

УДК 676.2.012.2.088

А. В. Костюкевич, аспирант (БГТУ); П. А. Чубис, ассистент (БГТУ); А. А. Драпеза, аспирант (БГТУ); Н. В. Черная, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СОДЕРЖАНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДСЕТОЧНОЙ ВОДЕ

Применение бинарных систем вспомогательных химических веществ позволяет снизить содержание загрязняющих веществ в подсеточной воде, образующихся в процессе изготовления бумаги и картона. Результаты исследований указывают на зависимость эффективности применения бинарных систем вспомогательных химических веществ от фракционного состава волокнистых полуфабрикатов и средневзвешенной длины их волокон. Применение бинарных систем вспомогательных химических веществ, действующих по механизму «мостик – мозаика», приводит к снижению содержания растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде при использовании всех рассмотренных волокнистых полуфабрикатов.

Application of auxiliary chemical additives systems is allow to decrease the sewage pollutions level producing during the paper and cardboard manufacturing. Results of researches testify to essential influence of fractional structure of raw material stock and its length on the auxiliary chemical additives systems effectiveness. It is shown, that sewage pollutions level can be improver be using of auxiliary chemical additives systems with different component structure and flocculation mechanism. It is achieved by management of such major factors of flocculation process as molecular weight and degree of a cationic activity of polymer.

Введение. В настоящее время в производстве большинства видов бумажной и картонной продукции применяются гидрофобизирующие, упрочняющие и отбеливающие химические добавки, а также широкий спектр наполнителей, обладающих различными свойствами и составами. Все названные вещества относятся к классу функциональных химикатов и применяются для придания готовой продукции требуемых свойств [1].

Применение функциональных химикатов практически всегда требует использования вспомогательных химических веществ для контроля отложений, повышения скорости обезвоживания, удержания волокна, мельштоффа и частиц наполнителя, проклеивающих и упрочняющих веществ. Кроме того, их использование позволяет обеспечить стабильные условия формирования бумажного и картонного полотна, способствует совместимости химикатов и позитивному синергизму их действия. Такие вспомогательные химические вещества относятся к классу процессных химикатов.

Сокращение запасов возобновляемого древесного сырья, увеличение спроса на высококачественные виды бумаги картона, а также возрастающая конкуренция между производителями подталкивает их к расширению спектра используемых функциональных химикатов, а также к применению более дешевого макулатурного сырья и древесной массы. При этом для получения конкурентоспособной продукции необходимо увеличение скорости работы бумаго- и картоноделательных машин и переход к использованию замкнутого цикла водооборота на предприятиях [2].

Все это вызывает рост содержания загрязняющих веществ в оборотных водах предпри-

ятия, что приводит к снижению эффективности применения функциональных химикатов, уменьшению скорости бумаго- и картоноделательных машин и удалению с подсеточной водой компонентов бумажной массы (мелкое волокно и мельштофф).

Поэтому ведущие отечественные и зарубежные предприятия испытывают потребность в более совершенных процессных химикатах, способных уменьшить негативные последствия от применения волокнистых полуфабрикатов с высоким уровнем содержания мельштоффа и повышения замкнутости водооборота на производстве.

Данные тенденции привели к возрастающему использованию бинарных систем вспомогательных химических веществ (БСВХВ), представляющих собой комбинации катионных полиэлектролитов с микрочастицами (коллоидный кремний, бентонит) или анионных полиэлектролитов с высокоэффективными электролитами на основе солей железа и алюминия [3–8].

Целью данной работы являлось изучение влияния БСВХВ на уровень загрязнения подсеточной воды, образующейся в процессе изготовления бумаги и картона из волокнистого сырья с повышенным содержанием мельштоффа.

Основная часть. Для получения более полного представления о воздействии БСВХВ, отличающихся составом и механизмами действия [1, 9], на содержание загрязняющих веществ в подсеточной воде, отобранной при использовании различных волокнистых полуфабрикатов, было проведено исследование фракционного состава, средневзвешенной длины волокна и значения рН волокнистых суспензий.

