim 9$  э.е.) и эффективном связывании ионами ближайших молекул воды. Однако с увеличением температуры наблюдается положительная гидратация ( $D^0 < D^0_i$ ), молекулы воды в растворе вблизи олеат-иона становятся более подвижными, чем в чистой воде. В случае абиетата натрия гидратация положительна  $D^0 < D^0_i$  ( $\Delta S_{II} \sim -14$  э.е.) во всем диапазоне температур.

Для установления взаимного влияния компонентов на процесс формирования сульфатного мыла были получены зависимости поверхностного натяжения смесей олеата и абиетата натрия при различных соотношениях веществ (рисунок 3).

Синергетический эффект смешанного мицеллообразования наблюдается только при содержании абиетата натрия более 50%. Несмотря на это, состав смешанных мицелл, определенный согласно псевдофазной модели мицеллообразования Рубина-Розена показал, что они обогащены олеатом натрия ( $X_1^m$ , таблица 3), возникающие стерические препятствия не позволяют абиетату натрия проникнуть в ядро смешанной мицеллы. Наибольший параметр взаимодействия ( $\beta^m = -5,91$ ) соответствует содержанию абиетата

натрия в смеси более 80%. Минимум ККМ в области 40°C на температурной зависимости синергетической смеси олеата – абиетата натрия (рисунок 1 кривая 3), характер изменения энтальпии мицеллообразования (рисунок 2 б), минимальная степень связывания противоионов в мицелле  $\gamma = 0,39$  (таблица 1)

мицеллообразования ( $\Delta S_m$ ) (рисунок 2в). Для объяснения взаимодействий растворителя с абиетат- и олеат-ионами были проведены расчеты гидратируемости ионов согласно моделям Ю.В. Гурикова, О.Я. Самойлова и Г.А. Крестова. По значениям электропроводности рассчитаны коэффициенты самодиффузии воды ( $D^0$ ) и олеат-, абиетат- ионов ( $D^0_i$ ). В растворах

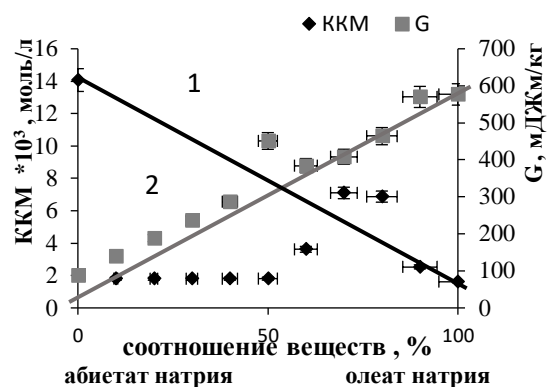


Рисунок 3 – Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ, моль/л) и поверхностная активность ( $G$ , мДж/м<sup>2</sup>/кг) смесей различного состава олеата и абиетата натрия, 1 и 2 – прямые аддитивных значений ККМ и  $G$

свидетельствуют о влиянии олеата натрия на смешанное мицеллообразование, несмотря на его минорное содержание в смеси. Это объясняет низкую степень извлечения сульфатного мыла из черного щелока после делигнификации древесины с содержанием лиственных пород более 30% (рисунок 3).

Таблица 3 – Характеристики смешанных мицелл олеата и абиетата натрия

Мольная доля олеата натрия в смеси $\alpha_1$	Содержание олеата натрия, %	Мольная доля олеата натрия в мицелле, $X_1^m$	Параметр взаимодействия $\beta^m$
Олеат натрия	100	–	–
Абиетат натрия	–	–	–
0,11	10	0,51	-5,91
0,22	20	0,57	-4,57
0,32	30	0,62	-3,97
0,43	40	0,67	-3,27
0,53	50	0,73	-2,94

Помимо смоляных и жирных кислот в составе сульфатного мыла присутствуют неомыляемые вещества, в качестве модельного компонента выбран  $\beta$ -ситостерин. Рассмотрено его влияние на процесс мицеллообразования поверхностно-активных компонентов СМ при соотношении веществ олеат- (абиетат):натрия: $\beta$ -ситостерин 4:1 и 3:1, соответствующие соотношениям органических кислот и неомыляемых веществ в сульфатном мыле. Увеличение количества  $\beta$ -ситостерина в смеси с олеатом натрия (при соотношении компонентов 3:1, рисунок 4, кривая 1) приводит к гидрофобизации мицелл олеата натрия вследствие сольubilизации  $\beta$ -ситостерина и индуцируют внедрение дополнительных олеат- ионов в мицеллы.

