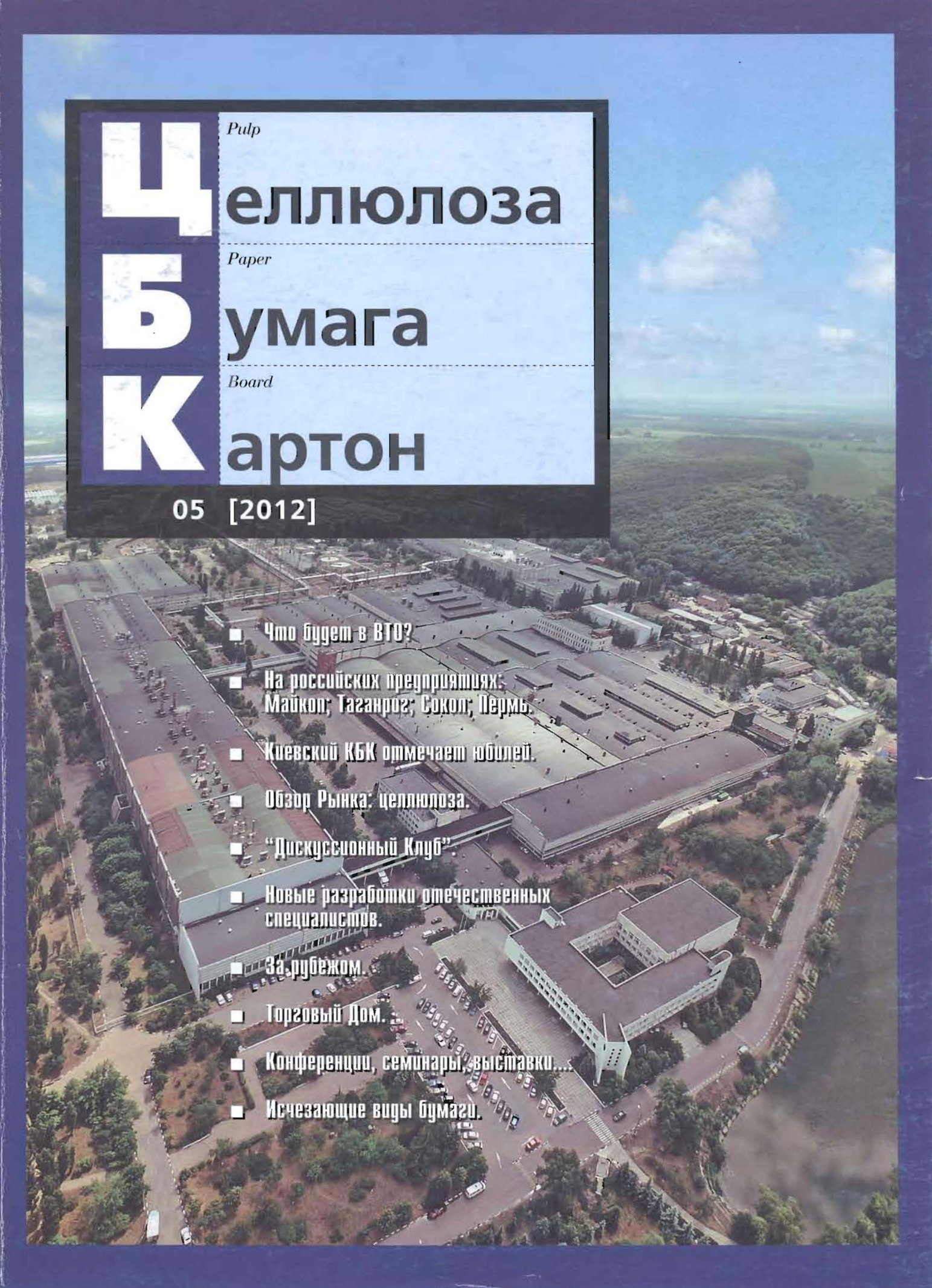




Ц

Pulp

еллюлоза

Б

Paper

умага

К

Board

артон

05 [2012]

- Что будет в ВТО?
- На российских предприятиях: Майкоп; Таганрог; Сокол; Пермь.
- Киевский КБК отмечает юбилей.
- Обзор Рынка: целлюлоза.
- "Дискуссионный Клуб".
- Новые разработки отечественных специалистов.
- За рубежом.
- Торговый Дом.
- Конференции, семинары, выставки....
- Исчезающие виды бумаги.

