

УДК 676.024.7

Н. В. Черная, профессор (БГТУ); П. А. Чубис, ассистент (БГТУ);
Г. Г. Эмелло, доцент (БГТУ); А. В. Костюкевич, аспирант (БГТУ);
А. А. Драпеза, аспирант (БГТУ); В. Л. Колесников, профессор (БГТУ)

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКНАХ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ БУМАГИ И КАРТОНА

Изучено влияние электролита (раствора $Al_2(SO_4)_3$ с заданным значением pH) на потенциал течения гидродисперсии минерального наполнителя (каолина). Установлено, что максимальная перезарядка частиц каолина достигается при содержании электролита в дисперсной системе 5,2 мас. % от наполнителя, а присутствие гидродисперсии канифоли, модифицированной моноэтилцеллозольмалеинатом (ТМ), смещает максимум потенциала течения в сторону повышенного содержания электролита в дисперсной системе до 8,3 мас. % от наполнителя. В лабораторных условиях обеспечено наполнение образцов бумаги в условиях гетероадагуляции частиц наполнителя и целлюлозных волокон, что повысило удержание наполнителя на 15–20% при сохранении прочности и гидрофобности по сравнению с наполнением образцов бумаги в условиях гомокоагуляции. Кроме того, обеспечение гетероадагуляции способствует равномерному распределению частиц наполнителя на поверхности целлюлозных волокон.

The influence of electrolyte (the $Al_2(SO_4)_3$ solution with given pH value) on current potential of hydro dispersion of mineral filler (the kaolin) is investigated. It is determined that maximal recharging of the kaolin particles is reached at 5,2 mas. % from filler's weight of aluminium sulfate in the dispersion. But presence of hydro dispersion of the rosin modified by monoethylcellosolvmaleate (TM) displaces the maximum of current potential aside the increased content of electrolyte in the dispersion right up to 8,3 mas. % from filler's weight of aluminium sulfate. The paper samples filling in vitro is provided in heteroadagulation conditions of filler's particles on cellulose fibers that has raised the filler retention in paper structure on 15–20% with retain of strength and hydrophobic properties in comparison with paper samples filling in homocoagulation conditions. Furthermore the heteroadagulation process in paper stock allows uniform distributing of filler's particles at the surface of cellulose fibers.

Введение. Применяемая в промышленности технология наполнения бумаги и картона имеет следующие существенные недостатки. Во-первых, процесс наполнения, как правило, протекает в условиях гомокоагуляции, вследствие чего крупнодисперсные электронейтральные агрегаты наполнителя, образовавшиеся в присутствии избыточного количества электролита (сульфата алюминия, полиоксихлорида алюминия), не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон. Из-за этого степень удержания наполнителя в структуре клееных видов бумаги и картона не превышает 55–65%, что приводит к существенным потерям его при обезвоживании бумажной массы на сеточном столе бумаго- или картоноделательной машины [1, 2]. Во-вторых, крупнодисперсные агрегаты наполнителей снижают прочность и гидрофобность бумаги и картона, что вызывает необходимость дополнительного введения в композицию бумажной массы дорогостоящих упрочняющих и гидрофобизирующих добавок. И, в-третьих, наполнение бумаги и картона в условиях гомокоагуляции не позволяет эффективно использовать наполнитель и экономить дефицитное волокнистое сырье – целлюлозу [3].

Основная часть. Перспективным способом повышения степени удержания наполнителя в

структуре бумаги и картона при сохранении прочности и гидрофобности готовой продукции является смещение процесса наполнения из условий гомокоагуляции к гетероадагуляции. При этом в бумажной композиции частицы наполнителя будут присутствовать не в виде крупнодисперсных и электронейтральных агрегатов, а в виде мелкодисперсных положительно заряженных частиц наполнителей, равномерно распределенных и прочно зафиксированных на отрицательно заряженной поверхности целлюлозных волокон за счет электростатических и межмолекулярных сил взаимодействия.

За основу разработанной ресурсосберегающей технологии наполнения бумаги и картона в условиях гетероадагуляции выдвинута концепция о целесообразности сохранения дисперсности частиц наполнителя и обеспечения условий, при которых частицы приобретают положительный заряд поверхности. Для этого необходимо целенаправленно регулировать содержание электролита в бумажной массе в виде различных форм гидроксо- и полигидроксосоединений алюминия (ГСА).