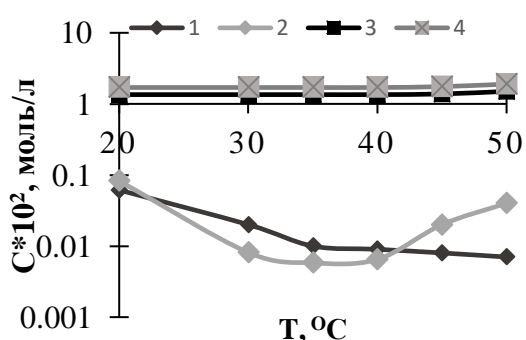


Рисунок 4 – Зависимость критической концентрации мицеллообразования от температуры олеата натрия с  $\beta$ -ситостерином 1(3:1)  $\blacklozenge$  и 2 (4:1)  $\blacklozenge$ , абиетата натрия с  $\beta$ -ситостерином 3 (3:1)  $\blacksquare$  и 4 (4:1)  $\blackstar$

Согласно псевдофазной модели смешанного мицеллообразования Рубина–Розена в области температур 30–40°C при преимущественном содержании олеата натрия (смесь 1 (4:1)) мицеллы обогащены гидрофобным компонентом  $\beta$ -ситостерином (таблица 4) при этом характер взаимодействия между компонентами носит антагонистический характер ( $\beta^m > 0$ ). Увеличение содержания  $\beta$ -ситостерина в смеси (смесь 1 (3:1)) повышает ее гидрофобность

вследствие чего улучшается мицеллообразующая способность и взаимодействие компонентов в области температур 20–30°C ( $\beta^m < 0$ ). В случае абиетата натрия (смесь 2 (3:1)) мицелла насыщена  $\beta$ -ситостерином ( $X_1^m =$



0,23), а при соотношении 4:1 – абиетатом натрия ( $X_1^m = 0,60$ ) (таблица 4). Термодинамический расчет процесса мицеллообразования при соотношении компонентов олеат натрия:β-ситостерин 3:1 и 4:1 (рисунок 5) показал, что мицеллообразование в данных системах в большей мере определяется особенностями взаимодействий олеата натрия с растворителем.

Таблица 4 – Состав смешанных мицелл, параметров взаимодействия ( $\beta^m$ ), степени связывания противоионов в мицелле ( $\gamma$ ): смесей олеат натрия: β-ситостерин (1) и абиетата натрия β-ситостерин (2), синергетической смеси натриевых солей органических кислот : β-ситостерин (3) в соотношения 3:1 и 4:1

T, °C	Соотношение компонентов	Смесь 1				Смесь 2				Смесь 3			
		Мольная доля олеата натрия в смеси, $\alpha_1$	Мольная доля олеата натрия в мицелле $X_1^m$	$\beta^m$	$\gamma$	Мольная доля абиетата натрия в смеси, $\alpha_1$	Мольная доля абиетата натрия в мицелле $X_1^m$	$\beta^m$	$\gamma$	Мольная доля абиетата натрия в смеси, $\alpha_1$	Мольная доля абиетата натрия в мицелле $X_1^m$	$\beta^m$	$\gamma$
20	3:1	0,80	0,46	-4,92	0,57	0,79	0,23	1,53	0,26	0,79	0,80	3,02	0,22
	4:1	0,84	0,53	2,56	0,25	0,83	0,60	3,24	0,04	0,80	0,65	3,81	0,22
30	3:1	0,80	0,18	4,82	0,31	0,79	0,23	1,53	0,27	0,79	0,46	4,41	0,13
	4:1	0,84	0,22	0,80	0,12	0,83	0,60	3,24	0,17	0,80	0,63	-3,42	0,13
40	3:1	0,80	0,23	0,25	0,15	0,79	0,23	1,53	0,69	0,79	0,26	1,43	0,87
	4:1	0,84	0,29	0,23	0,20	0,83	0,60	3,24	0,8	0,80	0,65	3,81	0,86
50	3:1	0,80	0,35	3,96	0,09	0,79	0,20	1,64	0,88	0,79	0,70	2,25	0,99
	4:1	0,84	0,46	-4,92	0,06	0,83	0,60	3,95	0,88	0,80	0,63	4,41	0,94