Поэтому на первом этапе работы в качестве объектов исследования были выбраны 1%-ные волокнистые суспензии, полученные из целлюлозы сульфитной беленой хвойной (ГОСТ 3914-89), сульфитной беленой лиственной, сульфатной беленой хвойной (ГОСТ 9571-89), термомеханической древесной массы (ГОСТ 50068-92), изготовленной с применением RTS-технологии, а также макулатуры белой марки МС-1 (ГОСТ 10700-97).

Приготовление 1%-ных суспензий пяти волокнистых полуфабрикатов проводилось путем их роспуска в дистиллированной воде с последующим размолом в лабораторном ролле до 40° Шоппера-Риглера. Для определения фракционного состава применялся фракционатор типа Bauer McNett со следующим набором сеток: сетка с 16 нитями на линейный дюйм (отверстие 1,19 мм), с 30 нитями на дюйм (0,595 мм), с 50 нитями на дюйм (0,297 мм) и со 100 нитями на дюйм (0,149 мм). Результаты исследования фракционного состава волокнистых полуфабрикатов, средневзвешенной длины волокна и значения рН для 1%-ных волокнистых суспензий представлены в таблице и на рис. 1.

Второй этап работы был посвящен изучению влияния БСВХВ различного состава на содержание растворенных (компоненты БСВХВ, не вступившие во взаимодействие с волокном и мельштоффом) и взвешенных (волокнистая мелочь и мельштофф) загрязняющих веществ в подсеточной воде, отобранной при использовании различных волокнистых полуфабрикатов. В качестве объектов исследования были выбраны четыре БСВХВ, отличающиеся составом и механизмом действия [9].

Первые две системы представляли собой сочетания полиоксихлорида алюминия (ПОХА) ($[Al_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$) в виде товарного продукта «РАХ-18» (основность 42%, содержание Al_2O_3 17%) и полиакриламидов (АПАА) со слабой и средней анионной активностью (сополимер акриламида с акрилатом натрия и сополимер акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфонатом натрия соответственно) [9, 10] в виде товарных продуктов «Praestol 2515» и «Praestol 2530». Молекулярный вес обоих АПАА составлял около 14 млн. г/моль. Количество неионогенных амидных и диссоциирующих групп в «Praestol 2515»

(«Praestol 2530») составляло от 0 до 25% (от 25 до 50%). БСВХВ на основе «РАХ-18» – «Praestol 2515» и «РАХ-18» – «Praestol 2530» должны способствовать прохождению процесса флокулообразования по изученному [2–11] механизму «мозаика – мостик».

Следующие две системы БСВХВ представляли собой сочетание катионных полиакриламидов (КПАА) со средней и сильной катионной активностью (сополимер акриламида с N,N-диэтиламиноэтил-метакрилатом и его четвертичной солью) в виде товарных продуктов «Praestol 650 ВС» и «Praestol 852 ВС» и бентонита в виде товарного продукта «Altonit SF White» (монтмориллонит кремнекислый с содержанием кремния). Молекулярный вес «Praestol 650 ВС» («Praestol 852 ВС») составлял около 6 млн. г/моль (9 млн. г/моль), количество неионогенных амидных и диссоциирующих анионных групп находилось в пределах от 25 до 50% (от 50 до 100%). БСВХВ на основе «Praestol 650 ВС» – «Altonit SF White» и «Praestol 852 ВС» – «Altonit SF White» должны способствовать прохождению процесса флокулообразования по изученному [5–11] механизму «мостик – мозаика».

В рамках проведенного нами исследования были использованы следующие расходы компонентов БСВХВ: КПАА и АПАА – 0,01%, бентонит – 0,02%, ПОХА – 0,2 % от а. с. в. В каждой части исследования влияния четырех БСВХВ с известными [1–11] механизмами действия «мозаика – мостик» и «мостик – мозаика» на содержание загрязняющих веществ в подсеточной воде первая серия опытов проводилась с чистыми волокнистыми суспензиями.