Цель исследования – разработка технологии изготовления бумаги и картона с повышенной степенью удержания наполнителя и высокими показателями прочности и гидрофобности путем обеспечения условий

гетероадагуляции частиц наполнителя на целлюлозных волокнах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

– исследовать зависимость потенциала протекания 1%-ной гидродисперсии каолина и гидродисперсии каолина в присутствии модифицированной канифоли от содержания электролита, определить область его содержания в бумажной массе, обеспечивающего максимальную перезарядку поверхности частиц наполнителя;

– изучить строение частиц каолина в зависимости от содержания электролитов и pH гидродисперсии наполнителя;

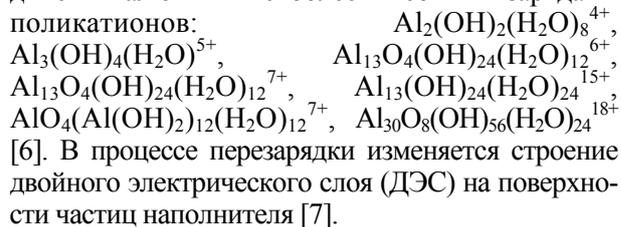
– изготовить образцы бумаги в условиях гетероадагуляции частиц наполнителя на целлюлозных волокнах и изучить гидрофобные и прочностные свойства полученных образцов.

В качестве объектов исследования выбраны гидродисперсии, содержащие наполнитель (каолин по ГОСТ 19285-73), модифицированную канифоль (ТМ, ЖМ по ТУ РБ 00280198-017-95 или ТМАС-3Н по ТУ РБ 600012243.020-2003) и электролит (сульфат алюминия по ГОСТ 12966-85 или полиоксихлорид алюминия по СЕН 883:2004), а также образцы бумаги и картона, изготовленные из целлюлозы хвойной сульфитной белой марки Б-1 (ГОСТ 3914-89) и содержащие вышеперечисленные компоненты. Факт перезарядки частиц наполнителя был установлен по потенциалу протекания, который связан с ζ -потенциалом уравнением Гельмгольца-Смолуховского [4]. Измерение потенциала протекания исследуемых гидродисперсий проводили на анализаторе заряда частиц CAS (AFG Analytic).

Поскольку исходные частицы каолина имеют отрицательный заряд поверхности [5], установлено, что при добавлении электролита в гидродисперсию наполнителя происходит изменение потенциала протекания ($E_{пр}$) от отрицательных значений до положительных (рис. 1). Область максимальной перезарядки частиц каолина (точка F) наблюдается при следующем содержании электролитов, мас. % от наполнителя: 5,0–7,0 для сульфата алюминия и 8,0–10,0 для полиоксихлорида алюминия, что соответствует потенциалу протекания +358 мВ и +733 мВ. При этом частицы наполнителя не агрегируют, то есть не происходит их коагуляция (гомокоагуляция), и система находится в седиментационно-устойчивом состоянии. На рис. 1 представлены результаты эксперимента с использованием сульфата алюминия в качестве электролита. За процессами, протекающими в гидродисперсиях, следили по их мутности в течение 5 мин.

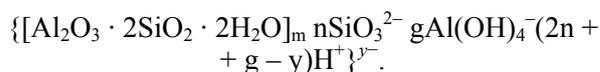
Установлено, что эффективность перезарядки частиц наполнителя повышается при использовании более высокозарядных форм гидроксо- и полигидроксо соединений алюминия, вид катионов

которых и содержание зависит от pH исходного электролита. Поэтому одинаковый заряд поверхности каолина достигается при меньшем содержании в дисперсной системе полиоксихлорида алюминия (РАХ-18), т. к. он имеет полигидроксо соединения алюминия с более высокими зарядами поликатионов:

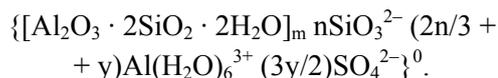


[6]. В процессе перезарядки изменяется строение двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частиц наполнителя [7].

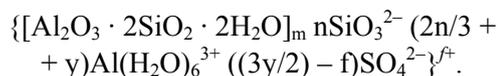
Схематическое строение исходных частиц каолина (точка А) имеет следующий вид:



Строение частиц каолина, образующих агрегаты в области изоэлектрического состояния (точки В, С и D), можно представить следующим образом (электролит – сульфат алюминия, содержащий в своем растворе перезаряжающие ионы $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$):



Строение частиц наполнителя с положительно заряженной поверхностью (точки Е, F и G) можно представить следующим образом:



Поскольку процесс наполнения бумажной массы используется в технологии клееных видов бумаги и картона, то было изучено влияние электролитов на потенциал протекания гидродисперсии каолина в присутствии модифицированной канифоли. Определено, что для максимальной перезарядки поверхности частиц каолина в присутствии модифицированной канифоли марок ТМ (модификатор – моноэтилцеллозольмалеинат), ЖМ (модификатор – малеиновый ангидрид) и ТМАС-3Н (модификатор – моноэтанолламин) необходимо следующее содержание электролитов в системе, мас. % от наполнителя: 8,0–11,0 для сульфата алюминия (E_{max} – от +295 до +365 мВ) и 8,0–12,0 для полиоксихлорида алюминия (E_{max} – от +665 до +900 мВ) [7]. При таком содержании электролитов, обеспечивающем перезарядку поверхности частиц наполнителя, крупнодисперсные агрегаты не образуются, частицы наполнителя равномерно распределяются и прочно фиксируются на отрицательно заряженной поверхности целлюлозных волокон, то есть происходит процесс гетероадагуляции (рис. 2).

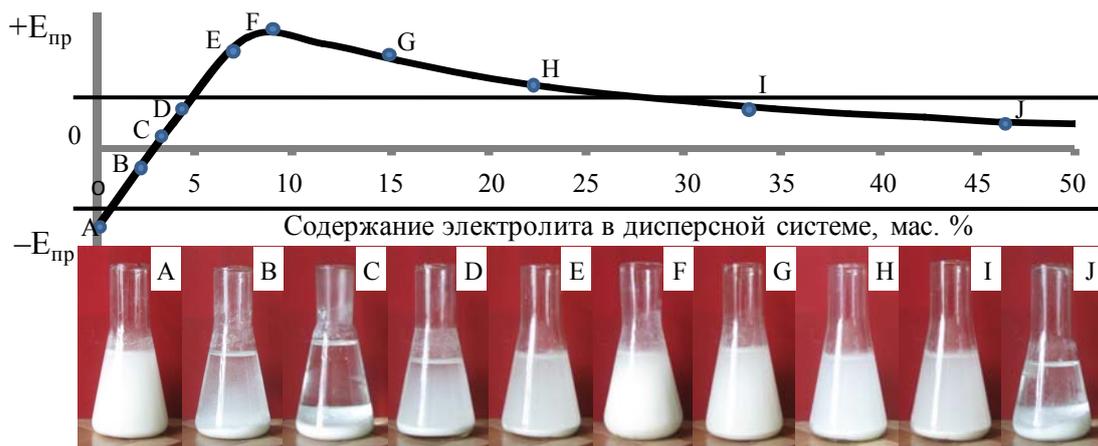


Рис. 1. Влияние электролита на потенциал протекания и седиментационную устойчивость дисперсной системы

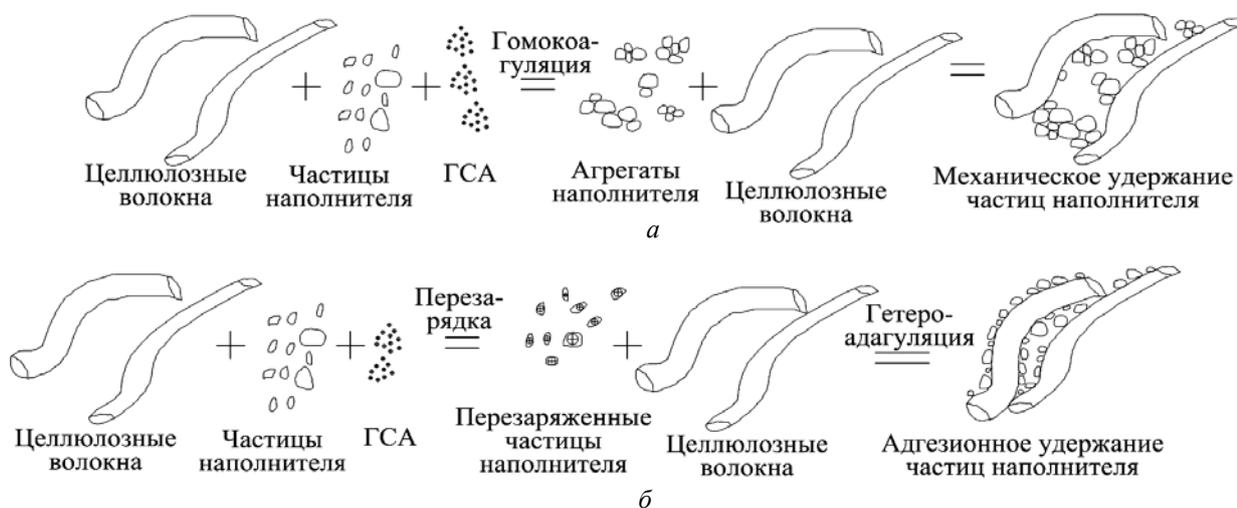


Рис. 2. Механизмы удержания наполнителя в структуре бумаги и картона: *а* – механический; *б* – адгезионный

