

Определение содержания сульфатного лигнина в очищенных сточных водах мембранным методом. Александров М. Л., Полякова Т. И., Рейфман Л. С., Швейкина О. В., Алдошин В. Г. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 84—87.

Разработана методика определения лигнина в очищенных сточных водах сульфатноцеллюлозного производства мембранным методом. Выделение лигнина из сточной воды и разделение его на фракции с различными молекулярными массами проводилось методом ультрафильтрации на фильтрационной ячейке ФМО2-200 с применением полупроницаемых отечественных мембран. Концентрацию лигнина в растворе определяли спектрофотометрическим методом. Мембранный метод определения содержания лигнина обладает высокой чувствительностью и обеспечивает контроль малых концентраций лигнина, начиная от концентрации 0.25 мг/л. Лит. — 4 назв., ил. — 5.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА В ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ

В настоящее время для отдельных предприятий сульфатноцеллюлозного производства, производящих биологическую и химическую очистку сточных вод, введено нормирование сульфатного лигнина. Предельно допустимая концентрация лигнина в очищенной сточной воде в соответствии с этими нормами составляет 0.5 мг/л. На предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности известны три метода определения содержания лигнина в сточной воде: фотоколориметрический, спектрофотометрический и весовой [1, с. 70; 2, с. 14]. Эти методы обладают рядом недостатков. Фотоколориметрический метод имеет недостаточную чувствительность и позволяет определять концентрацию лигнина в воде не ниже 10 мг/л. Спектрофотометрическим методом можно определить суммарную концентрацию лигнина и других продуктов переработки древесины, имеющих светопоглощение на длине волны $\lambda=280$ нм. Наиболее трудоемкий по исполнению и длительным по времени; точность этого метода невысока.

Нами был разработан мембранный метод определения содержания сульфатного лигнина в очищенной сточной воде. Как известно, лигнины представляют собой группу веществ с широким диапазоном изменения свойств в зависимости от молекулярной массы данного препарата. При создании новой методики учитывали возможность быстрого разделения на мембранах смеси органических компонентов с широким набором молекулярных масс на фракции с узким интервалом значений молекулярных масс, а также возможность одновременного выделения и концентрирования в мембранных приборах наиболее высокомолекулярной составляющей смеси методом ультрафильтрации и полного отделения высокомолекулярной фракции от низкомолекулярных примесей методом диализа.

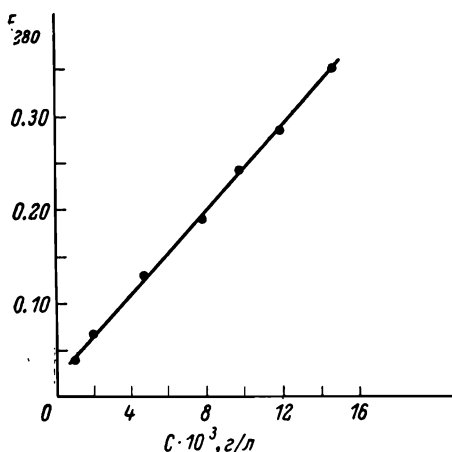
Мембранный метод определения лигнина заключается в ультрафильтрации определенного объема сточной воды, прошедшей биологическую и химическую очистку, в ультрафильтрационной ячейке с последующей диализацией раствора лигнина для удаления из ячейки низкомолекулярных продуктов переработки древесины, имеющих светопоглощение, так же как и лигнин, на длине волны $\lambda=280$ нм. Концентрацию водного раствора лигнина в ячейке и концентрацию ароматических продуктов переработки древесины в фильтрате определяли спектрофотометрическим методом при $\lambda=280$ нм. Диализацию проводили до получения нулевой концентрации низкомолекулярных примесей в фильтрате.

Для определения концентрации лигнина в растворах спектрофотометрическим методом была построена градуировочная кривая зависимости величины оптической плотности лигнина от его концентрации в растворе. Для этого были приготовлены растворы лигнина, выпускаемого Соломбальским ЦБК с молекулярной массой около 150 000. Для получения водного раствора навеску лигнина 200 мг предварительно растворяли в минимальном объеме 0.1 н. NaOH (7—8 мл) при комнатной температуре, затем доводили объем до 1 л дистиллированной водой. рН такого раствора равнялся 8.6—9.6 в зависимости от количества щелочи. При приготовлении раствора лигнина требуемой концентрации исходный раствор разбавляли дистиллированной водой.