Для определения содержания взвешенных и растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» («Ernst Naage», Германия) из 1%-ных волокнистых суспензий, в которые предварительно вводили оба компонента каждой БСВХВ, изготавливали образцы бумаги с массой метра квадратного 70 г. После изготовления каждого образца из декельного ящика листоотливного аппарата отбирали 400 мл подсеточной воды и проводили ее фильтрацию через бумажный фильтр «черная лента» при помощи колбы Бюхнера, воронки Бунзена и вакуум-насоса.

Показатели качества волокнистых полуфабрикатов

Показатель	Вид волокнистого полуфабриката				
	Сульфитная хвойная целлюлоза	Сульфитная лиственная целлюлоза	Сульфатная хвойная целлюлоза	Термомеханическая древесная масса	Макулатура белая МС-1
рН	8,16	8,52	7,40	7,54	8,24
Средневзвешенная длина волокна, мм	2,2	1,0	2,5	1,8	1,0

Бумажный фильтр был предварительно высушен до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°C и взвешен на аналитических весах. После фильтрования фильтр вместе с взвешенными веществами высушивали до постоянной массы и взвешивали. По разности масс фильтров после и до фильтрования находили содержание взвешенных веществ в подсеточной воде. Для определения содержания растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде 40 см³ фильтрата, отобранного при определении содержания взвешенных веществ, переносили в предварительно взвешенный стеклянный бюкс и помещали в сушильный шкаф. После испарения жидкости бюкс высушивали до постоянной массы и взвешивали. По разности массы бюкса после высушивания и пустого бюкса определяли количество растворенных в подсеточной воде веществ.

Результаты исследований влияния БСВХВ различного состава на содержание взвешенных и растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде, отобранной при использовании различных волокнистых полуфабрикатов, представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Анализ представленных на рис. 1 данных показывает, что наибольшее содержание мелко-волокнистых фракций характерно для сульфитной лиственной целлюлозы и макулатуры белой. При одинаковой средневзвешенной длине волокон (практически в два раза меньшей, чем у хвойных целлюлоз и древесной массы) оба волокнистых полуфабриката отличаются повышенным содержанием фракций, удерживаемых на сетке 30 меш с размером отверстий 0,595 мм и прошедших через сетку 100 меш с отверстиями размером 0,149 мм (мельштофф).

