

УДК 669.5:661.1:541.1

Т.Н. ЛУГОВИЦКАЯ, С.С. НАБОЙЧЕНКО*, К.Н. БОЛАТБАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

Технические лигносульфонаты (ЛСТ), являющиеся остаточным продуктом при производстве сульфитной целлюлозы, применяют в качестве поверхностно-активных веществ для устранения экранирующего эффекта пленок расплавленной элементной серы, образуемых на поверхности сульфидных минералов при автоклавном окислительном выщелачивании полиметаллического сырья /1/. Их функциональная активность определяется особенностями структуры и состава, а также зависит от ионно-молекулярного состава используемых сред. Так при автоклавном окислительном выщелачивании сульфида цинка в сернокислых средах было установлено /2/, что поверхностно-активный эффект сульфонатов ухудшается во времени, по мере накопления в растворах ионов меди и железа.

В настоящей работе предусматривалось установить влияние качественного (молярные массы, катионный состав) и количественного (С, 0–0.64 г/дм³) составов модифицированных сульфонатов на характеристики агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий сульфида цинка и элементной серы.

Для получения (методом ионообменной сорбции, смола КУ-2) лигносульфонатов различного катионного состава (H^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca_2^+ , Zn_2^+ ,

Fe_3^{+}) использовали технологические образцы производства Соликамского (ЛСТ № 1), Краснокамского (ЛСТ № 2) и одного (ЛСТ № 3) из зарубежных ("Ligno Tech", Норвегия) целлюлозно-бумажных предприятий. Образцы различались по молекулярно-массовому распределению лигносульфонатов; средневзвешенные молекулярные массы в ряду образцов №3, №1, №2 соотносятся как 25 : 3 : 1.

Поверхностно-активный эффект модифицированных препаратов (МЛС) устанавливали по скорости седиментации ZnS и коагуляции S^0 , которые определяли (фотометрически) по результатам измерений коэффициентов оптического пропускания суспензий во времени /3/. Для оценки стабилизирующей способности препаратов использовали расчетный показатель – продолжительность "жизни" (τ , мин) свежеобразованных суспензий элементной серы.

Анализ результатов исследований, сгруппированный по системно, представлен ниже.

I. Система " S^0 - МЛС"

В ряду немодифицированных образцов наибольшей коагулирующей активностью, в отношении дисперсий элементной серы, обладают ЛСТ №1 и №2 (рис. 1 а); в то время как их высокомолекулярный аналог (ЛСТ №3) во всем диапазоне кон-

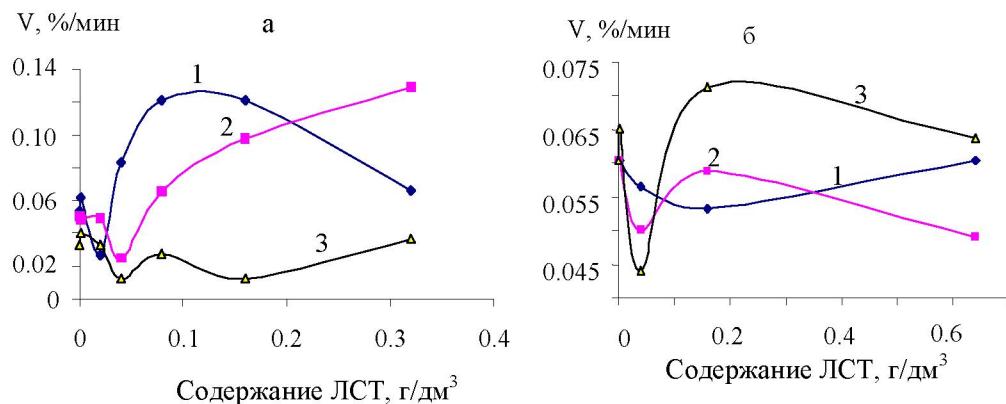


Рис. 1. Скорость коагуляции элементной серы (а) и сульфида цинка (б) в присутствии технических сульфонатов (образец: №1-1, №2-2, №3- 3; pH = 4.5)

центраций проявляет стабилизирующие свойства.

