

П. А. Чубис, аспирант; А. В. Костюкевич, аспирант; Н. В. Черная, профессор;
Г. Г. Эмелло, доцент; А. А. Драпеза, магистрант

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОТЕНЦИАЛ ПРОТЕКАНИЯ ГИДРОДИСПЕРСИЙ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

The influence of the nature and the capacity of electrolytes on the current potential of hydro dispersions of mineral fillers is investigated. It is received that maximal recharging of calcium carbonate particles is reached at 9,0% from filler's weight of aluminium sulfate and 8,5% from filler's weight of polymerized aluminium chloride contents in the disperse system. And the maximal recharging of aluminosilicate particles is reached at 5,2% from filler's weight of aluminium sulfate and 9,0% from filler's weight of polymerized aluminium chloride contents in the disperse system. It is established that hydro dispersion of the modified rosin presented in the dispersion system displaces maximal peak of current potential aside the increased content of electrolyte in the disperse system.

Введение. В производстве различных видов бумаги и картона используют минеральные наполнители, которые придают готовой продукции такие свойства, как белизна, непрозрачность, гладкость, мягкость, жесткость, звонкость и др. [1]. Удержание наполнителей в структуре волокнистого материала зависит не только от степени дисперсности (более крупные частицы могут удерживаться механически), но и от сложных механизмов коагуляционных процессов, связанных с электрокинетическими свойствами систем [2].

Поверхностный заряд является одним из ключевых факторов при оценке дисперсных систем. Отталкивающие силы между частицами, имеющими поверхностный заряд, стабилизируют состояние такой системы. С внесением стабилизатора устойчивость системы повышается, а с добавкой коагулянта (электролита) или флокулянта (полиэлектролита) система наоборот дестабилизируется и теряет агрегативную устойчивость [3–5]. Информация о заряде частиц может использоваться для обеспечения наилучшего удержания наполнителя и других упрочняющих и гидрофобизирующих веществ в композиции бумаги и картона.

Основная часть. Отсутствие закономерностей влияния природы и содержания электролита на электрокинетические характеристики (потенциал протекания – $E_{пр}$, ξ -потенциал) гидродисперсий минеральных наполнителей в присутствии модифицированной канифоли (МК) не позволяет управлять процессами коагуляции и пептизации образовавшихся агрегатов и тем самым обеспечивать наилучшее удержание мелкодисперсных частиц наполнителя и МК в структуре бумаги и картона.

Цель исследования – изучение потенциала протекания гидродисперсий минеральных наполнителей (в присутствии ГМК и без них) в зависимости от содержания электролита.

Для достижения поставленной цели мы решали следующие основные задачи:

– определить содержание электролита, необходимое для обеспечения максимального

эффекта перезарядки поверхности частиц наполнителя в гидродисперсии;

– изучить влияние природы и содержания электролита на потенциал протекания гидродисперсий минеральных наполнителей в присутствии МК.

Экспериментальные данные получали на анализаторе заряда частиц CAS (Charge Analyzing System) фирмы AFG Analytic (рис. 1).

Основным элементом данного устройства является измерительная ячейка, в которой плунжер совершает возвратно-поступательные движения. К исследуемой гидродисперсии, находящейся в измерительной ячейке, добавляли раствор электролита с известной концентрацией. Потенциал протекания, который создается движущейся жидкостью на двух металлических электродах, измеряется электронной схемой прибора и после обработки отображается на дисплее.



Рис. 1. Анализатор заряда частиц CAS

В эксперименте использовали наполнители: мел марки МТД-1 (ГОСТ 12085-88); каолин марки КН-83 (ГОСТ 19285-73); модифицированную канифоль марок ТМ, ЖМ (ТУ РБ 00280198-017-95)

и ТМАС-3Н (ТУ РБ 600012243.020-2003) [6]; электролиты: сульфат алюминия технический (ГОСТ 12966-85) и полиэлектролит полиоксихлорид алюминия марки РАХ-18 (ANSI/NSF Standard 60).