Включение β-ситостерина в мицеллы олеата и абиетата натрия приводит к их гидрофобизации, повышению степени связывания противоионов с поверхностью мицеллы  $\gamma$ , вследствие снижения электростатического отталкивания между полярными частями молекул абиетата (олеата) натрия и увеличения необходимого количества его молекул для образования мицелл (таблица 4). Характер изменения термодинамических функций мицеллообразования с ростом температуры, в основном, остается прежним (рисунок 5).

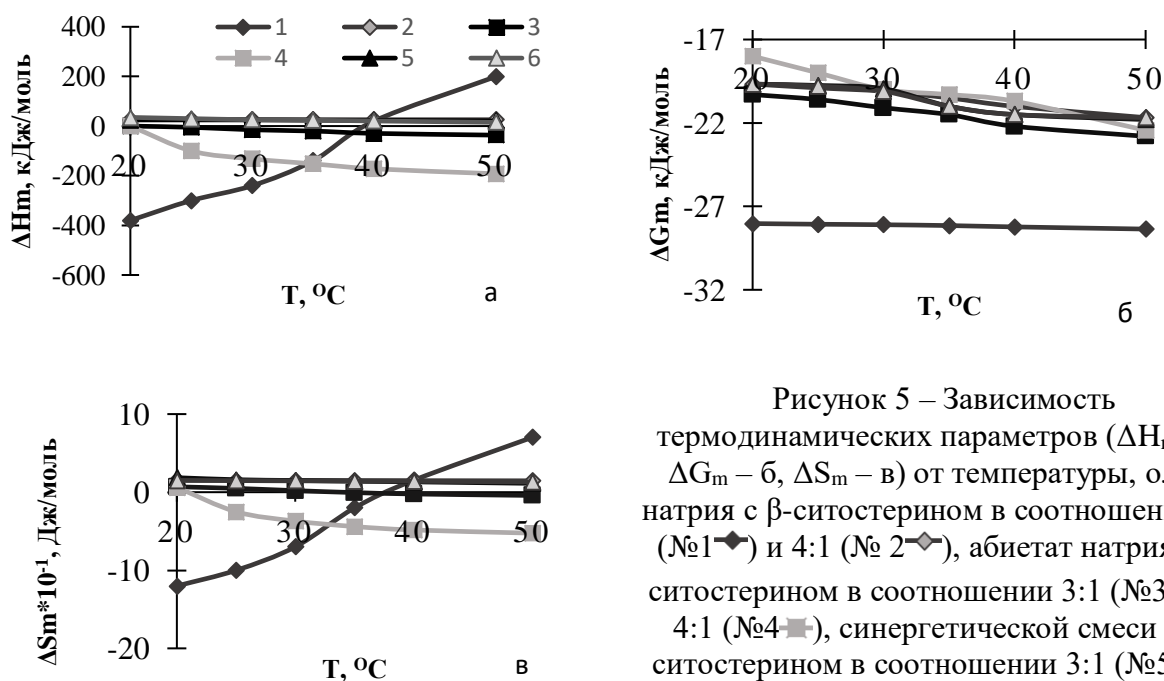


Рисунок 5 – Зависимость термодинамических параметров ( $\Delta H_m$  – а,  $\Delta G_m$  – б,  $\Delta S_m$  – в) от температуры, олеат натрия с β-ситостерином в соотношении 3:1 (№1◆) и 4:1 (№2◆), абиетат натрия с β-ситостерином в соотношении 3:1 (№3■) и 4:1 (№4■), синергетической смеси с β-ситостерином в соотношении 3:1 (№5▲) и 4:1 (№6▲)

В случае тройных смесей абигатат натрия:олеат натрия: $\beta$ -ситостерин наблюдаются экстремумы на температурной зависимости ККМ с минимумом в области 30–40°C (рисунок 6). Большее количество олеата натрия в смеси (смесь 3 (3:1)) обуславливает наблюдаемые особенности образования смешанных мицелл и способствует включению в смешанную мицеллу молекул  $\beta$ -ситостерина (молярная доля органических кислот составляет 0,26, таблица 4).