Сопоставительный анализ поверхностной активности высокомолекулярных сульфонатов (ЛСТ №3 и МЛС №3) свидетельствует, что модифицированные образцы, в сравнении с немодифицированными, характеризуются более высокой коагулирующей способностью. Для низкомолекулярных сульфонатов отмечали противоположную закономерность, - диспергирующая и стабилизирующая активность модифицированных образцов оказалась в 2 раза выше, чем у немодифицированных препаратов.

Влияние молекулярных масс и природы металла в составе модифицированных сульфонатов на скорость коагуляции серы отражают данные, представленные в табл.

Для одноименных по металлам модифицированных сульфонатов, в порядке уменьшения их коагулирующего эффекта (в отношении элементной серы), сформирован следующий ряд: МЛС₃> МЛС₁> МЛС₂. Последовательность в распределении сульфонатов в представленном ряду согласуется и с закономерностями уменьшения их молекулярных масс. Таким образом, повышенную диспергирующую активность в отношении серы проявляют низкомолекулярные фракции модифицированных сульфонатов; последнее отмечалось и в ряде работ /4/ при исследовании диспергирующего эффекта фракционированных (по молекулярной массе) сульфонатов в отношении других твердофазных объектов (каолин, рутил).

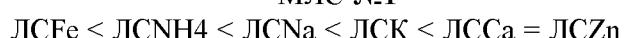
Влияние природы металла в сульфонатах на скорость коагуляции элементной серы

	ЛСТ №3	МЛС №3	ЛСТ №1	МЛС №1	ЛСТ №2	МЛС №2	ЛСТ №4	МЛС №4
ЛСТ №3	+	+	+	+	+	+	+	+
ЛСТ №1	+	+	+	+	+	+	+	+
ЛСТ №2	+	+	+	+	+	+	+	+
ЛСТ №4	+	+	+	+	+	+	+	+
ЛССа	+	+	+	+	+	+	+	+
ЛСZn	+	+	+	+	+	+	+	+
ЛСNa	+	+	+	+	+	+	+	+
ЛСК	+	+	+	+	+	+	+	+
ЛСFe	+	+	+	+	+	+	+	+

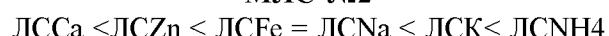
На основе систематизации данных по влиянию катионного состава на агрегативную устойчивость суспензий серы составлены следующие ряды изменения стабилизирующей активности сульфонатов (в порядке увеличения):

Закономерности классической теории (правило Шульце-Гарди), характеризующие влияние заряда катиона на коагулирующую способность сульфонатов, соблюдаются для низкомолекулярных сульфонатов, то есть полученных на основе

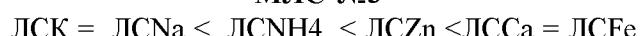
МЛС №1



МЛС №2



МЛС №3



образца №2. В присутствие же высокомолекулярных сульфонатов отмечали обратный эффект, - по мере увеличения степени окисления катионов

в составе МЛС их коагулирующая способность уменьшалась. Близкие закономерности в изменении агрегативной устойчивости суспензий серы

в зависимости от молекулярной массы и валентности металла в составе сульфонатов, были получены и на основе другой характеристики – продолжительности "жизни" суспензий. Влияние вышеуказанных факторов на агрегативную устойчивость суспензий отражают диаграммы представленные на рис. 2.