В качестве объектов исследования были выбраны 1%-ные гидродисперсии наполнителей и 1%-ные гидродисперсии наполнителей и модифицированной канифоли. Электролиты вводили в системы в виде 10%-ных растворов; содержание электролитов изменяли от 0 до 50 мас. % от наполнителя.

На рис. 2 представлены зависимости потенциала протекания гидродисперсий наполнителей от содержания в них электролита (сульфата алюминия и полиоксихлорида алюминия).

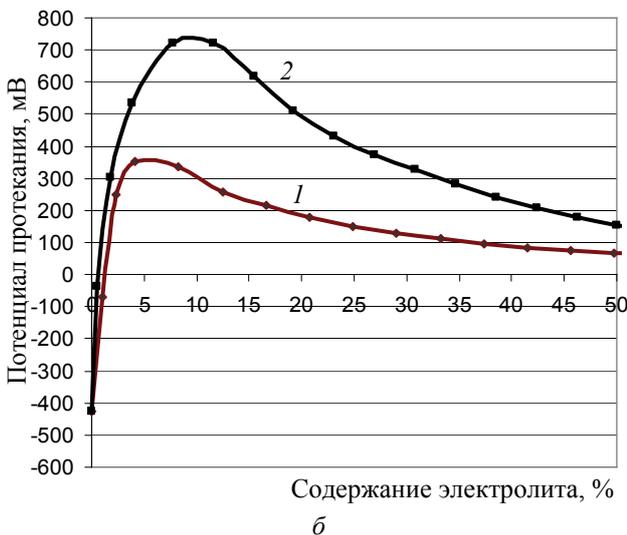
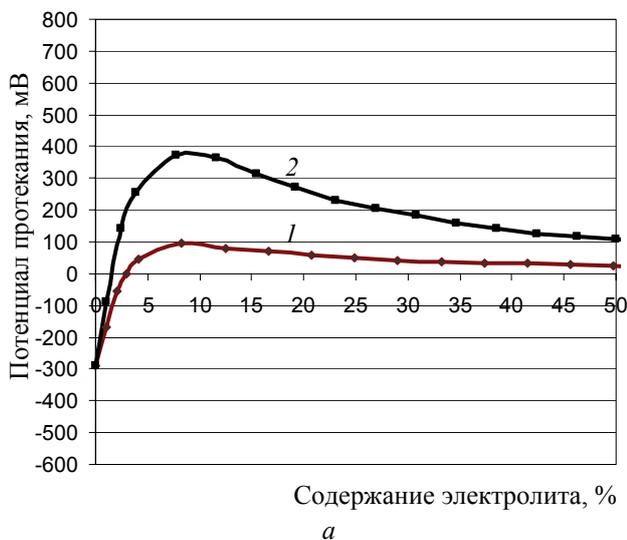
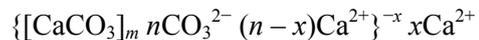


Рис. 2. Зависимость потенциала протекания гидродисперсий мела (а) и каолина (б) от содержания электролита в дисперсной системе: 1 – сульфат алюминия; 2 – полиоксихлорид алюминия

Из рис. 2, а видно, что 1%-ная гидродисперсия мела имеет потенциал протекания, равный -288 мВ. На поверхности частиц мела

в воде образуется двойной электрический слой (ДЭС), состоящий из потенциалопределяющих ионов (ПОИ) и противоионов (ПИ) адсорбционного и диффузного слоев. В зависимости от рН среды строение ДЭС может быть различным. Гидродисперсия карбоната мела имеет рН, равный 8,68. Поэтому ПОИ являются ионы CO_3^{2-} , а ПИ – ионы Ca^{2+} .

Строение частицы дисперсной фазы мела имеет следующий вид:



На рис. 3 представлена схема возникновения переменного потенциала протекания гидродисперсии мела.

