

ISSN 0536 – 1036

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Лесной журнал

Основан в 1833 г.

СПбГТУРП
НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ
ЦЕНТР
С-Петербург, ул.Ивана Черных, 4

3/333

2013



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 667.662.271:553.612(088.)8

А.А. Комиссаренков, Т.Л. Луканина

С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

Комиссаренков Алексей Алексеевич родился в 1945 г., окончил в 1968 г. Ленинградский технологический институт имени Ленсовета, кандидат химических наук, декан химико-технологического факультета, профессор кафедры аналитической химии С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 160 печатных работ в области синтеза и использования сорбентов, технологии производства целлюлозы, бумаги и картона.

E-mail: kom-aa@yandex.ru



Луканина Татьяна Львовна окончила в 1981 г. Ленинградский технологический институт ЦБП, кандидат химических наук, доцент кафедры общей неорганической химии С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 90 печатных работ, том числе более 30 в области комплексной химической переработки древесины.

E-mail: tat-lukanina@yandex.ru



ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАОЛИНА ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ

Представлены результаты сорбционного модифицирования каолина ионами алюминия в целях его отбелки для дальнейшего применения в качестве наполнителя.

Ключевые слова: сорбционное модифицирование, каолин, ионы алюминия, комплексобразование.

Технология изготовления бумаги включает применение наполнителей, которые обеспечивают ей необходимые писчепечатные свойства и удешевляют продукцию. Традиционным наполнителем в бумажном производстве является природный каолин $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (состав: Al_2O_3 – 39,50; SiO_2 – 46,54; H_2O – 13,96 % мас.), представляющий собой тонкодисперсную глинистую породу, содержащую примеси, основные из которых – соединения кальция, гидроксиды и сульфиды железа и титана, снижающие белизну продукта, а также органические вещества [3].

Для отделения нежелательных примесей или перевода окрашенных форм железа в восстановленную форму используют физические (седимента-

ция, центрифугирование, магнитная сепарация, флотационная очистка, селективная флокуляция, термическая обработка) и химические методы (кислотная, окислительная или восстановительная обработка каолина). Сущность такой обработки состоит в разрушающем действии реагентов, когда деламированный каолин, частицы которого в определенной степени разделены по спайности, является более реакционноспособным в процессах выделения примесных веществ из состава каолина или перевода примеси железа в восстановленную форму.

В ряде работ показана возможность получения алюминиевых форм каолина, в частности, путем его обработки солями алюминия. При этом на поверхности каолина осаждается гидроксид алюминия [2], который качественно изменяет характеристики суспензии каолина.

Каолин является слабокислотным катионообменным веществом, однако из-за отсутствия пористой структуры его обменная емкость, связанная только с дисперсностью, для наиболее распространенных образцов с совершенной кристаллической структурой не превышает 0,5 ммоль/100 г [5]. Поэтому вариант ионообменного взаимодействия каолина с соединениями алюминия, предложенный в работах [1, 2] не может рассматриваться как эффективный с точки зрения образования его Al-формы из-за низкой сорбционной емкости, особенно, в кислых средах.

Модифицирование каолина полиоксикатионами алюминия $[Al_{13}O_4(OH)_{28}(H_2O)_8]^{3+}$ при содержании их в растворе, превышающем емкость катионного обмена каолина по ионам кальция в 12 раз, позволило увеличить долю ионообменно-замещенных ионов алюминия в составе каолина до 0,69 ммоль/г. При этом происходило изменение электрокинетического потенциала поверхности до +40 мВ, что трансформирует алюминиевую форму каолина в сорбент для поглощения фульвокислот [4].

В данной работе предлагается новый вариант отбелки каолина, состоящий в покрытии его поверхности соединениями алюминия методом сорбционного модифицирования [8], который обеспечил бы необходимую белизну каолина за счет полной экранировки всей поверхности глинистого материала частицами гидратированного алюмосиликата.