УДК 676.014.34:547.992

Органоминеральные структуры на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов

А. И. Смирнова, А. Б. Дягилева,
СПб ГТУ РП;

Д. А. Колесников, Белгородский
государственный национальный
исследовательский университет

Органоминеральные структуры (ОМС) на основе сульфатного лигнина (СЛ) и алюмосодержащих компонентов (АСК) можно получать при реализации физико-химической очистки сточных вод целлюлозно-бумажных производств (ЦБП). В качестве коагулянтов вместо традиционного сульфата алюминия можно использовать алюмосодержащие компоненты, как природного, так и техногенного происхождения, такие как нефелиновый концентрат (НФК) или его отходы [1], а также золу. Предпочтение целесообразно отдавать золе, которая образуется в технологическом цикле предприятий при термической обработке осадка. Реализация такого подхода может способствовать комплексному использованию зольных отходов, которые позволяют получать ОМС для регулирования состояния поверхностного деградированного слоя почв.

Предлагаемая работа – часть комплексных исследований ОМС на основе СЛ и АСК. Она является продолже-

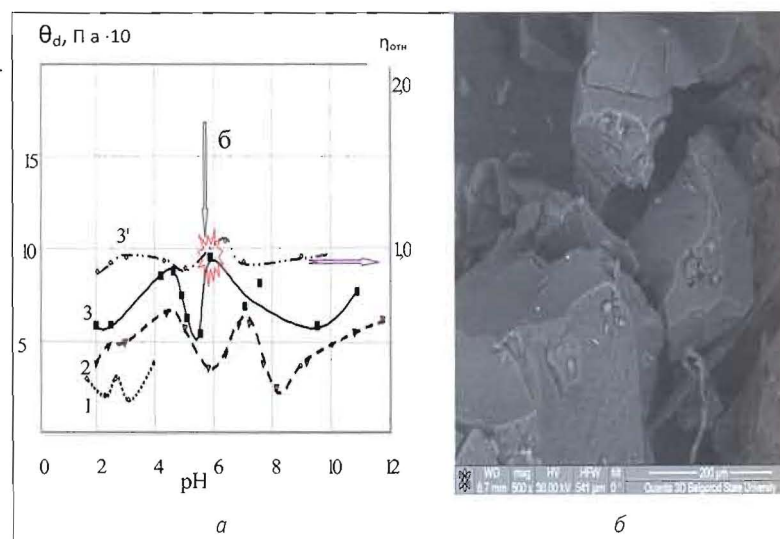


Рис. 1. а) Зависимости динамического напряжения сдвига (1, 2, 3) и величины относительной вязкости (3') от pH системы СЛ – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Концентрация $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ моль·л⁻¹: 1 – 10^{-5} ; 2 – 10^{-4} ; 3 – 10^{-3} ; б) Графическое изображение ОМС (увеличение 500)*.

нием материала, представленного в журнале «Целлюлоза. Бумага. Картон.» № 1, 2012.

Для определения оптимальных условий выделения ОМС использовался метод модифицированного пробного коагулирования [2], который позволил получить различные структуры при введении АСК различного происхождения. Модификации ОМС были получены при различных концентрациях ак-

тивных компонентов системы. Они выделялись для исследования после отстаивания в течение суток. Реологические свойства этих дисперсных систем определялись с помощью метода капиллярной вискозиметрии с использованием вискозиметра Уббелодде (радиус капилляра 0,081 см, длина капилляра 11,25 см). Этот метод позволил определить величину динамического напряжения сдвига (Θ) этих структур,

которая характеризует сопротивление их течению.

На основе полученных данных построены зависимости величин динамического напряжения сдвига от pH систем, которые свидетельствуют, что прочность полученных структур существенно зависит от особенностей механизмов формирования ОМС при различных значениях pH, что коррелирует с ранее представленными данными в наших работах.

Зависимость величины динамического напряжения сдвига ОМС, полученной на основе СЛ и $Al_2(SO_4)_3$, от pH (рис. 1) свидетельствует, что прочность этих структур зависит от величины pH, концентрации активного алюминия и влияния его гидролизovaných форм.

При концентрации $Al_2(SO_4)_3$ 10^{-5} моль·л⁻¹ наиболее структурированные системы образуются в узком диапазоне pH < 4, когда работают преимущественно негидролизанные и частично гидролизанные формы алюминия. В области pH > 4 в этом случае дисперсная фаза не выделяется.