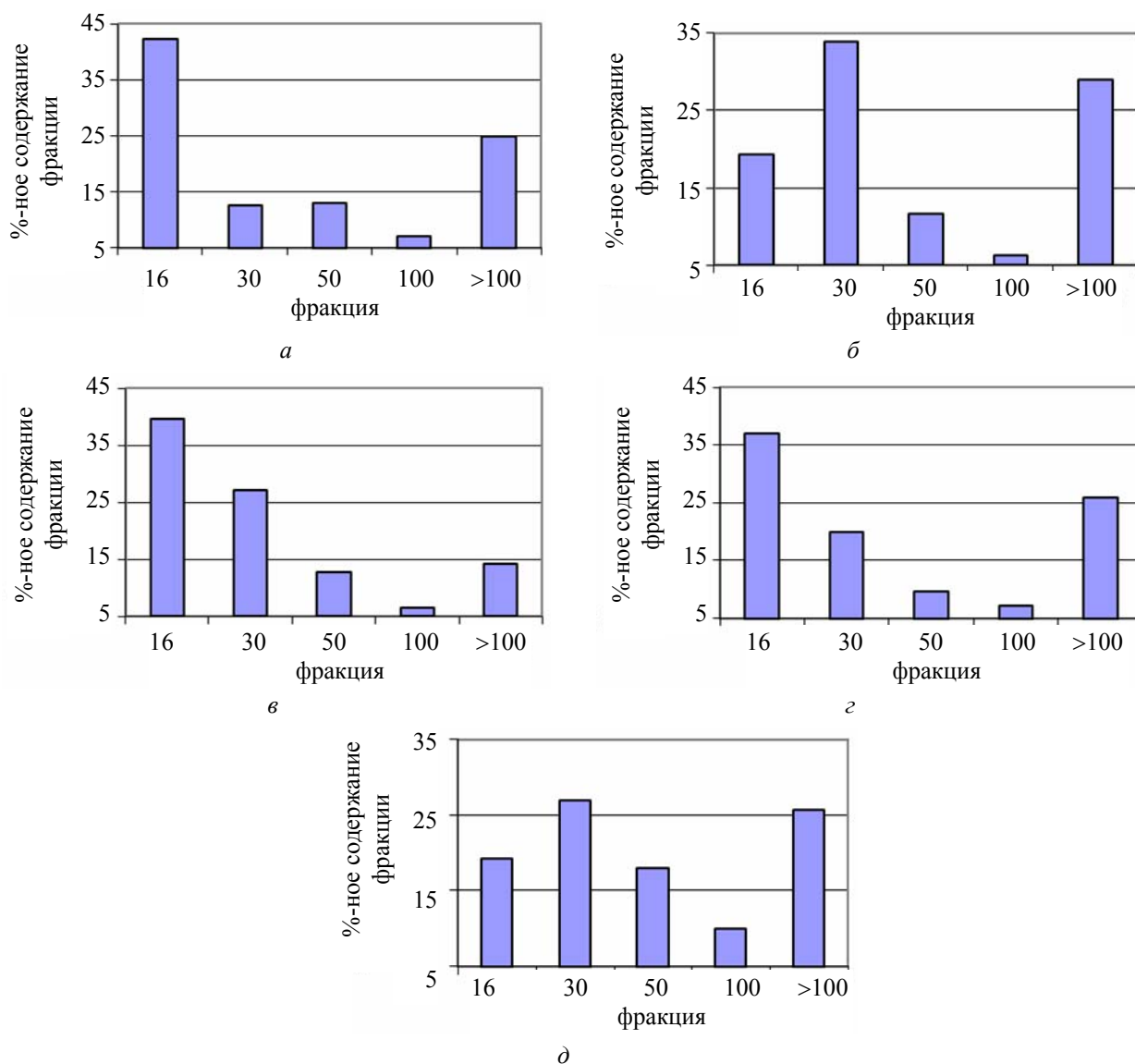


Рис. 1. Фракционный состав волокнистых полуфабрикатов: а – целлюлоза сульфитная хвойная беленая; б – целлюлоза сульфитная лиственная беленая; в – целлюлоза сульфатная хвойная беленая; г – термомеханическая древесная масса; д – макулатура белая

Сульфитная лиственная целлюлоза и макулатура белая имеют похожее распределение остальных фракций, что отчетливо видно на рис. 1, б, д. Фракционные составы сульфитной хвойной беленой целлюлозы, сульфатной хвойной беленой целлюлозы и термомеханической древесной массы похожи между собой и характеризуются максимальным содержанием длиноволокнистых фракций,

которое составляет 42,20, 39,37 и 37,10% соответственно.

Кроме того, сульфатная и сульфитная хвойные целлюлозы, как и термомеханическая древесная масса, имеют сравнительно большую средневзвешенную длину волокон (1,8–2,5 мм), что позволяет отнести их к волокнистым полуфабрикатам с низким содержанием мелковолоконистых фракций.