Сорбцию ионов алюминия на каолине проводили в статических условиях. В качестве реагента использовали $Al_2(SO_4)_3$, а в качестве комплексообразователей – 0,5 М сульфосалициловую кислоту и 0,10 и 0,25 М растворы глицерина при концентрации сульфата алюминия 0,127 и 0,025 моль/л и гидро-модуле 100 и 25 соответственно. Время взаимодействия каолина с раствором соли алюминия в присутствии сульфосалициловой кислоты при комнатной температуре составляло 1 сут, при 95 °С – 4 ч при использовании глицерина. Синтез Al-формы каолина осуществляли также при взаимодействии раствора $AlCl_3$ в безводном глицерине при температуре 180 °С, времени взаимодействия 30 мин и модуле 50. Концентрация ионов алюминия составляла 0,200 моль/л.

Растворы после сорбции декантировали, в них определяли содержание ионов алюминия (прямым титрованием с пиридил-азо-нафтолом [7]), кремневой кислоты [6] и жесткости [7].

На рис. 1 представлены данные по сорбции (содержанию) ионов алюминия из раствора сульфосалициловой кислоты каолином в зависимости от pH среды с параллельным определением растворимости основных компонентов твердой фазы. Эти данные свидетельствуют о сложном механизме взаимодействия ионов алюминия с каолином.

Показатель pH растворов после контакта с каолином уменьшается, что связано с катионообменным механизмом взаимодействия, возможной деструкцией макроорадикала алюмосиликата и выделением в раствор кремневой кислоты и ионов жесткости.

Максимальное содержание ионов жесткости в растворе, равное $7,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соответствует емкости сорбента 0,78 ммоль/г каолина, близкой к полученной в работе [8].

Если принять во внимание обменный механизм взаимодействия из расчета общего содержания ионов жесткости в растворе, эквивалентного сорбированным каолином ионам алюминия, то, как показывают расчеты, доля ионообменного вклада в общую емкость каолина составляет 5,5...11,5 %.

Уменьшение растворимости каолина (рис. 1, кривая 3) по ионам жесткости с увеличением pH приводит к снижению сорбции по ионам алюминия, что связано с ионным обменом. Одновременно с ростом pH наблюдается увеличение степени закомплексованности ионов алюминия в сульфосалицилатных растворах, что дополнительно снижает сорбционную емкость каолина.

Содержание кремневой кислоты в растворе обратно пропорционально содержанию сорбированных твердой фазой ионов алюминия, что может быть связано с участием кремневой кислоты в реакции с ионами алюминия и образованием алюмосиликатных структур, несмотря на низкую степень ионизации кислоты в кислой среде. Таким образом, взаимодействие ионов алюминия с каолином может быть обусловлено обменом ионов жесткости на ионы алюминия.

Кроме того, отмечено осаждение алюминия за счет образования малорастворимых гидроалюмосиликатов на поверхности каолина. Этот процесс составляет основную долю сорбционной емкости каолина и обусловлен растворимостью его кремнеземной части.

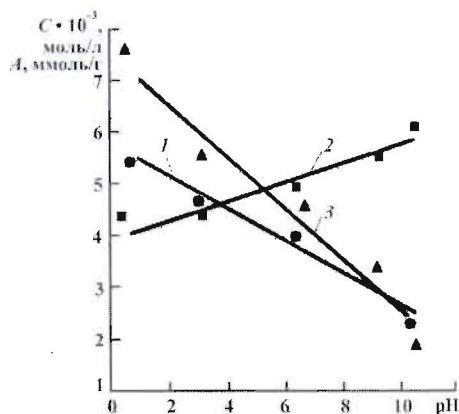
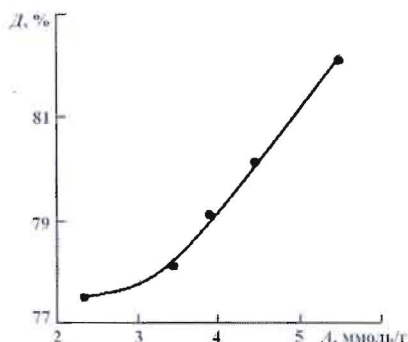


Рис. 1. Зависимость сорбции A ионов алюминия каолином (1) и концентрации C кремневой кислоты (2) и ионов жесткости (3) от pH

Рис. 2. Изменение белизны D каолина от содержания A ионов алюминия в твердой фазе



В процессе накопления ионов алюминия в твердой фазе изменяется белизна каолина (рис. 2). Существенное изменение белизны наступает при содержании ионов алюминия более 3 ммоль/г каолина.

