

Ц Б К

Pulp

еллюлоза

Paper

умага

Board

артон

02 [2013]

- Разговор о будущем.
- От наших корреспондентов: Коряжма; Соликамск; Пермь; Подольск.
- "Обзор Рынка": картон, макулатура, пакеты.
- Статистика '2012.
- Большой Проект: Коряжма; Братск.
- Интервью – "В своей нише".
- Наука и технология: Санкт-Петербург; Пермь; Иркутск.
- Давайте, поспорим!
- Есть ли будущее у Байкальска?
- Новые разработки зарубежных поставщиков.
- Календарь выставок '2013.
- История – "золотой" юбилей.

УДК 676:661.728
ББК 35.77

Применение коагулянтов для уменьшения промоя в мокрой части БДМ

Н. Л. Измайлова, А. В. Лоренцсон,
Ю. М. Чернобережский,
СПб ГТУ РП

Для предприятий целлюлозно-бумажной промышленности проблема уменьшения количества и степени загрязнения сточных вод имеет первостепенное значение. В мокрой части бумагоделательной машины (БДМ) образуются волокносодержащие сточные воды (промой), состоящие из волокон целлюлозы и частиц наполнителя, которые необходимо удалить для обеспечения экологических нормативов.

Для увеличения связей между компонентами бумажной массы (волокна целлюлозы, мелочи, частицы наполнителя) в нее вводят коагулянты. Их применение снижает количество этих компонентов в подсеточной воде (промое) мокрой части БДМ и тем самым увеличивает степень удержания частиц наполнителя и мелких волокон в бумажном полотне. В конечном итоге введение коагулянтов в бумажную массу способствует решению задач ресурсосбережения и природоохраны [1,2].

Наиболее широкое применение в ЦБП в качестве коагулянта нашел сульфат алюминия [3-5]. Для интенсификации коагуляции и повышения ее эффективности используют модифицированные (предгидролизированные) коагулянты (например, ОХА) [6] и компози-

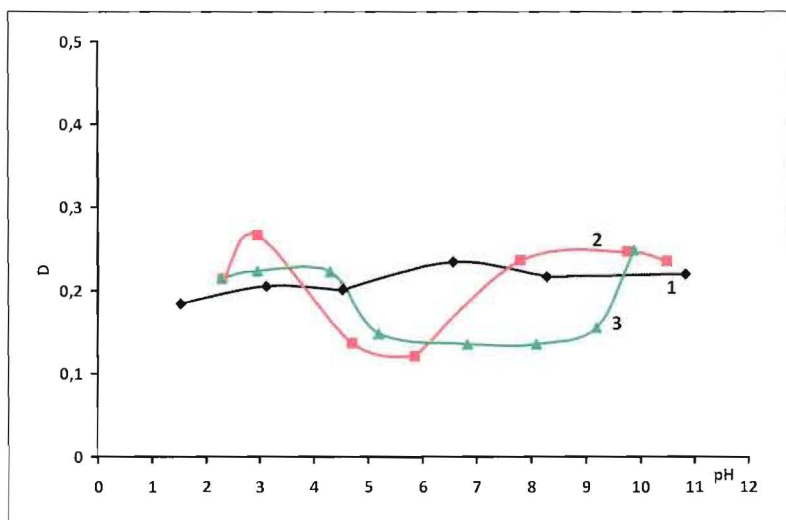


Рис. 1. Зависимость оптической плотности D композиций от pH: 1 – МКЦ- TiO_2 ; 2 – МКЦ- TiO_2 - TiOSO_4 ; 3 – МКЦ- TiO_2 - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при концентрации коагулянтов 10^{-4} М

ционные коагулянты, представляющие собой смеси солей алюминия, железа, кальция и др. [7-10]. В последние годы появились публикации об использовании при очистке воды коагулянтов на основе солей Ti (IV), которые обладают рядом преимуществ по сравнению с солями алюминия и железа [11-14].

