

Ц Б К

Pulp

еллюлоза

Paper

умага

Board

артон

09 [2011]

- Нелегкая судьба отраслевой науки.
- От наших специальных корреспондентов: АО "Алтайкромля", Рубежанский КТК.
- Проект: "Лиственница", продолжение цикла публикаций.
- Актуальные интервью.
- Статистика. Итоги работы российских предприятий за 9 месяцев 2011 года.
- Наука и технология.
- Предлагают иностранные поставщики: GL&V; Andritz; Voith...
- На семинаре в Санкт-Петербурге.
- Листая страницы истории.

УДК 676:661.728 ББК 35.77

Исследование влияния pH на взаимодействие частиц в водных дисперсиях микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), TiO_2 и их смеси

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

Для предприятий ЦБП проблема уменьшения количества и степени загрязнения сточных вод имеет первостепенное значение. В мокрой части бумагоделательной машины (БДМ) образуются волокносодержащие сточные воды (промои), состоящие из волокон целлюлозы и частиц наполнителя, которые необходимо удалить для обеспечения экологических нормативов. Для этого на предприятиях используют оборотную воду по замкнутой схеме. Это существенно снижает потребление свежей воды, уменьшает потери волокна и наполнителей. Но у этой системы есть ряд недостатков, главный из них, это то, что с увеличением степени использования оборотной воды концентрация загрязнений в ней возрастает, что приводит к интенсивному слизееобразованию на БДМ и как следствие ухудшению качества бумажного полотна [1, 2]. В связи с этим воды должны быть подвергнуты локальной физико-химической очистке.

Для улучшения связей между компонентами бумажной массы в систему добавляют связующие, например коагу-

лянты на основе солей алюминия. Благодаря их использованию коагулянтов загрязненность воды значительно снижается [1]. Для практики может также представлять интерес применение в качестве коагулянта солей титана.

В качестве наполнителей бумажной массы применяют различные минеральные соединения – каолин, карбонат кальция (осажденный, молотый) и др., придающие бумаге необходимые механические, оптические и полиграфические свойства. Применение минеральных наполнителей имеет также и экономическое значение, так как позволяет заменить часть волокна более дешевым минеральным материалом. В последнее время в качестве наполнителя широко применяется диоксид титана (TiO_2), который обладает исключительно высокой белизной (до 97–98 %) и малыми размерами частиц (в среднем 0,3–0,5 мкм). Даже при малом его содержании (2–3 % к массе волокон), он придает бумаге высокую степень непрозрачности [1]. Потери наполнителя в производстве могут достигать 50–60 %. Удержание волокна и наполнителя в бумажной массе – это важная для практики задача, позволяющая решать как экономические, так и природоохранные вопросы. Решение этой задачи возможно при исследовании взаимодействий частиц

целлюлозы, наполнителя и коагулянтов в многокомпонентной системе и нахождения оптимальных условий этих взаимодействий.

Предлагаемая статья посвящена исследованию влияния pH на взаимодействие водных дисперсий частиц МКЦ и наполнителя TiO_2 .

В качестве объектов исследования были выбраны микрокристаллическая целлюлоза и диоксид титана. Несмотря на то, что микрокристаллическая целлюлоза широко не используется в бумажном производстве, она является удобным модельным объектом для исследования, моделирующим применяемую в производстве целлюлозу. Ее свойства и применение подробно изложены в [3, 4]. Примененная нами в работе микрокристаллическая целлюлоза представляла собой фракцию хлопковой МКЦ (МКЦ – П ОАО «Полиэкс», г. Бийск) с размерами частиц 1–200 мкм. Использованный диоксид титана пигментный – синтетический неорганический пигмент белого цвета, анатазной формы, с размерами частиц 0,3–0,5 мкм (ГОСТ 9808-84).

Для исследования влияния pH на взаимодействие частиц в водных дисперсиях МКЦ, TiO_2 и их смеси был применен метод спектрофотометрии. Этот метод позволяет оценить изменения агрегативной и седиментационной устойчивости

системы под воздействием тех или иных факторов. Измеряли изменение оптической плотности дисперсий во времени на сканирующем спектрофотометре LEKI SS2109UV при длине волны 540 нм.