Градуировочная кривая зависимости величины оптической плотности лигнина от его концентрации в растворе представляет собой в интервале концентраций 0.25—15 мг/л линейную зависимость. Поэтому в дальнейшем построенный график использовался для определения концентрации лигнина в растворе по величине оптической плотности (рис. 1).

Ультрафильтрация раствора лигнина проводилась в фильтрационной ячейке ФМО2-200 на мембранах типа Рипор и СМ1 при давлении 196 кПа

Рис. 1. Зависимость оптической плотности лигнина от его концентрации в растворе.



и на целлофановых мембранах при давлении 588 кПа. Задержка лигнина (в %) рассчитывалась по формуле

$$R = \left(1 - \frac{C_{\phi}}{C_0}\right) 100,$$

где C_{ϕ} и C_0 — концентрации лигнина в фильтрате и в исходном растворе соответственно.

Концентрацию лигнина определяли по градуировочной кривой (рис. 1). В качестве исходной была выбрана концентрация лигнина 100 мг/л, которая приблизительно соответствовала его содержанию в сточной воде перед ее химической очисткой. Задержка лигнина из раствора концентрации 100 мг/л на мембранах типа СМ1 составила (в %):

СМ1-10 . . .	34	СМ1-16 . . .	92
СМ1-12 . . .	60	СМ1-18 . . .	95
СМ1-14 . . .	87	СМ1-20 . . .	98

Задержка лигнина из раствора той же концентрации на целлофановой мембране и мембранах типа Рипор измерялась следующими величинами (в %):

Целлофановая мембрана . . .	98	Рипор-3 . . .	94
Рипор-1	81	Рипор-4 . . .	96
Рипор-2	93		

Как видно из полученных данных, на мембранах СМ1-20, Рипор-4 и целлофановых осуществляется одинаково высокая задержка лигнина (до 96—98%), однако целлофановые мембраны неудобны для использования ввиду их очень низкой проницаемости.

Была построена зависимость задерживающей способности мембран Рипор от концентрации лигнина в растворе (рис. 2). На рис. 2 видно, что в указанном интервале концентраций задержка лигнина на мембранах незначительно уменьшается с увеличением исходной концентрации лигнина в растворе.

При выделении лигнина методом ультрафильтрации из сточной воды ЦБК, прошедшей химическую и биологическую очистку, задержка лигнина мембраной Рипор-4 составила от 16 до 21%. Из этого следует, что молекулярная масса лигнинов сточной воды существенно меньше молекулярной массы солобальского лигнина, применяемого для получения калибровочных растворов.

Была проведена последовательная ультрафильтрация и диафильтрация сточной воды в ячейке с мембраной Рипор-4. Концентрация лигнина, выделен-

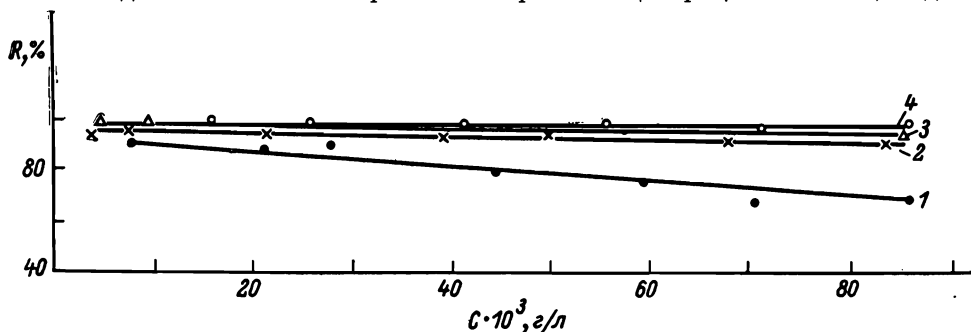


Рис. 2. Зависимость задерживающей способности мембран типа Рипор от концентрации лигнина в растворе.

1—4 — индекс мембраны.

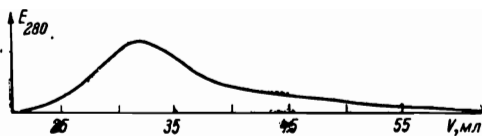


Рис. 3. Хроматограмма сточной воды Селенгинского ЦБК.

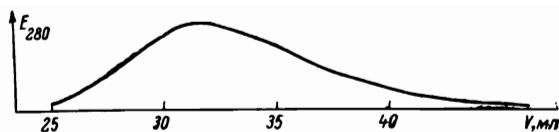


Рис. 4. Хроматограмма концентрата сточной воды Селенгинского ЦБК.