Приводимые в работах [3-14] сведения не раскрывают, однако, механизмов взаимодействия продуктов гидролиза сульфата алюминия и титанилсульфата (ПГТ) с различными примесями, содержащимися в подсеточных водах мокрой части БДМ, и в частности с

частицами наполнителя и волокнами целлюлозы, являющимися основными компонентами волокносодержащего потока ЦБП. Цель данной работы – выяснение механизмов коагулирующего действия сульфата алюминия и титанилсульфата по отношению к компонентам бумажной массы и нахождение оптимальных условий их применения.

В качестве объектов исследования были выбраны микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) и диоксид титана. Несмотря на то, что микрокристаллическая целлюлоза широко не используется в бумажном производстве, она

является удобным объектом для исследования, моделирующим применяемую в производстве целлюлозу. Ее свойства и применение подробно изложены в [15, 16]. В качестве объектов исследования использовали МКЦ (МКЦ – П ОАО «Полизкс», г. Бийск) с размерами частиц 1–200 мкм и диоксид титана пигментный – синтетический неорганический пигмент белого цвета, анатазной формы, размер частиц 0,3–0,5 мкм (ГОСТ 9808-84). Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость отдельных компонентов (МКЦ, TiO_2), а также их смеси подробно изложены в [17]. В качестве коагулянтов использовали 10^{-1} М раствор $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1Н H_2SO_4 и 10^{-3} М раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Для получения необходимой концентрации коагулянта в исследуемой суспензии дозировали определенные количества рабочих растворов.

Для приготовления суспензии МКЦ 4 г порошка МКЦ помещали в 1000 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 10-ти минут. Для приготовления суспензии TiO_2 , навеску 0,05 г помещали в 500 мл дистиллированной воды, выдерживали в течение 10 минут в ультразвуковой ванне (УЗВ – 1,3 марки «Сапфир») для достижения наилучшего диспергирования.

Суспензию смеси МКЦ- TiO_2 - TiOSO_4 и МКЦ- TiO_2 - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ готовили методом мгновенного смешения. Для этого сливали в колбу на 100 мл содержимое четырех колб с растворами – TiO_2 , МКЦ, TiOSO_4 / $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (для регулирования pH системы). Полученную систему, помещали в кювету и определяли в течение 60-ти минут изменение ее оптической плотности D на сканирующем спектрофотометре LEKI SS2109UV при длине волны 540 нм. Значения pH систем определяли на pH-метре «pH-410» с комбинированным измерительным электродом ЭСЛК- 01.7.

Согласно ранее проведенным исследованиям [17] наибольшей агрегативной и седиментационной устойчивостью смесь частиц TiO_2 и МКЦ обла-

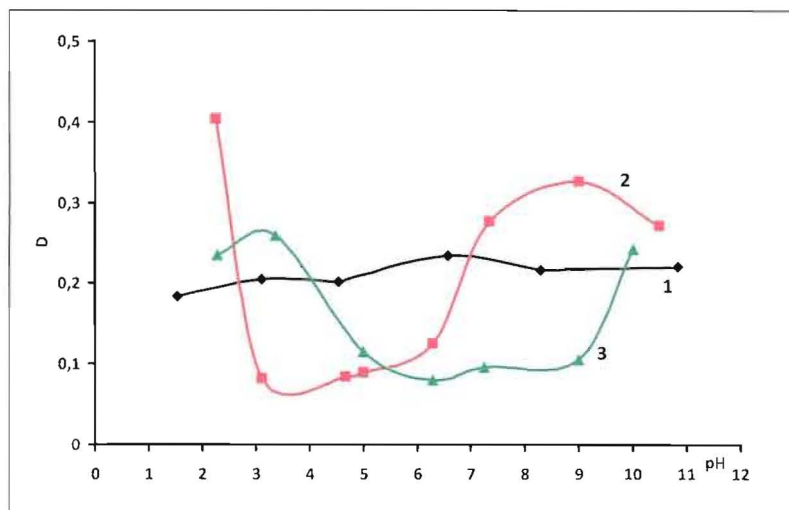


Рис. 2. Зависимость оптической плотности D композиций от pH: 1 – МКЦ- TiO_2 ; 2 – МКЦ- TiO_2 - TiOSO_4 ; 3 – МКЦ- TiO_2 - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при концентрации коагулянтов 10^{-3} М