Для приготовления суспензии МКЦ навеску полидисперсного порошка 1 г помещали в 1000 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 10 минут. Для приготовления суспензии TiO_2 навеску 0,025 г помещали в 500 мл дистиллированной воды, после чего суспензию выдерживали в течение 10 минут в ультразвуковой ванне (УЗВ – 1,3 марки «Сапфир») для достижения наилучшего диспергирования. Суспензию смеси TiO_2 и МКЦ готовили методом мгновенного смешения [5] исходных рабочих суспензий. Для этого отбирали по 50 мл исходных рабочих суспензий МКЦ и TiO_2 и мгновенно сливали. Полученную систему после добавления необходимого количества щелочи или кислоты с целью получения определенного значения pH помещали в кювету и определяли изменение оптической плотности системы во времени в течение 60 минут. Значения pH систем определяли на pH-метре «pH-410» с комбинированным измерительным электродом ЭСЛК-01.7. Регулирование значения pH осуществляли раствором 0,1 N H_2SO_4 или 0,1 N NaOH.

Электрокинетический потенциал частиц определяли методом микроэлектрофореза согласно методике приведенной в [6]. Применяли видоизмененную ячейку Абрамсона, состоящую из двух цилиндрических стеклянных сосудов, соединенных в нижней части плоскопараллельным капилляром. В качестве обратимых электродов использовали медные пластинки, погруженные в раствор медного купороса. Для изоляции электродного пространства применяли агаровый студень. Источником тока служил УИП-2. На основании полученных данных об электрофоретической подвижности частиц по уравнению Смолуховского рассчитывали ζ – потенциал частиц.

На рис. 1 представлены зависимости ζ – потенциала частиц МКЦ и TiO_2 от

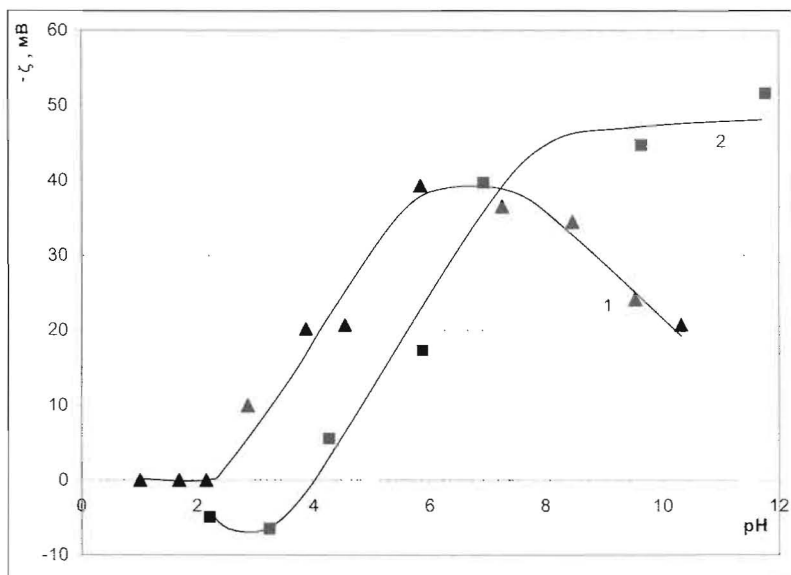


Рис. 1. Зависимость ζ -потенциала частиц МКЦ (1) и TiO_2 (2) от pH.