Свойства образцов бумаги в зависимости от содержания электролита в бумажной композиции

Номер образца	Содержание электролита, % от а. с. в.	Свойства образцов бумаги			
		Впитываемость при одностороннем смачивании по Коббу ₃₀ , г/м ²	Степень проклейки, мм	Разрывная длина, м	Зольность, %
1	0	50,0	0,8	6720	4,2
2	0,5	46,5	0,8	6810	4,7
3	1,0	34,7	1,2	6840	5,3
4	1,5	12,5	1,6	6880	7,2
5	2,0	12,4	1,7	6780	7,1
6	2,5	11,8	1,8	6730	7,0
7	3,0	11,2	1,8	6640	6,9
8	3,5	11,4	1,8	6590	6,9
9	4,0	11,8	1,8	6560	6,8
10	5,0	12,5	1,8	6510	6,7
11	6,0	13,0	1,8	6450	6,6
12	7,0	13,5	1,7	6400	6,6
13	8,0	15,6	1,6	6350	6,6
14	9,0	17,2	1,6	6310	6,7
15	10,0	18,7	1,5	6270	6,8

Дальнейшее исследование было направлено на изучение свойств образцов бумаги и картона в зависимости от содержания электролита (сульфата алюминия) в бумажной композиции (таблица). Образцы бумаги и картона исследовали с помощью стандартных методов, позволяющих определить такие свойства, как гидрофобность, прочность и зольность [5].

Образцы бумаги (80 г/м^2) и картона (340 г/м^2) получали из композиции, содержащей 90% целлюлозы хвойной сульфитной беленой и 10% наполнителя (каолина). Содержание модифицированной канифоли (МК) марки ТМ составляло 1,5% от а. с. в. (% от массы абсолютно сухого волокна). Компоненты бумажной массы вводили в волокнистую суспензию в следующей последовательности: гидродисперсия МК – раствор электролита (35% от общего расхода) – гидродисперсия наполнителя – раствор электролита (остальные 65%).

Получено, что при повышении содержания электролита (сульфата алюминия) в бумажной композиции от 0 до 1,5% от а. с. в. гидрофобность, прочность и зольность улучшаются. Впитываемость при одностороннем смачивании по методу Кобба и степень проклейки по штриховому методу изменяются соответственно от 50 до $12,5 \text{ г/м}^2$ и от 0,8 до 1,6 мм, а разрывная длина образцов бумаги повышается от 6720 до 6880 м. Зольность образцов бумаги при содержании электролита 1,5% от а. с. в. имеет максимальное значение 7,2%. Это можно объяснить тем, что обеспечивается перезарядка поверхности минеральных частиц каолина, их равномерное распределение и прочное фиксирование на отрицательно заряженной поверхности целлюлозных волокон.

У образцов картона вышеуказанные свойства подчинялись тем же закономерностям, что и свойства бумаги, и были на 10–20% выше.

С помощью растрового электронного микроскопа проведен анализ образцов бумаги (4 и 9 из таблицы). Полученные электронные микрофотографии образцов бумаги свидетельствуют о том, что при осуществлении процесса наполнения в условиях гетероадагуляции (рис. 3) мелкодисперсные частицы наполнителя равномерно распределяются на поверхности целлюлозных волокон, что существенно отличается от процесса наполнения в условиях гомокоагуляции (рис. 4).

На основании полученных зависимостей была разработана принципиальная блок-схема процесса наполнения бумаги и картона в условиях гетероадагуляции мелкодисперсных и положительно заряженных частиц (рис. 5) при использовании в качестве электролита сульфата алюминия.