дает при pH=9,0 (рис. 1., кривая 1). По мере подкисления системы наблюдается незначительная потеря устойчивости, и ее минимум находится при pH=1,3. Введение коагулянтов в смесь «МКЦ- TiO_2 » существенно изменяет картину зависимостей $D=f(\text{pH})$.

На рис. 1 (кривые 2 и 3) приведены зависимости оптической плотности композиций (концентрация коагулянтов 10^{-4} М) от pH, измеренные спустя 60 мин после их приготовления. Видно, что при pH<4 (кривая 2) величина D относительно кривой 1 (смеси МКЦ- TiO_2) увеличивается, это свидетельствует об образовании седиментационно устойчивой фазы ПГТ. В области pH=4–6 происходит значительное уменьшение D , что свидетельствует о гетерокоагуляционном выделении бинарной смеси МКЦ- TiO_2 . Максимум потери агрегативной и седиментационной устойчивости наблюдается при pH=5,5 ($D=0,12$). При дальнейшем повышении pH системы D увеличивается, система становится вновь агрегативно и седиментационно устойчивой. Отсутствие коагуляционного выделения в кислой области pH<4,0 связано с тем,

что частицы ПГТ и TiO_2 положительно заряжены, а частицы МКЦ практически не имеют заряда. В области pH 4,0–6,0 происходит гетерокоагуляционное взаимодействие частиц смеси «МКЦ- TiO_2 » с частицами ПГТ, так как частицы МКЦ и TiO_2 отрицательно заряжены, а ПГТ имеют слабый положительный заряд. В щелочной области система вновь становится агрегативно устойчивой, это связано с тем, что все частицы заряжены отрицательно [16, 17].

При введении в смесь МКЦ- TiO_2 коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (рис. 1, кривая 3) в области pH=5–9 система теряет свою устойчивость, происходит выделение бинарной смеси. Максимум потери агрегативной и седиментационной устойчивости наблюдается в области pH=7–8 ($D=0,135$). В кислой (pH<5) и щелочной (pH>9) областях pH система агрегативно и седиментационно устойчива. Следует отметить, что при введении в смесь МКЦ- TiO_2 коагулянта $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ выделение бинарной смеси происходит в более широком интервале pH=5–9. Это связано с тем, что в отличие от системы МКЦ- TiO_2 - TiOSO_4 в данном интервале значений pH продукты

гидролиза $Al_2(SO_4)_3$ имеют положительный заряд [19, 20].

При увеличении концентрации коагулянтов до 10-3М (рис. 2) наблюдавшаяся ранее тенденция сохраняется, однако эффекты агрегации частиц более ярко выражены. Максимум потери агрегативной и седиментационной устойчивости системы при введении $TiOSO_4$ ($D=0,081$) наблюдается при $pH=3$ (рис. 2, кривая 2). Увеличение концентрации титанисulfата приводит к увеличению рабочей области pH работы коагулянта ($pH=3-6,5$). В сильнокислой ($pH<3$) и щелочной ($pH>7,5$) области pH система наиболее устойчива ($D=0,4$ и $D=0,32$ соответственно), величина D в несколько раз больше предыдущего случая (рис. 1, кривая 2), что связано с увеличением концентрации ПГТ. Введение коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ большей концентрации также расширяет область коагуляционного выделения смеси МКЦ- TiO_2 ($pH=4,5-9,5$) (рис. 2, кривая 3). Максимум потери агрегативной и седиментационной устойчивости наблюдается в области $pH=6-8$ ($D=0,08$).