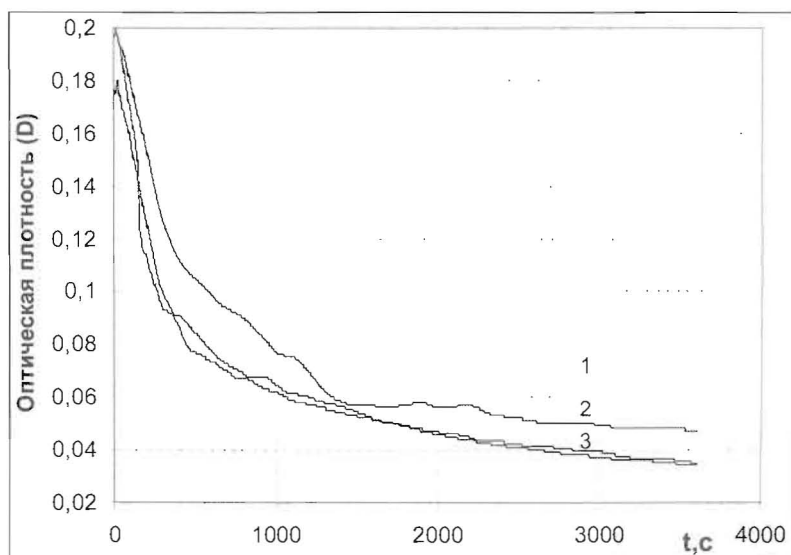


Рис. 2. Зависимость изменения оптической плотности водных суспензий МКЦ от времени при различных значениях pH: 9,0 (1); 6,3 (2); 1,3 (3).

pH системы, из которых следует, что изоэлектрическая точка (ИЭТ) МКЦ находится при pH = 2,2; а TiO_2 при pH = 4,0. Найденные значения ИЭТ согласуются с литературными данными [7-9]. При pH выше ИЭТ оба объекта исследования имеют отрицательный заряд, а при pH

ниже ИЭТ частицы TiO_2 заряжены положительно. Для частиц МКЦ перезарядки не наблюдается.

На рис. 2 приведен ряд зависимостей оптической плотности (D) дисперсий МКЦ от времени, характеризующих агрегативную и седиментационную

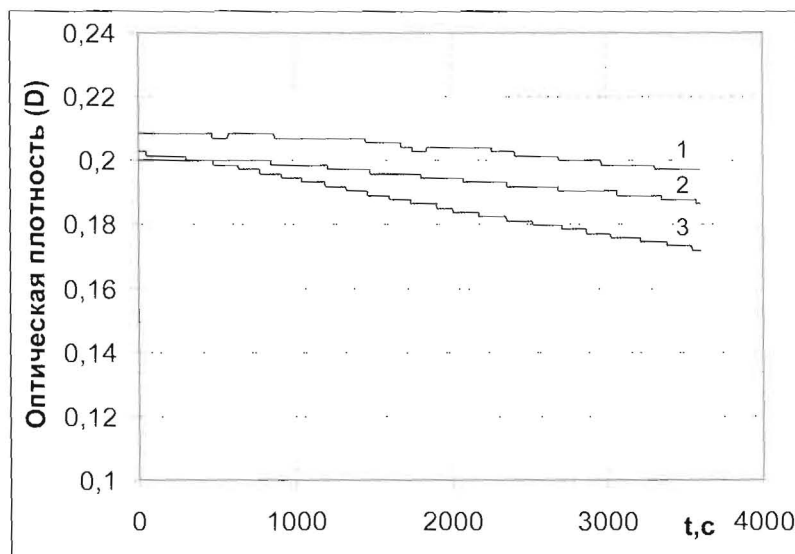


Рис. 3. Зависимость изменения оптической плотности водной дисперсии TiO_2 от времени при различных значениях pH: 9,0 (1); 6,3 (2); 1,3 (3).

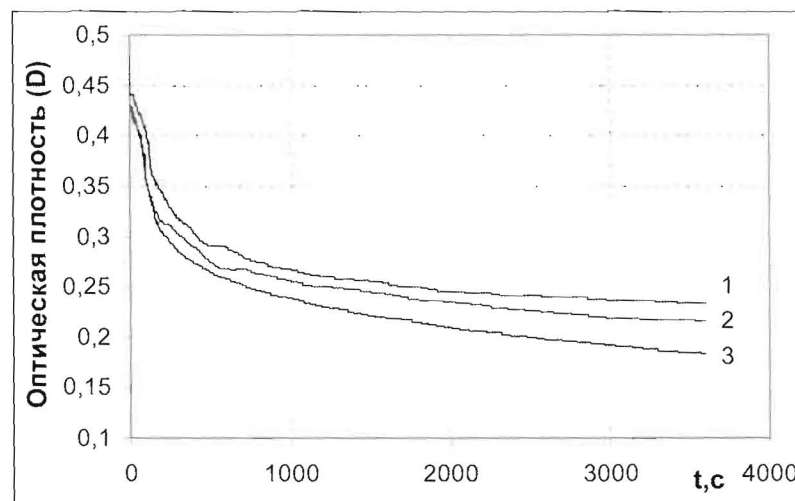


Рис. 4. Зависимость изменения оптической плотности смеси МКЦ и TiO_2 от времени при различных значениях pH: 9,0 (1); 6,3 (2); 1,3 (3).