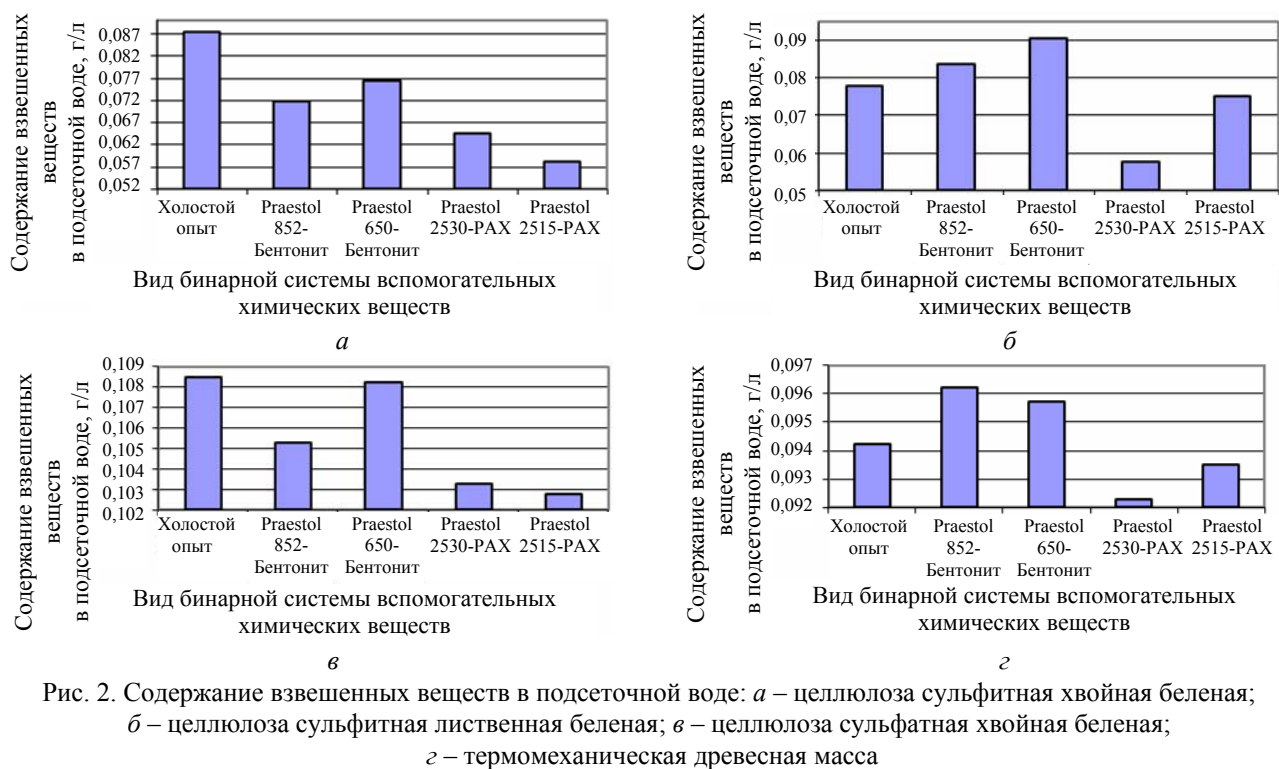


Рис. 2. Содержание взвешенных веществ в подсеточной воде: а – целлюлоза сульфитная хвойная беленая; б – целлюлоза сульфитная лиственная беленая; в – целлюлоза сульфатная хвойная беленая; г – термомеханическая древесная масса