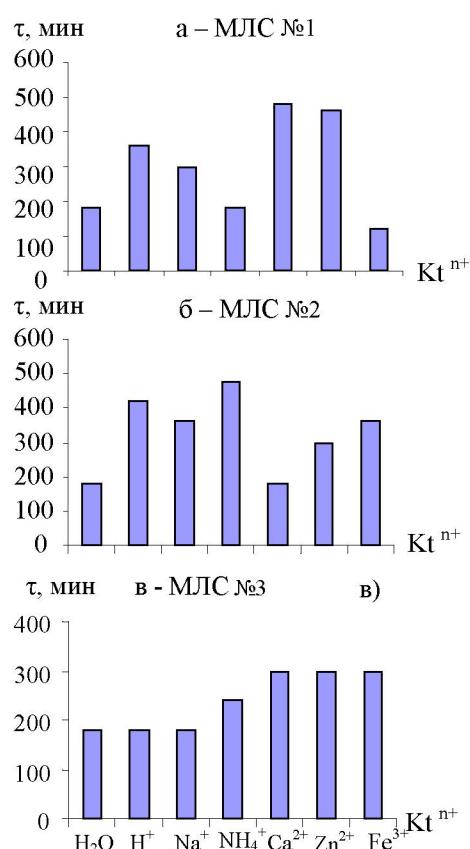


Рис.2. Влияние природы катиона в составе сульфонатов на агрегативную устойчивость суспензий элементной серы.

В представленных рядах и на диаграммах выявлены некоторые отклонения в коагулирующей активности сульфонатов железа, несовместимые со степенью окисления катиона /5, 6/. Последнее, при заданных (в суспензиях) pH=4-5, может быть связано с локализацией заряда катиона из-за формирования гидратированных или же лигносульфоновых комплексов железа /5/.

Исследование коагулирующей способности модифицированных сульфонатов в зависимости от pH-суспензий показало, что ее уменьшение интенсифицирует процессы коагуляции элементной серы. При этом правило значности

Шульце-Гарди, независимо от молекулярных масс модифицированных сульфонатов, соблюдается уже при незначительном подкислении суспензий серной кислотой (0.002 моль/дм³). Существенное влияние ионов водорода на агрегативную устойчивость дисперсий элементной серы и коагулирующую активность сульфонатов согласуется с известными положениями (в рамках теории ДЛФО) о приоритетном вкладе H⁺ в нейтрализационный механизм коагуляции твердофазных дисперсий с противоположным поверхностным зарядом.

II. Система "ZnS - МЛС"

Диспергирующая активность немодифицированных сульфонатов в суспензиях сульфида цинка, в сопоставлении с характеристиками, установленными в суспензиях элементной серы, изменяется антисимметрично и, в порядке увеличения, образует следующую последовательность: №3 < №2 ≤ №1. Причем антисимметричный характер изменения диспергирующей активности сульфонатов определяется не только их молекулярно-массовым распределением, но соблюдается во всем интервале изменения концентраций ЛСТ в суспензиях (рис.1 а и б).

Различия в поведении сульфонатов, безусловно, связаны с качественно-количественными особенностями адсорбционного закрепления их на поверхности, разнородных по свойствам, ZnS и S. При подкислении суспензий серной кислотой, независимо от молекулярной массы и концентрации лигносульфонатов, интенсифицируются процессы агрегации элементной серы; в то же время вклад ионов водорода в диспергирующую активность сульфонатов по отношению к сульфиду цинка незначителен.

Ряд важных особенностей в изменении диспергирующей активности отмечали и для модифицированных сульфонатов (рис.3), а именно:

Модифицированные сульфонаты, в сравнении с немодифицированными, в большей степени проявляют коагулирующую активность; Коагулирующий эффект существенно интенсифицируется при незначительных концентрациях МЛС (0.002 г/дм³); однако дальнейшее концентрирование МЛС в суспензиях приводит к развитию обратного процесса (дезагрегации), вплоть до достижения первоначального состояния по степени дисперсности (и по значениям скорости осветления суспензий).