Кинетика сорбции ионов алюминия каолином (рис. 3) в условиях максимальной сорбции (рН 0,66) показывает, что наблюдаются два этапа взаимодействия. На первом этапе (до 10 мин контакта) доминирует ионообменное взаимодействие между ионами жесткости и алюминия, далее идет процесс осаждения гидроалюмосиликата.

Достаточно высокая скорость реакции модифицирования каолина обусловлена непористой структурой и относительно высокой растворимостью каолина. Например, в первые минуты контакта каолина с раствором соли алюминия достигается равновесное или близкое к нему содержание кремневой кислоты, что предопределяет в дальнейшем процесс осаждения гидроалюмосиликата.

Обычно каолин в своем составе содержит 40...50 % SiO_2 . В пересчете на SiO_2 максимальная потенциальная емкость каолина, связанная с переосаждением кремнезема и образованием алюмосиликатных структур, должна быть 7...8 ммоль/г. В нашем случае, емкость, достигнутая за 1 сут контакта, составила 70...80 % от возможной емкости. Влияние комплексообразования на сорбцию ионов алюминия представлено данными по модифицированию каолина водными растворами сульфата алюминия и глицерина, образующего прочные комплексы с ионами алюминия.

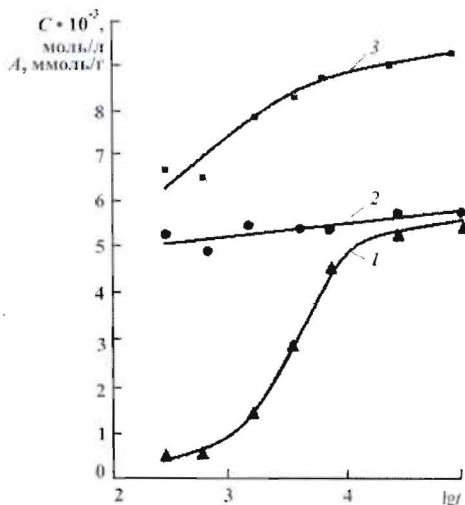


Рис. 3. Кинетика взаимодействия ионов алюминия с каолином из сульфосалицилатных растворов (см. обозначения на рис. 1)

В результате взаимодействия ионов алюминия с каолином в указанных условиях образуется Al-форма каолина, содержащая в составе твердой фазы 1,5 ммоль Al^{3+} /г каолина. Увеличение содержания глицерина в растворе, а также pH раствора приводят к уменьшению содержания свободных ионов алюминия за счет повышения степени закомплексованности. При этом снижается сорбция ионов алюминия (рис. 4). В данном случае наблюдается антибатная зависимость между сорбцией ионов алюминия и концентрацией солей жесткости.

Сорбционное модифицирование каолина ионами металлов с переводом его в соответствующую форму, вероятно, связано с поглощением свободных неассоциированных и незакомплексованных ионов металла. Увеличение степени связывания ионов-модификаторов снижает сорбцию и повышает белизну получающегося продукта.

Степень закомплексованности ионов металлов можно контролировать, подбирая комплексообразователь с определенными свойствами и концентрацией, а также изменяя pH раствора, который обеспечивает соответствующую диссоциацию комплексообразователя и перевод комплексных соединений в полиядерную форму.

Дополнительным фактором, способствующим изменению коэффициента ассоциации ионов, является подбор среды с соответствующей диэлектрической проницаемостью. Для изучения возможности ускорения процесса модифицирования каолина с целью получить его Al-форму сорбцию проводили из безводных растворов $AlCl_3$ в глицерине при температуре 180 °С.

Процесс модифицирования осуществляли в статических условиях: навеска каолина – 2 г, объем раствора $AlCl_3$ в глицерине – 100 см³. В связи с тем, что каолин является слабокислотным катионитом, для увеличения его емкости в глицерине в растворы добавляли КОН в количестве 0,5...2,0 г. Время взаимодействия – 0,5 ч.