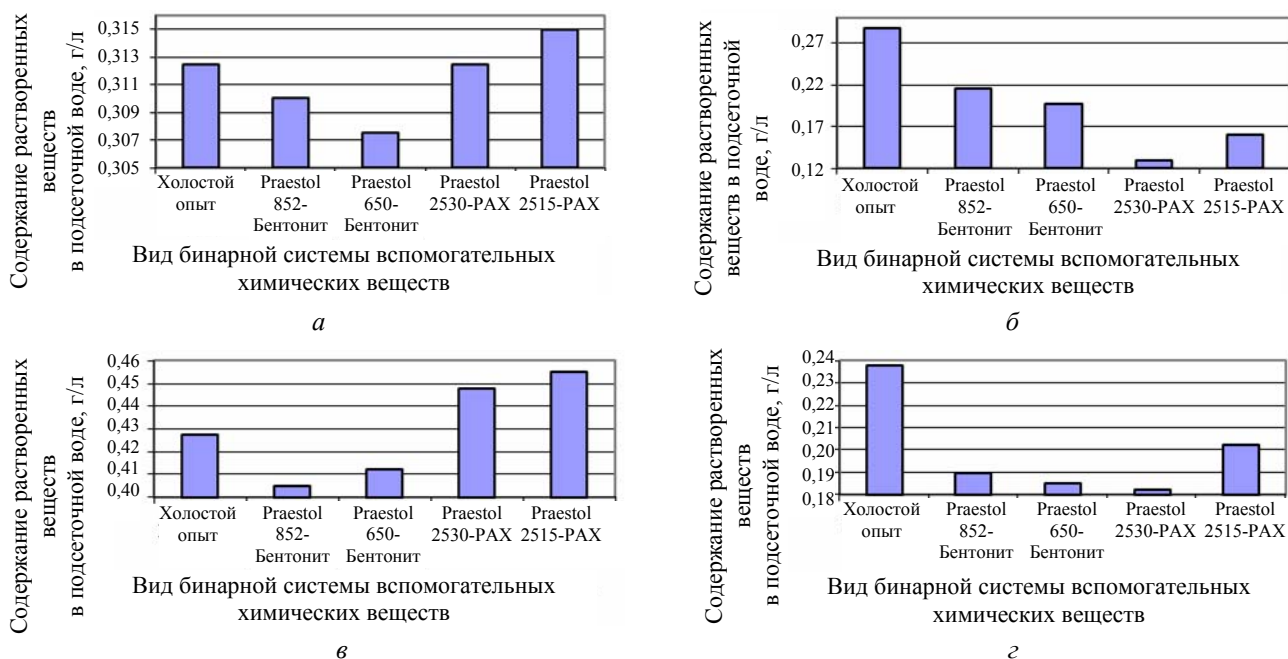


Рис. 3. Содержание растворенных веществ в подсеточной воде: а – целлюлоза сульфитная хвойная беленая; б – целлюлоза сульфитная лиственная беленая; в – целлюлоза сульфатная хвойная беленая; г – термомеханическая древесная масса

При проведении данной части исследования был отмечен нестабильный фракционный состав используемой белой макулатуры.

Для снижения неточности данных, представленных в таблице и на рис. 1, по данному волокнистому полуфабрикату приведено среднее арифметическое десяти измерений, тогда как для получения данных о фракционном составе четырех остальных волокнистых полуфабрикатов представлено среднее арифметическое пяти параллельных измерений. Сульфитная листовая целлюлоза, как и макулатура белая, имеют сопоставимые значения рН 1%-ных волокнистых суспензий, равные 8,52 и 8,24 соответственно.

Принимая во внимание все вышеперечисленное, нами был сделан вывод о целесообразности использования сульфитной листовой целлюлозы вместо макулатуры белой при исследовании влияния БСВХВ на уровень загрязнения оборотных вод, образующихся в процессе изготовления бумаги и картона из макулатурного сырья.

Анализ графических зависимостей, отражающих влияние БСВХВ различного состава на содержание взвешенных загрязняющих веществ в подсеточной воде, отобранной при использовании различных волокнистых полуфабрикатов, показывает, что в случае сульфитной и сульфатной хвойной целлюлозы использование любой БСВХВ дает положительный эффект (рис. 2, а, в). При этом в обоих случаях более эффективными оказываются БСВХВ, действующие по механизму «мозаика – мостик».

Особенность флокулообразования по данному механизму заключается в том, что положительно заряженный электролит (например «РАХ-18») действует как фиксатор анионных загрязнений в волокнистой суспензии. Фиксация по мозаичному механизму приводит к стабилизации электрокинетического состояния волокнистой суспензии, что является необходимым условием для контроля отложений, повышения скорости обезвоживания, удержания волокон и мельштоффа. Кроме того, стабилизация электрокинетического состояния (ξ -потенциал) позволяет обеспечить стабильные условия формирования бумажного и картонного полотна, обеспечить совместимость химикатов и позитивный синергизм их действия. Вводимый затем анионный полиакриламид повышает удержание компонентов волокнистой суспензии (мостиковый механизм флокулообразования) и способствует устранению фиксированных ионных загрязнений (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , COO^- , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и т. д.) при ее обезвоживании [11, 12].