На рис. 3 представлены зависимости $D=f(pH)$ при концентрации коагулянтов $TiOSO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$ – $3 \cdot 10^{-3}$ М. Выделение бинарной смеси «МКЦ- TiO_2 » под действием ПГТ происходит практически во всей области pH , кроме $pH=8$ (кривая 2). В отличие от двух меньших концентраций $TiOSO_4$ минимальная оптическая плотность системы составила $D=0,063$, что свидетельствует об образовании более крупных быстрее седиментирующих агрегатов. Область pH коагуляционного выделения бинарной смеси титанисulfатом также расширяется ($pH=2,5-6,5$). Коагулянт $Al_2(SO_4)_3$ с концентрацией $3 \cdot 10^{-3}$ М (кривая 3) демонстрирует высокие значения D ($D>1$), свидетельствуя о выделении значительного количества не седиментирующих частиц $Al(OH)_3$.

Проведенное исследование показало, что после введения в систему «МКЦ- TiO_2 » коагулянтов $TiOSO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$ рабочая область pH , в которой

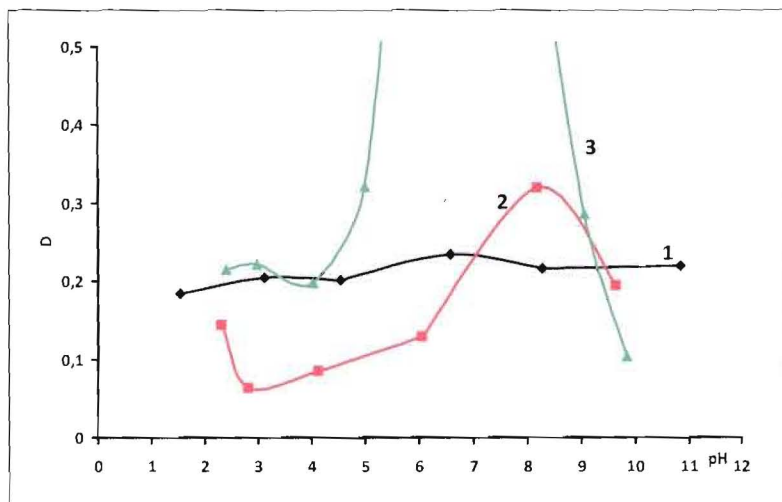


Рис. 3. Зависимость оптической плотности D композиций от pH : 1 – МКЦ- TiO_2 ; 2 – МКЦ- TiO_2 - $TiOSO_4$; 3 – МКЦ- TiO_2 - $Al_2(SO_4)_3$ при концентрации коагулянтов $3 \cdot 10^{-3}$ М

происходит интенсификация выделения частиц МКЦ и TiO_2 , находится в области pH $pH=2,5-6$ и $pH=4,5-9,5$ соответственно. Выделение бинарной смеси коагулянтом $TiOSO_4$ происходит в кислой и нейтральной средах, а $Al_2(SO_4)_3$ в нейтральной и слабощелочной средах, причем эффективность коагуляционного выделения бинарной смеси «МКЦ- TiO_2 » титанисulfатом при всех концентрациях используемых коагулянтов выше, чем sulfатом алюминия, однако это происходит в более узком интервале pH .

Показано, что при введении в систему коагулянтов $TiOSO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$, гетерокоагуляция компонентов МКЦ и TiO_2 значительно усиливается, что может привести к увеличению их удержания в бумажной массе. Последнее приведет к улучшению качества подсеточной воды, которую можно будет вернуть в технологический процесс и значительному ресурсосбережению компонентов бумажной массы.

Список литературы

1. Иванов С. Н. Технология бумаги // Изд. 2-е, изд-во «Лесн. пром-ть». – 1970. – С. 696.

2. Романов Г. А., Семенов В. П. Механическая очистка сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий // М.: Лесн. пром-ть. – 1985. – С. 112.

3. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды // Киев.: Наук. Думка. – 1983. – С. 527.

4. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами // М.: Наука. – 1977. – С. 356.

5. Запольский А. Г., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение // Л.: Химия. – 1987. – С. 203.

6. Шутько А. П., Сороченко В. Ф., Козиковский Я. Б. и др. Очистка воды основными хлоридами алюминия // Киев.: Техника. – 1984. – С. 137.

7. Заявка 2705661 Франция, МКИС 02F1/52; B01D21/01. Композиции на основе полихлорида алюминия и железа для очистки сточных вод.

8. Мамченко А. В., Дешко И. И., Пустовин В. М., Якимович Т. И. // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28. № 4. – С. 324-355.

9. Мамченко А. В., Герасименко Н. Г., Дешко И. И. и др. // Химия и техно-

логия воды. – 2006. – Т. 28. – № 6. – С. 582-592.

10. Мамченко А. В. // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29. – № 5. – С. 433-445.

11. Мамченко А. В., Герасименко Н. Г., Дешко И. И., Пахарь Т. А. // Химия и технология воды. – 2010. – Т. 32. – № 3. – С. 309-323.

12. Мамченко А. В. // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33. – № 5. – С. 530-545.

13. Давыдов В. Д., Осипова Г. Я., Осипов П. В., Кочева Л. С. // Тр. Коми науч. центра УрОРАН. – 1993. – № 129. – С. 121.

14. Стремиллова Н. Н. // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. М. – 1988. – Т. 3. – С. 244.

15. Мосур П. М., Чернобережский Ю. М., Лоренцсон А. В. // Коллоид. журн. – 2008. – Т. 70. – № 4. – С. 504 – 507.

16. Батуренко Д. Ю. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах электролитов // Дисс. на соис. уч. ст. к.х.н. СПб. – 2004.

17. Измайлова Н. Л., Лоренцсон А. В., Чернобережский Ю. М. // Цел-

люлоза. Бумага. Картон. – 2011. – № 9. – С. 52-55.

18. Измайлова Н. Л., Лоренцсон А. В., Чернобережский Ю. М. // Тезисы VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012» СПб: Издательство Соло. – 2012. – С. 205 – 207.

19. Чернобережский Ю. М., Дягилева А. Б. // Коллоид. журн. – 1993. – Т. 55. – № 6. – С. 138-139.

20. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах // М.: Атомиздат. – 1979. – С. 192.

Патенты

Флотационная камера

Патентуются усовершенствованная конструкция флотационной камеры, которую устанавливают в технологической линии для обесцвечивания макулатурной массы. В нижней части флотационной камеры предусмотрены трубопроводы и сопла для подачи под давлением и равномерного перемешивания суспензии макулатурной массы со сжатым воздухом.

Конструкция флотационной камеры обеспечивает высокую производительность, эффективное удаление частиц печатной краски, других загрязнений и получение макулатурной массы с высокой белизной.

US Patent. № 8167133 B2. 01.05.12.

Улучшение работы шредера

Патентуются улучшенная конструкция шредера и способ эффективной обработки отходов бумаги и картона в аппарате, оснащённом режущими ножами прямоугольной формы.

Предусмотрено устройство для равномерной подачи масла и смазки привода и других вращающихся узлов шредера.

Конструкция шредера обеспечивает высокую производительность технологической линии, удобные условия ремонта и обслуживания оборудования.

US Patent. № 8167224 B2. 01.05.12.

Новый метод

Патентуются улучшенная технология производства бумаги, картона и способ увеличения удержания в полотне мелких волокон и частиц минерального наполнителя.

Предусмотрено введение в бумажную массу низкой концентрации химических добавок, которые содержат растворимые в воде анионные полимеры.

Использование нового метода обеспечивает равномерное формование, постепенное обезвоживание полотна, выработку бумаги, картона высокого качества с содержанием наполнителя > 10%, отличными механическими и печатными свойствами.

US Patent № 8168040 B2. 01.05.12.