На рис. 5 приведена линейная зависимость сорбции ионов алюминия каолином из неводных растворов от концентрации гидроксид-ионов $С_{ОН^-}$. В течение 30 мин при $С_{ОН^-} = 8,9 \cdot 10^{-2}$ М сорбция превышает 5 ммоль/г сорбента, при $С_{ОН^-} = 0,36$ М она достигает 9 ммоль/г каолина за то же время, что соот-

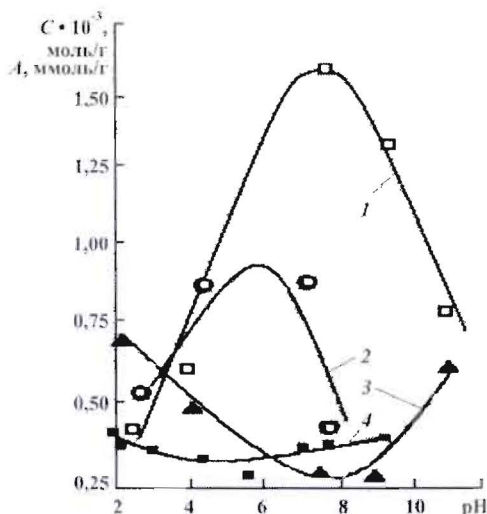
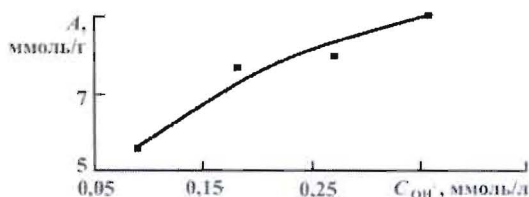


Рис. 4. Зависимость параметров A (1, 2) и C (3, 4) при сорбции из 0,10 М (1, 3) и 0,25 М (2, 4) растворов глицерина от pH

Рис. 5. Зависимость сорбции ионов алюминия каолином из раствора глицерина от концентрации C_{OH^-} щелочи



ветствует практически полному превращению кремневой кислоты в составе каолина.

Повышенная скорость сорбции ионов алюминия связана с отсутствием гидратации в растворе глицерина, а также определенным содержанием гидроксид-ионов, разрушающих каолин и вовлекающих во взаимодействие дополнительное количество сорбируемых ионов алюминия [8].

По сравнению с исходным образцом белизна полученных образцов каолина увеличилась на 6 % и составила 83 %.

Выводы

1. Методом сорбционного модифицирования технического каолина ионами алюминия из водных и неводных растворов комплексообразователей впервые получены образцы его А1-формы, содержащие до 9 ммоль сорбированных ионов алюминия на 1 г каолина, что увеличивает белизну наполнителя на 6 % по сравнению с исходным образцом.

2. Установлено, что сорбция ионов алюминия из растворов комплексообразователей, включающих сульфосалициловую кислоту и 1,2,3-пропантриол, является сложной функцией степени закомплексованности металла, pH, диэлектрической проницаемости среды. Эти параметры обеспечивают выполнение условий осаждения ионов алюминия в виде алюмосиликатов кальция и магния на исходной, постоянно обновляющейся поверхности каолина. Данное явление происходит за счет растворения кремнеземной части и выделившихся в раствор солей жесткости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браун Г. Рентгеновские методы изучения структуры глинистых материалов. М.: Мир, 1965. 600 с.
2. Иванов В.А. Разделение смесей ионов щелочных металлов в колоннах на полифункциональном катионите по комбинированной схеме: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 1980. 16 с.
3. Лапин В.В., Данилова Д.А. Каолин и оптические свойства бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1978. 156 с.
4. Лукьянова В.В. [и др.]. Адсорбция фульвокислоты на каолиновых сорбентах, модифицированных полиоксокаатионитами алюминия // Химия и технология воды. 2005. Т. 27, № 5. С. 415–425.
5. Тарасович Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых материалах. К.: Наук. думка, 1975. 300 с.

6. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1971. 375 с.

7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 254 с.

8. Brindley G.W. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinite and dickites // Clays and Clay Minerals. 1986. N 34. P. 239–249.

Поступила 27.04.12

A.A. Komissarenkov, T.L. Lukanina

Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers

Study of the Modification of Kaolin by Aluminum Ions

The paper presents the results of sorption modification of kaolin by aluminum ions for its bleaching in order to use it as a filler.

Key words: sorption modification, kaolin, aluminum ions, complexing.