Высокая эффективность БСВХВ, действующих по механизму «мозаика – мостик», объясняется тем, что сульфитная и сульфатная хвойные целлюлозы, являясь волокнистыми

полуфабрикатами с низким содержанием мелковолокнистых фракций, мельштоффа и ионных загрязнений [3–6], содержат до 39% длиноволокнистой фракции со средневзвешенной длиной волокон от 2,2 до 2,5 мм. Такие особенности фракционного состава позволяют молекулам АПАА беспрепятственно адсорбироваться на предварительно перезаряженных ПОХА областях поверхности сравнительно длинных волокон, практически полностью удерживая в образующихся флокулах все компоненты бумажной массы. В данных условиях механизм «мостик – мозаика» оказывается не столь эффективным в связи с тем, что сила связей, образующихся по данному механизму при адсорбции КПАА непосредственно на поверхности волокон, меньше, чем при адсорбции АПАА на покрытой молекулами ПОХА поверхности волокон [2–8].

В случае сульфитной листовой целлюлозы и древесной массы (рис. 2, б, г) наблюдаются практически аналогичные тенденции. Отличие состоит в том, что при применении БСВХВ, действующих по механизму «мозаика – мостик», эффективней оказывается система «РАХ-18» – «Praestol 2530», способная связывать и удерживать в структуре флокул большое количество мелких волокон и мельштоффа благодаря высокому содержанию ионогенных групп в АПАА. Применение БСВХВ, действующих по механизму «мостик – мозаика», приводит к увеличению содержания взвешенных веществ в подсеточной воде из-за неполного удержания микрочастиц бентонита по причине практически полной нейтрализации катионных групп ПАА большим количеством отрицательно заряженной волокнистой мелочи.

Исследование влияния БСВХВ различного состава на содержание растворенных в подсеточной воде загрязняющих веществ показало, что в случае сульфитной и сульфатной хвойной целлюлозы использование БСВХВ, действующих по механизму «мозаика – мостик», приводит к росту данного показателя (рис. 3, а, в) вследствие неполной адсорбции молекул ПОХА на поверхности волокон по причине их большого гидратированного радиуса в волокнистых суспензиях, характеризующихся низким содержанием мелковолокнистых фракций и ионных загрязнений.

Применение данных БСВХВ в волокнистой суспензии сульфитной листовой целлюлозы, характеризующейся высоким содержанием мелковолокнистых фракций и ионных загрязнений (рис. 3, б), наоборот, приводит к снижению содержания растворенных веществ, что свидетельствует об эффективности данного вида процессных химикатов.

Применение БСВХВ на основе КПАА и бентонита приводит к снижению содержания растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде при использовании всех рассматриваемых в рамках данного исследования волокнистых полуфабрикатов. БСВХВ на основе «Praestol 650 BC», «Praestol 852 BC» и бентонита должны способствовать протеканию процесса флокулообразования по механизму «мостик – мозаика». Особенность флокулообразования по данному механизму заключается в том, что длинные молекулы КПАА связывают отрицательно заряженные компоненты волокнистой суспензии по мостиковому механизму, в результате чего образуются крупные непрочные флокулы, которые вскоре разрушаются под действием сдвиговых усилий. Затем в волокнистую суспензию вводятся анионные микрочастицы бентонита, что приводит к повторному образованию более прочных и мелких флокул по мозаичному механизму. При этом небольшой размер флокул ускоряет процесс обезвоживания волокнистой суспензии [12–14].

Снижение содержания растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде при использовании всех рассматриваемых в рамках данного исследования волокнистых полуфабрикатов в случае применения БСВХВ, действующих по механизму «мостик – мозаика», вызвано способностью длинных, разветвленных, положительно заряженных молекул КПАА участвовать не только в процессе образования флокул по мостиковому механизму, но и нейтрализовать растворенные анионные загрязнения а также адсорбироваться на поверхности мельштоффа.