устойчивость исследуемой системы при различных значениях pH. Как видно из рис. 2, во всем исследованном диапазоне pH суспензии МКЦ являются седиментационно неустойчивыми, о чем свидетельствует снижение оптической плотности системы во времени. Наибольшей агрегативной и седиментационной устойчивостью суспензии МКЦ обладает

при pH=9,0; наименьшей — при pH=1,3. Это согласуется с данными по ζ -потенциалу для частиц МКЦ (рис.1, кривая 1). При pH<2 (pH ИЭТ) частицы МКЦ не заряжены и, следовательно, энергия отталкивания частиц равна нулю. При pH=9,0 частицы сильно заряжены, в связи с этим возрастает роль электростатической составляющей энергии взаимодействия,

приводящая к увеличению устойчивости системы.

На рис. 3 приведен ряд зависимостей оптической плотности (D) водной дисперсий TiO_2 от времени, характеризующих агрегативную и седиментационную устойчивость исследуемой системы при различных значениях pH. Как видно из рис. 3, во всем исследованном диапазоне pH суспензия TiO_2 характеризуется значительно более высокой седиментационной устойчивостью, поскольку размеры частиц TiO_2 по сравнению с МКЦ значительно меньше. В этом случае также наблюдается влияние pH на устойчивость системы. Наибольшей агрегативной и седиментационной устойчивостью TiO_2 обладает при pH=9,0, наименьшей при pH 1,3. Это согласуется с данными по ζ -потенциалу для частиц TiO_2 (рис.1, кривая 2). При pH<4 (pH_{ИЭТ}) частицы TiO_2 заряжены положительно, значения ζ -потенциала не превышают 10 мВ, следовательно коагуляция частиц TiO_2 в этом интервале возможна, что и наблюдается экспериментально при pH = 1,3 (рис. 3). При увеличении pH системы pH>4 (рис. 1, кривая 2) частицы заряжены отрицательно и значения ζ -потенциала увеличиваются по модулю вплоть до 50 мВ, в связи с этим возрастает роль электростатической составляющей энергии взаимодействия частиц, приводящей к увеличению наблюдаемой устойчивости системы при pH 6,3 и далее при pH 9,0 (рис. 3).

На рис. 4 представлены зависимости изменения оптической плотности смеси МКЦ и TiO_2 от времени при различных значениях pH, из которых следует, что устойчивость смешанных систем также является функцией pH, и ее минимум наблюдается в кислой области (pH=1,3).

Представляло интерес провести сравнение реально наблюдаемых изменений оптической плотности во времени смеси компонентов МКЦ- TiO_2 (рис. 4, кривые 1-3) с изменением оптической плотности, полученными суммированием изменений D для отдельных компонентов (аддитивные кривые), при соот-

ветствующих значениях pH (рис 2 и 3; кривые 1-3). Результаты такого сравнения представлены на **рис. 5** в виде сплошных линий в первом случае (кривые 1-3) и пунктирных линий (кривые 1'-3') – во втором.

При pH = 9,0 видно, что экспериментальная зависимость оптической плотности лежит ниже аддитивной кривой (сплошная линия графика и прерывистая, соответственно). Это свидетельствует о взаимодействии частиц, образовании агрегатов и их седиментации. С понижением pH до 1,3 взаимодействие частиц также происходит, однако, проявляется менее интенсивно. При pH = 6,3, взаимодействие частиц не проявляется, об этом свидетельствует практическое совпадение аддитивной и экспериментальной оптических плотностей, полученных для смеси.