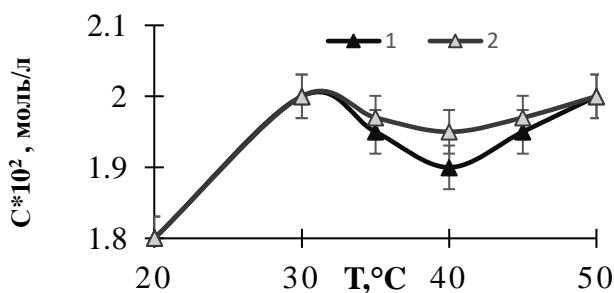


Рисунок 6 – Зависимость критической концентрации мицеллообразования от температуры синергетической смеси с  $\beta$ -ситостерином в соотношении 3:1 (1▲) и 4:1(2△)

Уменьшение количества олеата натрия в смеси 3 (4:1), способствует включению молекул абигатата натрия в смешанную мицеллу и обуславливает постоянство ее состава во всем диапазоне температур (рисунок 6). При этом в обоих случаях температура 30–40°C является оптимальной для ассоциации компонентов сульфатного

мыла. Для апробирования закономерностей, полученных на модельных системах рассмотрено влияние температуры на мицеллообразование различных видов сульфатного мыла (рисунки 7–8).

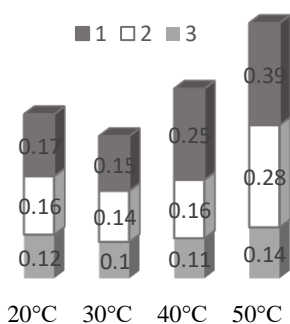


Рисунок 7 – Зависимость ККМ (масс %) от температуры для хвойного (1), лиственного (2) и облагороженного (3) сульфатного мыла

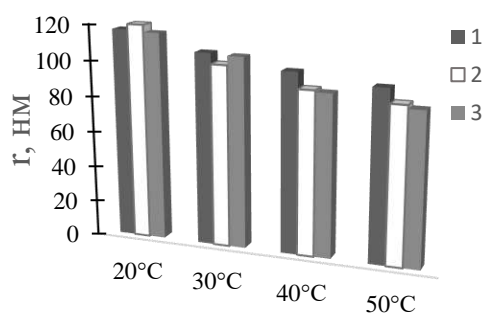


Рисунок 8 – Зависимость гидродинамического радиуса частиц (r) хвойного (1), лиственного (2) и облагороженного (3) сульфатного мыла от температуры

Присутствие неомыляемых веществ в растворах сульфатного мыла лиственных и хвойных пород древесины резко снижает его мицеллообразующую способность по сравнению с облагороженным мылом. С ростом температуры в области 30–40°C наблюдается минимум ККМ, обусловленный присутствием олеата натрия в сульфатном мыле. Сульфатные мыла представляют собой эмульсии размеры частиц которых коррелируют с

размерами исследуемой модельной синергетической смеси натриевых солей органических кислот (98 нм). Температурная зависимость дисперсных размеров сульфатного мыла свидетельствует об их устойчивости (рисунок 8), по-видимому, это связано с образованием стабильных стержнеобразных мицеллярных форм, которые достаточно сложно выделить в отдельную фазу. Расчет гидрофильно–липофильного баланса (ГЛБ) индивидуальных компонентов сульфатного мыла и их смесей показал, что ГЛБ смеси абиетата и олеата натрия (80:20) составляет 7,1; абиетата натрия и  $\beta$ -ситостерина при соотношениях 4:1 и 3:1 – 4 и 4,3, олеата натрия с  $\beta$ -ситостерином (4:1 и 3:1)– 15,2, и 13,5, смесь олеата и абиетата натрия с  $\beta$ -ситостерином (4:1 и 3:1)– 6,4, и 6,3. Присутствие абиетата натрия увеличивает гидрофобность смесей, что способствует более эффективному выделению хвойного сульфатного мыла из отработанного щелока в отличие от лиственного сульфатного мыла. Введение поверхностно-активных веществ может привести к деэмульгированию мыла с последующей его седиментацией.