Заключение. Изучение влияния БСВХВ на содержание взвешенных и растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде, образующейся в процессе изготовления бумаги и картона из различных волокнистых полуфабрикатов, позволило сделать следующие выводы:

- сульфитная листовая целлюлоза и макулатура белая характеризуются наибольшим содержанием мелковолокнистых фракций, мельштоффа и ионных загрязнений, тогда как сульфатная и сульфитная хвойные целлюлозы, как и термомеханическая древесная масса, напротив, характеризуются достаточно невысоким их содержанием;

- макулатура белая марки МС-1 идентична по фракционному составу и средневзвешенной длине волокон сульфитной листовой целлюлозе, поэтому при исследовании влияния БСВХВ на уровень загрязнения подсеточных вод, образующихся в процессе изготовления бумаги и картона из макулатурного сырья, целесообразно использовать вместо нее сульфитную листовую целлюлозу;

- эффективность воздействия БСВХВ, способствующих прохождению процесса флокуляции по широко изученным [1–11] механизмам «мозаика – мостик» и «мостик – мозаика», на содержание взвешенных и растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде зависит, в первую очередь, от фракционного состава используемого волокнистого полуфабриката;

- использование БСВХВ, действующих по механизму «мозаика – мостик», приводит к снижению содержания взвешенных веществ в случае сульфитной и сульфатной хвойной целлюлозы, тогда как, в случае использования БСВХВ, действующих по механизму «мостик – мозаика», наблюдается снижение содержания растворенных загрязняющих веществ в подсеточной воде при использовании всех применяемых волокнистых полуфабрикатов.

Литература

1. Осипов, П. В. Эффективное использование химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / П. В. Осипов; СПб.: ГТУРП. – СПб., 2007. – 32 с.
2. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – М.: Стройиздат, 1984. – 202 с.
3. Swerin, A. Flocculation of cellulosic fibre suspensions by model microparticulate retention aid systems / A. Swerin, U. Sjödin, L. Odberg // Nordic pulp and paper research journal. – 1993. – № 8 (4). – С. 389–398.
4. Swerin, A. Flocculation and Hoc strength in suspension flocculated by retention aids / A. Swerin, L. Odberg // Nordic pulp and paper research journal. – 1993. – № 8 (1). – С. 141–152.
5. On the mechanism of flocculation by microparticle retention-aid systems / L. Wagberg [et al.] // Tappi. – 1996. – № 79 (6). – С. 157–164.
6. Swerin, A. Shear strength in papermaking suspensions flocculated by retention aid systems / A. Swerin, G. Risinger, L. Odberg // Nordic pulp and paper research journal. – 1996. – № 11 (1). – С. 30–35.
7. Swerin, A. An extended model for estimation of flocculation efficiency factors in multi-component flocculant systems / A. Swerin, L. Odberg, L. Wagberg // Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1996. – № 113. – С. 25–38.
8. Осипов, П. В. Оценка обезвоживания, эффективности полимерных добавок и химического фильтрования в мокрой части БДМ / П. В. Осипов, С. П. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 2. – С. 62–67.

9. Исследование влияния химикатов для флокуляции бумажной массы на процесс формования бумаги для печати / Л. Г. Махотина [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2002. – № 5–6. – С. 20–27.

10. Осипов, П. В. Воспоминания о будущем: электрокинетический потенциал бумажной массы / П. В. Осипов, Д. Мюнх // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2001. – № 3–4. – С. 16–20.

11. Метод увеличения удержания волокон в бумаге: пат. 6432271 США, МПК7 D21 Н 11/02 / J. В. Shing, С. Maltesh, J. R. Hurllock; заявитель Nalco Chemical Co. –

№ 09/9774-55; заявл. 15.10.01; опубл. 13.08.02 // Реферативный журнал «Химия». – 2003. – № 8. – С. 14.

12. Полиакриламид / Л. И. Абрамова [и др.]; под общ. ред. Л. И. Абрамова. – М.: Химия, 1992. – 192 с.

13. Куренков, В. Ф. Лабораторный практикум по химии и физике полимеров / В. Ф. Куренков. – М.: КолоС, 2008. – 395 с.

14. Kurenkov, V. F. Handbook of Engineering Polymeric Materials. / V. F. Kurenkov. – Morganville, N. J.: Marcel Dekker, 1997. – 256 с.

Поступила 26.03.2010