Из рис. 5 видно, что при pH 1,3 наблюдается наиболее значительное уменьшение оптической плотности во времени, т. е. образование агрегатов и их быстрая седиментация. Это согласуется с данными рис. 1 (кривая 1 и 2), из которых следует, что гетерокоагуляция частиц МКЦ и TiO_2 возможна в области pH от 1-2, так как частицы МКЦ не имеют заряда, а частицы TiO_2 заряжены положительно. При дальнейшем увеличении pH, оптическая плотность системы растёт, система более агрегативна и седиментационно устойчива, что связано с увеличением отрицательного заряда – потенциала частиц МКЦ и TiO_2 (рис. 1; кривые 1 и 2). При pH=6,3 смешанная система обладает наибольшей агрегативной устойчивостью.

Все полученные результаты проведенного исследования свидетельствуют о незначительном влиянии величины pH на агрегативную и седиментационную устойчивость водных дисперсий МКЦ, TiO_2 и их смеси. Наибольшая потеря устойчивости для частиц МКЦ, TiO_2 и их смесей, наблюдается в области pH 1,3, которая обусловлена процессами коагуляции частиц МКЦ, TiO_2 , а также гетерокоагуляции частиц МКЦ и TiO_2 в их смеси.

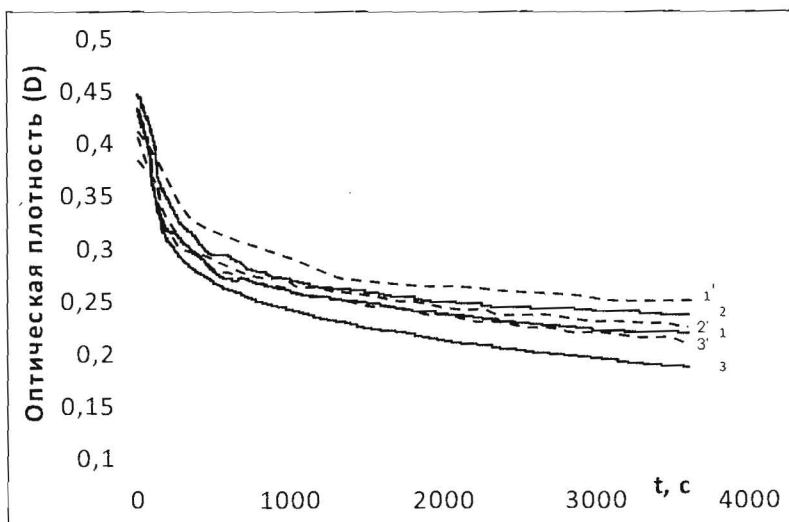


Рис. 5. Зависимость реально наблюдаемых (1-3) изменения оптической плотности смеси МКЦ и TiO_2 и аддитивных кривых (1'-3') от времени при различных значениях pH: 9,0 (1); 6,3 (2); 1,3 (3).

Проведенное исследование показало, что происходит необходимая, с точки зрения технологического процесса агрегация частиц МКЦ и наполнителя TiO_2 , что может приводить к удержанию наполнителя. Однако, такое значение pH (1,3) неприемлемо с технологической точки зрения. Введение в систему коагулянтов (и в частности $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) может способствовать процессу при более высоких значениях pH. Этот вопрос будет рассмотрен в нашей следующей статье.

Список литературы

1. Иванов С. Н. Технология бумаги // Изд. 2-е, изд-во «Лесная промышленность». – 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. Мосур П. М., Чернобережский Ю. М., Лоренцсон А. В. Электропроводные свойства дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах хлорида, нитрата и сульфата алюминия // Коллоид. ж. – 2008. – Т. 70. – № 4. – С. 504.

4. Казакова Е. Г., Демин В. А. Новый способ получения микрокристаллической целлюлозы // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 3. – С. 502.

5. Быкова Н. И. Исследование зависимости коагулирующей способности свинца и алюминия от их состояния в растворе // Дисс. на соис. уч. ст. к. х. н. СПб. – 1983.

6. Григоров О. П., Карпова И. Ф., Козьмина З. П. Руководство к практическим работам по коллоидной химии // М.-Л.: Химия. – 1964.

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

8. Kosmulski M. The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge // J. Colloid Interface Sci. 253. – 2002. – P. 77-87.

9. Parks G. A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex System // Chemical Reviews. – 1965. – 65. – 177. – P. 181-185.