Вторая часть посвящена изучению коллоидно-химических характеристик амфифильных веществ и их смесей, закономерностям их влияния на сульфатное мыло и его основные компоненты.

Исследуемые ПАВ по способности к мицеллообразованию можно расположить в следующий ряд: неонол 9-6 АФ > синтаמיד-5 > синтанол ДС 10 > катамин АБ. Наименьшее значение ККМ (0,0025 %) и ГЛБ (4,5) неонола АФ 9-6 связано с низкой степенью оксиэтилирования моноалкилфенола. Особый интерес вызывают ПАВ в виде смесей, компоненты которых взаимно активируют друг друга (явление синергизма). На основе выбранных ПАВ были составлены следующие бинарные смеси: катамин АБ–синтанол ДС-10, катамин АБ–синтаמיד-5, катамин АБ–неонол АФ 9-6. Смесь катамин АБ–неонол 9-6 АФ (10:90), обладает большей поверхностной активностью (664 мДж·м/кг) и небольшой ККМ (0,006%) по сравнению с другими смесями.

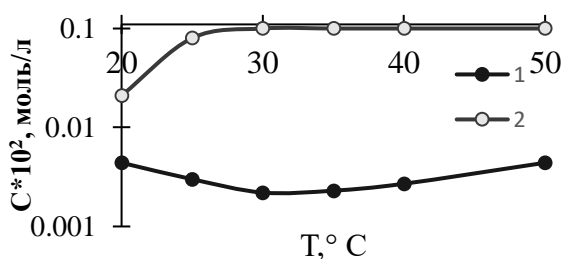


Рисунок 9 – Зависимость критической концентрации мицеллообразования от температуры смеси абиетата натрия и олеата натрия с  $\beta$ -ситостерином (3:1) при добавлении неонола АФ 9-6 (1) и катамина АБ (2)

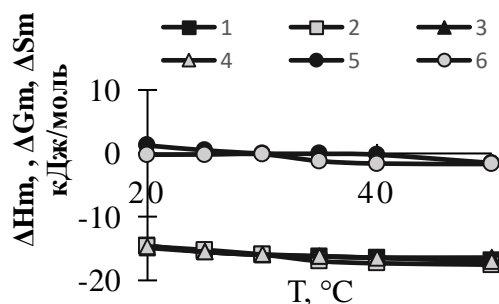


Рисунок 10 - Зависимость термодинамических параметров ( $\Delta S_m$ ) 1 и 2, ( $\Delta G_m$ ) 3 и 4 ( $\Delta H_m$ ) 5 и 6 от температуры с НПАВ и КПАВ

Введение неонола АФ 9-6, катамина АБ в модельный раствор сульфатного мыла (рисунок 9) приводит к снижению критической концентрации мицеллообразования, свидетельствующее об улучшении

мицеллообразующей способности компонентов сульфатного мыла. При этом характер температурной зависимости ККМ при введении НПАВ указывает на вероятное нахождение олеата натрия в периферической части мицелл, что влияет на взаимодействие их с растворителем (водой). Добавка КПАВ активирует ассоциацию молекул в смешанной мицелле вследствие экранирования заряда углеводородных цепей. При этом рост температуры приводит к незначительному ухудшению мицеллообразования с последующей ее стабилизацией.

Для объяснения закономерности влияния добавок введенных ПАВ на температурную зависимость мицеллообразования смеси компонентов сульфатного мыла (олеат:абиетат натрия с  $\beta$ -ситостерином 3:1) были рассчитаны термодинамические параметры мицеллообразования (рисунок 10). При введении ПАВ (неонола АФ 9-6 и катамина АБ) в синергетическую смесь все термодинамические функции процесса мицеллообразования в исследуемом диапазоне температур переходят в область отрицательных значений. Это связано, по-видимому с усилением гидрофобного взаимодействия между углеводородными цепями компонентов смеси ( $\Delta H_m < 0$ ,  $\Delta S_m < 0$ ).