Увеличение концентрации $Al_2(SO_4)_3$ до 10^{-4} моль·л⁻¹ приводит к расширению диапазона выделения ОМС, причем зависимость имеет бимодальный характер. В диапазоне pH 4–5 величина динамического напряжения сдвига возрастает, что связано с формированием агрегатов ОМС, которые образуются под воздействием гидролизovaných форм $Al(OH)_2^+$ и $Al(OH)_3$. При pH ~ 6 доминирует форма $Al(OH)_2^+$, которая обладает меньшей адсорбционной способностью и при взаимодействии с СЛ структуры образуются более рыхлые. Появление $Al(OH)_3$ позволяет получить более плотные ОМС с вовлечением в эту структуру функциональных групп СЛ и в процессе гидролиза алюминия по типу образования координационных взаимодействий.

При более высоких концентрациях $Al_2(SO_4)_3$ 10^{-3} моль·л⁻¹ характер полученной зависимости $\Theta_d = f(pH)$ не меняет выявленную тенденцию, но появ-

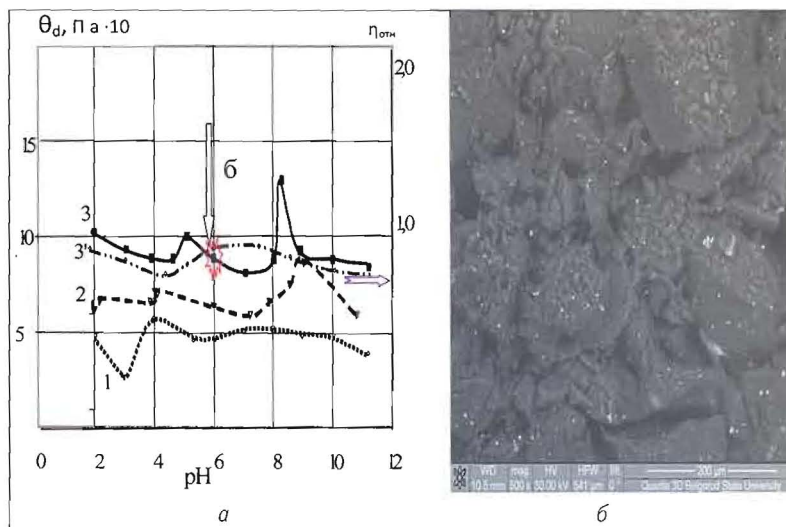


Рис. 2. а) Зависимости динамического напряжения сдвига (1, 2, 3) и величины относительной вязкости (3') от pH системы СЛ – НФК. Концентрация НФК по Al^{+3} моль·л⁻¹ 10^{-5} ; 10^{-4} ; 10^{-3} ; б) Графическое изображение ОМС (увеличение 500)*.

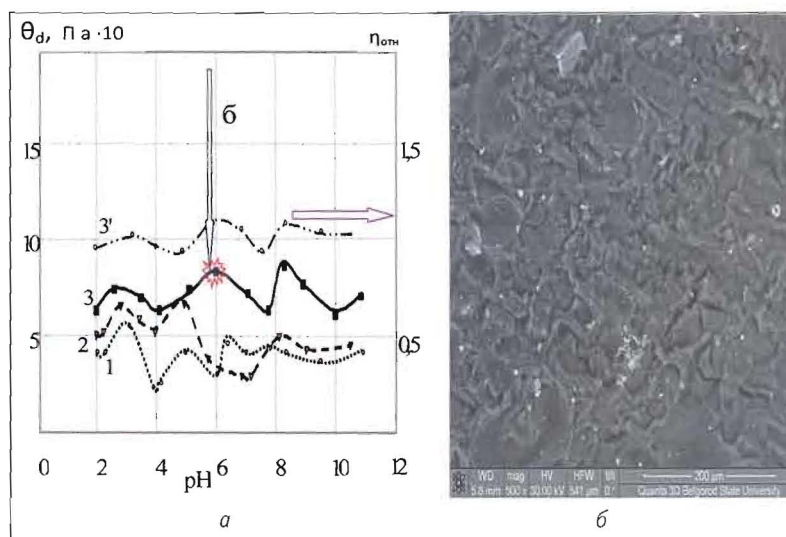


Рис. 3. а) Зависимости динамического напряжения сдвига (1, 2, 3) и величины относительной вязкости (3') от pH системы СЛ – зола. Концентрация зола по Al^{+3} моль·л⁻¹: 1 – 10^{-5} ; 2 – 10^{-4} ; 3 – 10^{-3} ; б) Графическое изображение ОМС (увеличение 500)

*Снимок получен с использованием приборной базы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Белгородского государственного национального исследовательского университета при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

ляются более выраженные области pH, где происходит выделение структурированных систем, для которых необходимо большее усилие для разрушения. Проявляется область pH~5, где прочностные характеристики в результате взаимодействия гидролизovaných форм алюминия уменьшаются, а область формирования ОМС с вовлечением OH^- групп СЛ расширяется. В области pH>6 формирование ОМС при мгновенном смешении компонентов позволяет получить агрегаты достаточно прочные, для разрушения которых требуется большее усилие. Графическое изображение этой структуры представлено на рис. 1 б, которые получены с помощью растровой электронной микроскопии*.