ного из сточной воды таким методом, составила 0.5 мг/л. При проведении аналогичной процедуры на мембране Рипор-2 концентрация лигнина в ячейке равнялась нулю. Лигнин сточной воды ЦБК в отличие от солодбальского лигнина мембранами Рипор-1 и Рипор-2 практически не задерживался.

Методика определения содержания лигнина в очищенной сточной воде ЦБК на мембране Рипор-4 методом последовательной ультрафильтрации и диафильтрации была апробирована на Селенгинском ЦБК. Концентрация лигнина, определенная с помощью прибора ФМО2, составила 0.4 и 0.5 мг/л, что соответствовало концентрации лигнина, определенной в те же дни химическим способом контроля, принятым на комбинате [1, с. 70]. На основании результатов проверки методики определения содержания лигнина в очищенной сточной воде на Селенгинском ЦБК были сделаны следующие выводы.

1. Данная методика позволяет выделить лигнин из общего числа компонентов, содержащихся в сточной воде и определить его концентрацию.

2. Мембранный метод определения лигнина в сточной воде ЦБК является более точным методом определения лигнина по сравнению с существующими в настоящее время [1, с. 70; 2, с. 14].

3. Прибор ФМО2 прост в эксплуатации, метод оперативен и легко реализуем в условиях Селенгинского ЦБК. Определение концентрации лигнина в сточной воде осуществляется одним человеком в течение 3—4 ч [3].

Для получения количественных характеристик молекулярных масс лигнинов сточных вод была проведена гель-фильтрация трех образцов: сточной воды Селенгинского ЦБК; концентрата, полученного при последовательной ультрафильтрации и диафильтрации этой сточной воды на мембране Рипор-4; фильтрата сточной воды после ультрафильтрации на мембране Рипор-4.

В связи с тем что концентрация лигнина в данных образцах недостаточна для получения четких пиков на хроматограммах, образцы были сконцентрированы на роторном вакуумном испарителе для получения в них концентрации лигнина не менее 20 мг/л.

Гель-фильтрация проводилась на системе колонок, заполненных сефадексом G-10 и G-75 при анализе первых двух образцов и сефадексом G-25 при анализе третьего образца. Детектирование элюата производилось на спектрофотометре от хроматографа ХЖ1305 при длине волны 280 нм. Градуировочная кривая для используемых колонок была получена с использованием широких образцов декстранов Т 10 и Т 20 фирмы «Pharmacia» (Швеция) при математической обработке, как указано в [4].

На рис. 3 представлена хроматограмма сточной воды. Значения молекулярной массы следующие: $M_w=6800$, $M_n=5000$. На рис. 4 изображена хроматограмма образца 2 ($M_w=8000$, $M_n=6500$), а на рис. 5 — хроматограмма образца 3 (средневесовая молекулярная масса основного пика $M_w=1000$).

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

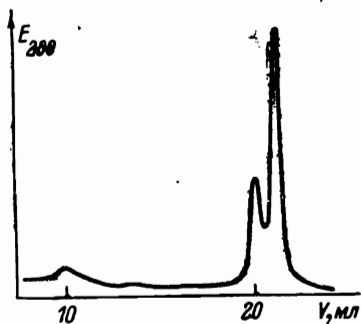


Рис. 5. Хроматограмма фильтрата сточной воды Селенгинского ЦБК.

1. Хроматография образцов сточной воды убедительно подтвердила результаты ультрафильтрации на мембранах, указывающие на то, что лигнины сточной воды имеют существенно меньшие значения молекулярной массы, чем лигнин, выпускаемый Соломбальским ЦБК. Так, лигнин, выделенный из очищенной сточной воды Селенгинского ЦБК, имеет молекулярную массу $M_w=8000$.

2. При выделении лигнина из сточной воды ультрафильтрацией через мембрану в фильтрат проходят низкомолекулярные продукты переработки древесины с молекулярной массой около 1000.

3. Представленный метод может быть рекомендован для контроля содержания лигнина в очищенных сточных водах целлюлозно-бумажных комбинатов. Метод обладает высокой чувствительностью и обеспечивает контроль малых концентраций лигнина начиная от 0.25 мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. М., 1977.
2. Алферова Л. А. О составе сточных вод и пены. М., 1968.
3. Алесина И. Г. Изучение закономерностей процесса обесцвечивания сточных вод сульфатноцеллюлозного производства. Автореф. канд. дис. Л., 1976.
4. Canton M. J. R., Porter R. S., Johnson J. F. — J. Polym. Sci., 1967, A1, v. 5, p. 1391.