Третья часть посвящена подбору оптимальных параметров извлечения СМ из отработанных растворов. Рассмотрено влияние концентраций индивидуальных ПАВ и их композиций, температуры, плотности и времени отстаивания черных щелоков на эффективность извлечения СМ из отработанных растворов ЦБП.

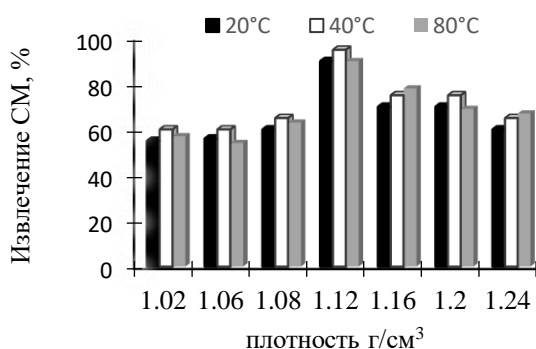


Рисунок 11 – Зависимость степени извлечения сульфатного мыла от плотности черного щелока после варки хвойных пород древесины

Оптимальное значение плотности отработанного раствора для извлечения сульфатного мыла –  $1,12 \text{ г/см}^3$  (рисунок 11), что соответствует значениям слабого черного щелока. До данного значения плотности сульфатное мыло находится преимущественно в молекулярно-растворенной форме. В то же время увеличение плотности отработанного раствора до значений полуупаренного и упаренного щелоков ухудшает

мицеллообразующую способность компонентов мыла из-за сильной структурированности щелока и его переходом в гелеобразную структуру с высоким содержанием органических и неорганических веществ. При этом оптимальной температурой щелока для извлечения сульфатного мыла является  $40^\circ\text{C}$ , что соответствует описанным выше коллоидно-химическим закономерностям при взаимодействии основных компонентов сульфатного мыла.

В раствор черного щелока после периодической варки хвойных и лиственных пород древесины плотностью 1,02–1,24 г/см<sup>3</sup> при температуре 20, 40 и 80°C были введены амфифильные соединения и их синергетические композиции. Время отстаивания черных щелоков составляло 4, 10 и 20 часов. Введение ПАВ способствует коагуляции коллоидно-растворенной части сульфатного мыла. Увеличение концентрации добавки в щелоке с 0,01 до 0,10% повышает степень извлечения сульфатного мыла из него на 10–20%, дальнейшее увеличение содержания ПАВ в щелоке не способствует выделению мыла, возможно, это связано с пептизацией уже образованных в процессе гетерокоагуляции частиц сульфатного мыла. Максимальный выход продукта (90–98%) при выбранных оптимальных условиях (концентрации добавки 0,1% и температуры 40°C) возможен при последовательном введении веществ неолола АФ 9–6 и катамина АБ при их синергетическом соотношении (90:10). На эффективность выделения СМ оказывает влияние время отстаивания черных щелоков. При введении смеси НПАВ – КПАВ в раствор черного щелока после варки хвойных пород древесины при температуре 40°C максимальная степень извлечения сульфатного мыла достигается при времени отстаивания 4 часа, увеличение длительности процесса нецелесообразно, так как эффективность извлечения мыла при этом не повышается. За этот интервал времени деэмульгатор вытесняет с поверхности вещества, находящиеся адсорбционном слое эмульсий сульфатного мыла, способствует ее разрушению. Затем КПАВ, способные к электростатическому взаимодействию с АПАВ сульфатного мыла, приводят к процессу агрегации, что позволяет достигнуть его максимального извлечения при данных технологических параметрах.