Характер формирования структур и их прочностные характеристики под влиянием композиционного коагулянта, полученного путем кислотного вскрытия нефелинового сырья, существенно меняет характер зависимостей. В отличие от ранее полученных зависимостей $\Theta_d=f(\text{pH})$ в присутствии этого АСК при минимальной концентрации по алюминию $10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ОМС может быть получена в широком диапазоне pH, причем в области pH>4 прочностные характеристики существенно не изменяются. Однако для разрушения этой системы не требуется незначительных усилий. Увеличение концентрации НФК по алюминию до $10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ приводит к формированию структуры, которая несколько прочнее и характер ее не изменяется в диапазоне pH от 2 до 8. В области pH>8 наблюдается значительное увеличение прочностных характеристик ОМС, что связано с влиянием кремневой составляющей НФК на формирование структуры.

При более значительных концентрациях НФК по алюминию $10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ наблюдается общее увеличение прочностных характеристик системы во всем исследованном диапазоне pH. Следует отметить область pH~8, где формируется более структурирован-

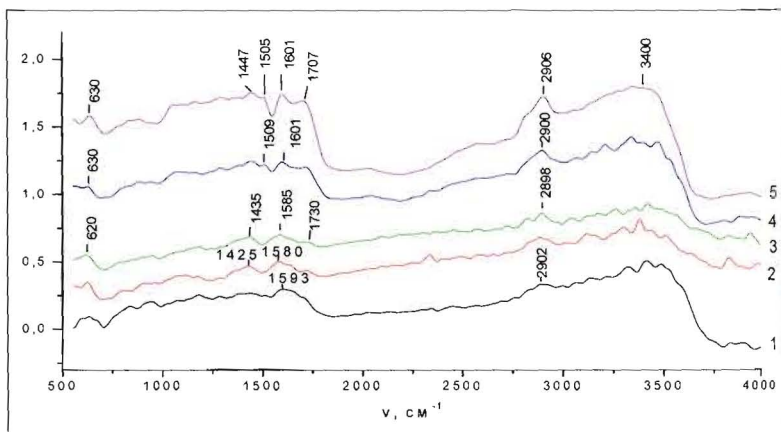


Рис. 4. ИК-Фурье спектры композиций: 1 – на основе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 2 – на основе золы, 3 – на основе НФК; 4 – Сегежский СЛ (выделенный в лаб. условиях); 5 – Соломбальский лигнин (товарный).

ная система, что связано со специфическим взаимодействием гидроксильных групп СЛ с кремневой составляющей НФК. Необходимо учесть, что регулирование pH системы производилось раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Известно, что кальций обладает значительными адсорбционными свойствами по отношению к СЛ [3]. Наличие в системе таких компонентов, как алюминий и кальций, приводит к образованию дополнительных центров формирования ОМС на основе СЛ. Это создает предпосылки к получению структурированной многокомпонентной и полифункциональной ОМС.

Аналогичные зависимости были получены для ОМС на основе СЛ и золы (рис. 3).

При концентрации золы по алюминию $10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ формирование ОМС происходит во всем исследованном диапазоне pH, как в случае с НФК. Однако по прочности эти структуры в различных областях pH уступают ранее рассмотренным. По характеру зависимости структура похожа на ОМС на основе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, что свидетельствует о доминировании алюминия при формировании структур в данной системе (кривая 2 рис. 1).

При концентрации золы по алюминию $10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ характер зависимости также аналогичен $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, как качественно, так и количественно, однако по прочности эти структуры уступают ОМС на основе НФК.

При концентрации золы по алюминию до $10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, как и следовало ожидать, величина динамического напряжения сдвига увеличивается, однако по абсолютному значению она также меньше, чем при исследовании НФК. Следует выделить область pH~8, где также образуются ОМС под влиянием кальция и активностью фенольных гидроксидов СЛ. При рассмотрении графического изображения (рис. 3б) можно отметить, что полученные структуры на основе золы имеют более регулярные и равномерно распределенные включения по поверхности, что нельзя отметить на снимках 1б и 2б.