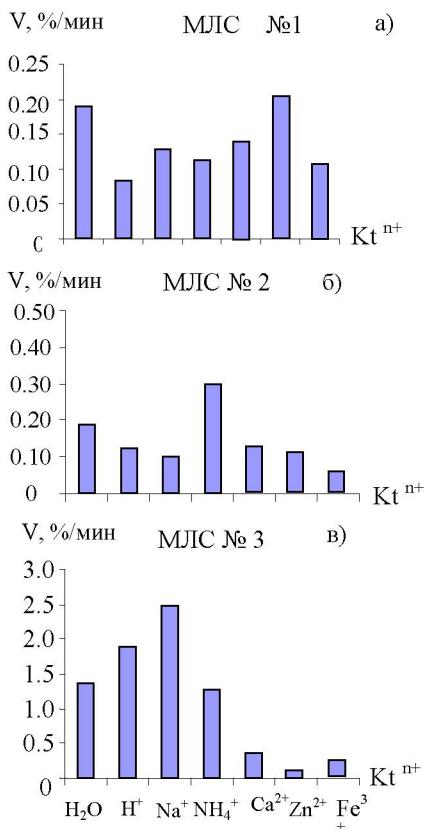


рис. 3

Из всех разновидностей модифицированных сульфонатов наибольшую диспергирующую способность в отношении частиц сульфида цинка проявляют высокомолекулярные сульфонаты, синтезированные на основе образца №3. Диспергирующая способность высокомолекулярных сульфонатов тем больше, чем выше валентность металла, входящего в их состав. В противовес высокомолекулярным, диспергирующая активность низкомолекулярных сульфонатов (полученных из образца №2) в большей степени проявляется при наличии в составе одновалентных катионов (H^+ , Na^+ , NH_4^+). Модифицированные сульфонаты с различным молекулярно-массовым распределением и зарядами катионов в их составе в порядке увеличения диспергирующей активности (по отношению к сульфиду цинка) сгруппированы в следующие ряды:

MLC №1

$\text{LCSn} < \text{LCCa} < \text{LCSN}_4 < \text{LCSNa} < \text{LCFe} = \text{LCK}$

MLC №2

$\text{LCS}_2\text{NH}_4 < \text{LCK}_2 < \text{LCS}_2\text{Zn} = \text{LCS}_2\text{Ca} < \text{LCS}_2\text{Na} < \text{LCS}_2\text{Fe}$

MLC №3

$\text{LCS}_3\text{Na} < \text{LCK}_3 < \text{LCS}_3\text{NH}_4 < \text{LCS}_3\text{Ca} = \text{LCS}_3\text{Fe} = \text{LCS}_3\text{Zn}$

Сопоставительный анализ с представленными ранее рядами для элементной серы свидетельствует, что в суспензиях сульфида цинка наблюдается обратная последовательность в местоположении (в активности) одноименных по заряду и одинаковых по молекулярным массам модифицированных сульфонатов. Инверсия поверхностно-активных свойств модифицированных препаратов, также как отмечалось ранее и для немодифицированных образцов, очевидно, связана с различием в механизмах адсорбционного закрепления на поверхности сульфида цинка и элементной серы.

При подкислении суспензий, содержащих низкомолекулярные модифицированные сульфонаты (MLC №1 и №2), процессы агрегации ZnS, равно как это отмечалось и в суспензиях элементной серы, интенсифицируются ориентировано в три раза; в присутствии же высокомолекулярных MLC (№3) в этом же ряду изменения pH наблюдается противоположный эффект - усиливаются процессы диспергирования частиц сульфида цинка.

ЛИТЕРАТУРА

- Набойченко С.С., Ни Я.М., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: ГОУ УГТУ - УПИ. 2002. 940 с.
- Болатбаев К.Н., Набойченко С.С., Садыков С.Б. Флотационно-металлургическая переработка труднообогатимого сырья. Петропавловск., 2004. 401 с.
- Луговицкая Т.Н., Болатбаев К.Н., Набойченко С.С. Изучение физико-химических свойств систем, модифицированных лигносульфонатами. Материалы международной конференции "Валихановские чтения-11", г. Кокшетау, 2006, 5 с.
- Афанасьев Н.И., Тельниева Г.М., Макаревич Н.А., Хрол Ю.С. Адсорбция фракционированных лигносульфонатов на каолине. Химия древесины. 1990. №2. с85-92.
- Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. М.: "АГАР", 2001. 320 с.
- Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. СПб.: "Лань", 2003. 336 с.

Резюме

Модификацияланган лигносульфонаттардың элементтік күкірт және мырыш сульфиді дисперсиялары қатысында тұрақтандырушы және диспергирлеуші активтілігі анықталды. Сульфонаттың молекулярлық массына мен олардың құрамындағы металдардың табигатына тәуелді белсенділігінің салыстырмалықтарлары қалыптастырылған.

*Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ

Северо-Казахстанский государственный университет

Поступила 3.06.07