Четвертая часть посвящена изучению влияния ПАВ на физико-химические свойства различных видов черного щелока. Результаты проведенного качественного и количественного анализа состава полученных сульфатных мыл при выбранных параметрах и дозировках ПАВ представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Качественный и количественный анализ состава полученных сульфатных мыл

Сульфатное мыло, выделенное (без ПАВ/с ПАВ) из черного щелока от варки	Неомыляемые вещества, % от а.с.м.	Минеральные вещества, % от а.с.м.	Смоляные+ жирные, % от а.с.м.	β-ситостерин, % от а.с.м.	ККМ, %
березы	24,0/27,0	41,0/31,0	35,0/40,0	8,70/10,50	0,15/0,25
осины	25,0 /28,0	39,0/31,0	36,0/41,0	8,50/10,60	0,25/0,10
лиственницы	26,0/28,0	37,0/29,0	37,0/43,0	8,50/10,75	0,12/0,10
сосны	26,0/29,0	40,0/31,0	34,0/40,0	9,00/10,50	0,5/0,05

Выбранные добавки способствует повышению степени извлечения β-ситостерина из сульфатного мыла на 20–25%.

Изменения физико-химических показателей и состава различных видов черного щелока после извлечения сульфатного мыла в отсутствие выбранных

добавок и в результате последовательного введения ПАВ (неонола АФ 9-6 и катамина АБ) представлены в таблице 6.

Введение предложенных ПАВ в черный щелок в зависимости от породы древесины способствует понижению содержания в нем нейтральных веществ на 90-92%, а натриевых солей омыляемых кислот практически на 99% вследствие перехода данных компонентов в состав сульфатного мыла, что говорит о более полном извлечении сульфатного мыла из отработанных растворов.

Таблица 6 – Физико-химические показатели и состав различных видов черного щелока

Физико-химические характеристики	Березовый	Осиновый	Лиственницы	Сосновый
	без ПАВ/с ПАВ	без ПАВ/с ПАВ	без ПАВ/с ПАВ	без ПАВ/с ПАВ
относительная вязкость	1,033/1,025	1,048/0,923	0,970/0,841	0,963/0,941
плотность, г/см <sup>3</sup>	1,115/1,095	1,117/1,094	1,118/1,095	1,119/1,085
депрессия ПН, мН/м	31,0/37,7	36,0/38,0	35,0/37,0	35,0/37,0
доля сухих веществ, %	20,41/18,42	18,51/18,17	18,51/18,34	18,18/18,00
доля органической части сухих веществ, %	14,28/12,89	12,95/12,71	12,95/12,83	12,72/12,60
массовая доля лигнина к щелоку, %	6,4/5,7	6,2/5,7	6,00/5,6	6,3/5,7
массовая доля нейтральных веществ в щелоке, %	0,190/0,017	0,200/0,017	0,190/0,016	0,200/0,018
массовая доля омыляемых кислот, %	0,2600/0,0025	0,250/0,0024	0,2600/0,0023	0,2500/0,0024
кратность пены	0,30/0	0,29/0	0,32/0	0,33/0

При этом наблюдается понижение вязкости раствора черного щелока вследствие адсорбции ПАВ на макромолекулах лигнина и образование гидрофильного «комплекса ПАВ – лигнин». Кроме того, предложенные ПАВ, не способные стабилизировать пену, но с высокой способностью к адсорбции, разрушают адсорбционный слой на поверхности пленки пены, образованной поверхностно-активными компонентами черного щелока, и тем самым понижают пенообразование отработанных щелоков.

### Выводы по диссертационной работе

1. Обнаружено и научно обосновано влияние характера гидратации ионов олеата натрия на смешанное мицеллообразование основных компонентов сульфатного мыла как базисного процесса его выделения из черного щелока после варки различных пород древесины.
2. Расчет термодинамических параметров в диапазоне температур 20–50°C показал переход экзотермического процесса мицеллообразования олеата

натрия и его смеси с  $\beta$ -ситостерином к эндотермическому в области 30–40°C при минимальном значении критической концентрации мицеллообразования.

3. Теоретически и экспериментально обоснован выбор НПАВ моноалкилфенола с низкой степенью оксиэтилирования и КПАВ алкилбензилдиметиламмоний хлорида для регулирования самоорганизации компонентов сульфатного мыла. Введенные в чёрный щёлк ПАВ способствует повышению извлечения в составе сульфатного мыла неомыляемых веществ, в том числе  $\beta$ -ситостерина на 20–25% из отработанного раствора.

4. Показано, что введение в количестве 0,09% НПАВ и 0,01% КПАВ в чёрный щёлк плотностью 1,12 г/см<sup>3</sup> при времени его отстаивания 4 часа повышает эффективность извлечения сульфатного мыла из отработанных растворов в зависимости от породы древесины на 20–30%. Данные вещества могут быть рекомендованы для использования в качестве эффективных добавок при выделении сульфатного мыла из черного щелока.