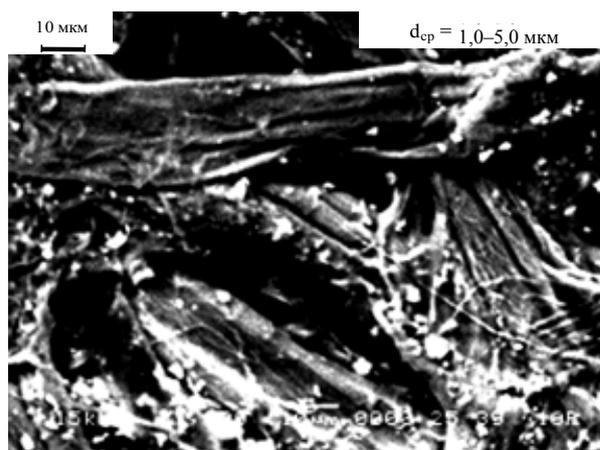


Рис. 3. Электронная микрофотография образца бумаги при наполнении каолином в условиях гетероадагуляции

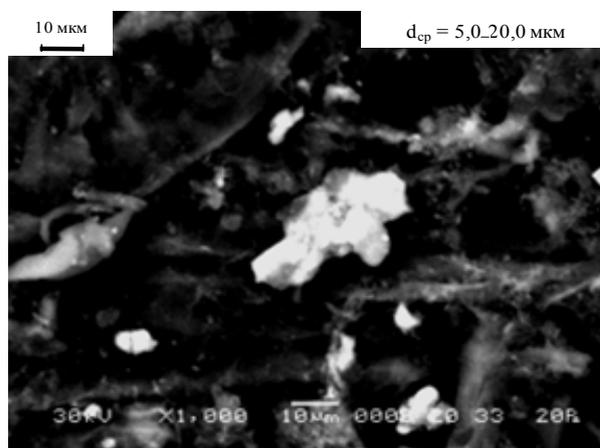


Рис. 4. Электронная микрофотография образца бумаги при наполнении каолином в условиях гомокоагуляции

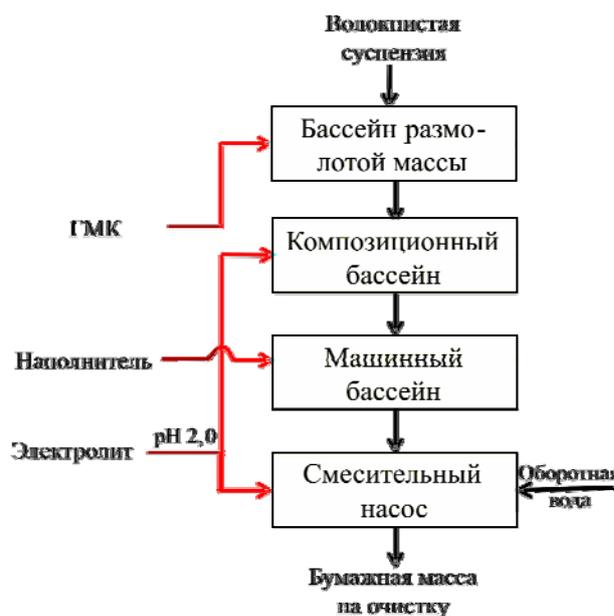


Рис. 5. Принципиальная блок-схема наполнения бумаги и картона в условиях гетероадагуляции

Особенностью приведенной схемы наполнения бумаги и картона является двухступенчатое введение электролита в основной технологический поток и регулирование pH исходного раствора электролита на стадии его приготовления для получения в нем форм ГСА, обеспечивающих перезарядку поверхности частиц наполнителя.

Заключение. Установлено, что перезарядка поверхности частиц каолина способствует сохранению их исходных размеров и гетероадагуляции на отрицательно заряженной поверхности целлюлозных волокон. Установлено, что обеспечение гетероадагуляции частиц наполнителя на целлюлозных волокнах позволяет повысить степень удержания наполнителя в структуре бумаги и картона на 15–20% при сохранении их прочности и гидрофобности и, тем самым, снизить затраты на наполнение клееных видов бумаги и картона за счет экономии на каждую тонну продукции 10–20 кг целлюлозы и 5–10 кг электролита.

Литература

1. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Ива-нов. – 3-е изд. – М.: Школа Бумаги, 2006. – 696 с.

2. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / П. С. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2005. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона. – 2005. – 423 с.

3. Черная, Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона / Н. В. Черная. – Минск: БГТУ, 2009. – 394 с.

4. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1989. – 464 с.

5. Neimo, L. Papermaking Science and Technology. Book 4: Papermaking Chemistry / L. Neimo. – Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999. – 327 p.

6. Hahn, H. H. Chemical Water and Wastewater Treatment VII / H. H. Hahn, E. Hoffman, H. Ødegaard. – London: IWA Publishing, 2002. – 416 p.

7. Влияние содержания электролитов на потенциал протекания гидродисперсий минеральных наполнителей / П. А. Чубис [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 254–258.

Поступила 26.03.2010