Таким образом, показано, что в результате взаимодействия АСК различного происхождения с СЛ происходит формирование новых ОМС со свойствами, которые изменяются в результате регулирования pH и смены механизмов их формирования. Для качественной характеристики лигнинов в

ОМС	Элементный состав, %										
	C	O	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Mg
АСКНФК	72,24	23,01	1,00	0,59	2,03	0,11	0,16	0,22	0,42	0,22	-
АСК Зола	60,59	30,49	1,34	2,67	3,40	0,12	0,24	0,46	0,48	-	0,20
АСКА ₂ (SO ₄) ₃	44,99	41,87	9,84	-	3,30	-	-	-	-	-	-

практике их исследования используют ИК-Фурье спектры [4]. Полученные ОМС на основе СЛ также были исследованы данным методом (рис. 4).

Как видно из представленных данных, полосы поглощения, принятые в качестве внутренних стандартов, несколько отличаются от исходного (кривая 4) и от товарного (кривая 5) СЛ. Активные комплексообразующие компоненты (алюминий, кремний) изменили полосы поглощения характерных групп СЛ и показали более широкие их значения для исследованных ОМС на основе СЛ. Произошло смещение полос поглощения 1425 и 1580 см⁻¹, которые соответствуют колебаниям ароматического кольца СЛ. Для ОМС они сместились в область 1510 и 1600 см⁻¹.

Для ОМС, выделенных при pH=6 (кривые 3, рис. 1, 2, 3) были определены качественные характеристики с помощью растровой электронной

микроскопии. В таблице приведен элементный состав образцов исследованных ОМС.

Из представленных данных видно, что полученные ОМС содержат широкий перечень химических элементов, который принято относить к категории макро- и микроэлементов почвенных структур. Это обстоятельство и структурообразующие свойства ОМС позволяют предполагать о возможности их использования для регулирования деградированных почвенных слоев. Учитывая значительное количество органической составляющей в ОМС на основе СЛ, они могут способствовать улучшению почвенной структуры и являться источником органики в процессе гумусообразования. Возврат лигнина в виде органоминеральной составляющей ОМС в почвенный слой – логичное продолжение его участия в цикле углерода, и способствует снижению количества парниковых газов, ко-

торые образуются при сжигании лигнинных компонентов в традиционной технологии ЦБП.

Список литературы

1. Кручинина Н. Е. Алюмокремниевые флокулянты-коагулянты в процессах водоподготовки и водоочистки: автореферат дис.... доктора тех. наук, Иваново. 2007. с. 38.
2. Дягилева А. Б., Чернобережский Ю. М. Коллоидно-химические аспекты очистки сточных вод от примесей лигнинов, часть 1./ Целлюлоза. Бумага. Картон. 2009, № 8. 74-78
3. Чернобережский Ю. М., Дягилева А. Б. Коагуляция водных растворов лигнина хлоридами натрия и кальция.// Коллоид. журн, 1994, Т. 56, № 2, С. 287-289.
4. Смирнова А.И., Дягилева А.Б. Механизм формирования органоминеральных структур на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов.// Лесной журн. 2011, № 6.

По мнению маркетологов

В апреле 2012 г. агентство **DISCOVERY Research Group** завершило исследование рынка картонно-бумажной тары и упаковки в России. На рынке упаковочных материалов в России доля рынка картонно-бумажной тары и упаковки в 2011 г. составляла 47 %. Такого вида упаковочная продукция используется в пищевой, химической, парфюмерно-косметической и стекольной промышленности. Основным потребителем картонно-бумажной тары и упаковки в России является пищевая промышленность. На её долю приходится 65 % от всего рынка.

Картонно-бумажную тару и упаковку можно разделить на несколько сегментов: бумажную упаковку, складывающийся коробочный картон, гофроупаковку. Россия – один из основных потребителей бумажной упаковки. В настоящий период времени в стране активно развивается рынок фастфуда, который предъявляет основной спрос на бумажную упаковку. Одним из главных катализаторов на рынке бумажной упаковки сегодня считается «эко-тренд», а бумажную упаковку оценивают как один из самых экологических видов упаковки.

Тенденции на рынке складного коробочного картона в России неоднозначны. С одной стороны, рынок постепенно увеличивается за счёт спроса со стороны производителей напитков и пищевых продуктов. С другой стороны, он сокращается за счёт уменьшения потребительского спроса на табачную продукцию, продаваемую в упаковке из складывающегося картона.

Главная особенность российского рынка гофрированной упаковки в настоящее время – избыток мощностей по производству. Рынок гофроупаковки характеризуется высокой конкуренцией и завышенными ценами, которые, по прогнозам, будут снижаться, в первую очередь, со стороны лидеров рынка. Также на рынке гофроупаковки в перспективе ожидается повышение доли иностранных игроков, обусловленное технологической стагнацией.

Upakovano.ru