#### **Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ:**

1. Андранович, О.С. Дезмульгирование сульфатного мыла при введении неиногенного поверхностно-активного вещества / О.С. Андранович, Е.Ю. Демьянцева, А.П. Филиппов, Р.А. Смит // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал – 2019 г. – №6. – С. 224 – 232.

2. Якубова, О.С. Анализ мицеллообразования и адсорбционных слоев бинарных смесей компонентов сульфатного мыла / О.С. Якубова, Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Смит, В.К. Дубовый // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал – 2021 г. – №6. – С. 196 – 205.

3. Якубова, О.С. Физико-химические характеристики черного щелока до и после извлечения сульфатного мыла в присутствии поверхностно-активных веществ / О.С. Якубова, Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Смит // Химия растительного сырья -2021г. – № 4. – С. 337-343.

#### **Патенты РФ**

4. Патент 2020112083 РФ, МПК С 11В13/00 Способ получения мыла из черного щелока сульфатного производства № 2744382 заяв.23.03.20 опубл. 9.03.21/ Е.Ю. Демьянцева, О.С. Андранович, Р.А. Смит, В.С. Пугаев.

#### **Прочие публикации**

5. Андранович, О.С. Влияние бинарной смеси отечественных пав на коллоидно- химические характеристики облагороженного сульфатного мыла/ О.С. Андранович, Л.Р. Трегелева, Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Смит // Вестник молодых ученых Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. – 2018 г. – №1. – С. 41-46.

6. Андранович, О.С. Влияние катионного пав на гидродинамический размер частиц сульфатного мыла и его составляющих / О.С. Андранович, В.С. Пугаев, Е.Ю. Демьянцева // XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков. СПб. – 2020. – С. 467.

7. Якубова, О.С. Разработка оптимальной технологии извлечения сульфатного мыла обогащенного биологически активными веществами из отработанных щелоков / О.С. Якубова, Р.А. Смит, Е.Ю. Демьянцева // Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб. – 2021. – С. 272-274.
8. Андранович, О.С. Выделение сульфатного мыла деэмульгированием / О.С. Андранович, Е.Ю. Демьянцева, В.С. Пугаев // VI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и преподавателей с международным участием «Дни науки 2019» / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб. – 2019. – С. 12-14.
9. Пугаев, В.С. Дисперсный состав водных растворов сульфатного мыла/ В.С. Пугаев, О.С. Андранович, Е.Ю. Демьянцева // Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности» / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб.– 2020. Ч №1. – С. 220-222.
10. Андранович, О. С. Агрегативная устойчивость частиц сульфатного мыла в растворах ПАВ / О.С. Андранович, Л.Р. Трегелева, Е.Ю. Демьянцева // Международная научно-технической конференция молодых ученых, специалистов в области целлюлозно-бумажной промышленности, посвященной памяти В.А. Чуйко / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб. – 2018. – Ч 2. – С. 9-13.
11. Яровцова, М.М. Мицеллообразующие свойства облагороженного сульфатного мыла при введении добавки отечественного ПАВ неонола 9-6 / М.М. Яровцова, О.С. Андранович, Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Смит // Международная научно-техническая конференция молодых ученых, специалистов в области целлюлозно-бумажной промышленности, посвященной памяти В.А.Чуйко / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб. – 2018 г. Ч 3.– С. 77-79.
12. Якубова, О.С. Проблемы извлечения сульфатного мыла из отработанных растворов после варки листовых пород / О.С. кубова, Е.Ю. Демьянцева, В.С. Пугаев // Материалы II Международной научно-технической конференции молодых учёных и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения». – Санкт-Петербург, 23 ноября 2020 года. – 2021. – Т. II. – С.77-81.
13. Якубова, О.С. Влияние добавок ПАВ на процессы агрегирования сульфатного мыла в черном щелоке / О.С. Якубова, Р.А. Смит, Е.Ю. Демьянцева // VI Всероссийская научно-техническая конференция «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» 26–28 мая 2021 г.- С. 253-254.