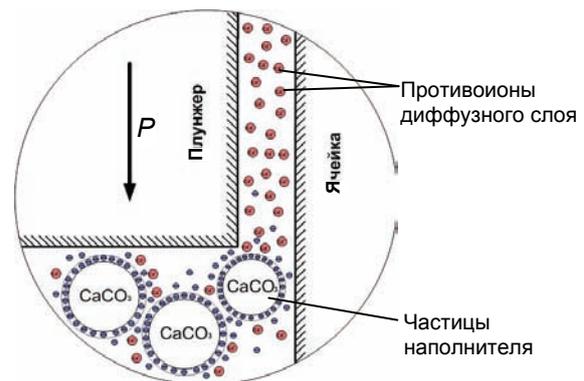
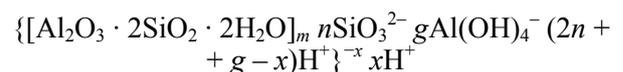


Рис. 3. Схема возникновения потенциала протекания

При движении плунжера происходит разрыв ДЭС: ПОИ диффузного слоя вместе с жидкостью перемещаются вверх (ионы кальция), а частицы наполнителя, имеющие отрицательный заряд, остаются внизу. Возникает разность потенциалов, называемая потенциалом протекания, знак заряда которого совпадает со знаком заряда частицы наполнителя.

Из рис. 2, б видно, что гидродисперсия каолина имеет потенциал протекания, равный -428 мВ. В слабощелочной среде (рН = 8,36) на поверхности частиц каолина будут адсорбироваться ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и ионы SiO_3^{2-} (ПОИ), а ПИ будут ионы H^+ .

Строение частицы дисперсной фазы каолина имеет следующий вид:



Из рис. 2 видно, что для всех исследованных систем характер зависимости потенциала протекания от содержания электролита одинаков. При внесении электролита сначала системы достигают изоэлектрического состояния ($E_{\text{пр}} = 0$ мВ), затем потенциал протекания становится положительным, достигает максимального значения (E_{max}), а при дальнейшем добавлении электролита происходит обратное понижение потенциала протекания систем.

Известно [7], что в зависимости от pH среды в водном растворе сульфата алюминия содержатся следующие формы гидроксосоединений алюминия: $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$, $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$. В водном растворе полиоксихлорида алюминия находятся следующие полигидроксосоединения алюминия [8]: $Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$, $Al_3(OH)_4(H_2O)^{5+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{6+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{24}(H_2O)_{24}^{15+}$, $AlO_4(Al(OH)_2)_{12}(H_2O)_{12}^{7+}$, $Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}^{18+}$.

Следует отметить, что оба электролита являются неиндифферентными электролитами по отношению к каолину, который представляет собой алюмосиликат. Это означает, что гидроксосоединения алюминия различного строения могут достраивать кристаллическую решетку частиц каолина. Для мела оба электролита являются индифферентными, т. е. могут содержать только противоионы, которые накапливаются в адсорбционном и диффузном слоях.

На рис. 4 представлены зависимости потенциала протекания гидродисперсии мела и каолина от pH среды.

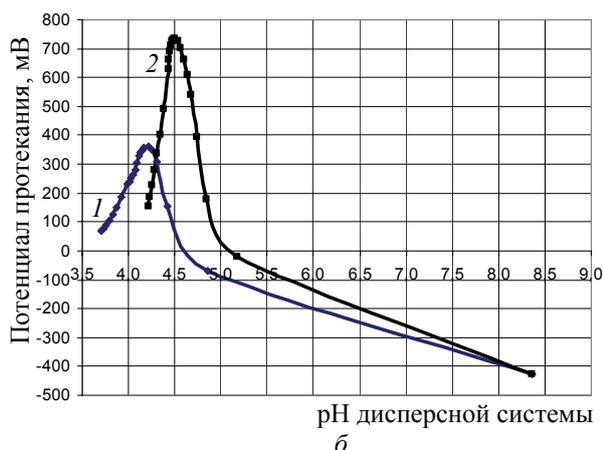
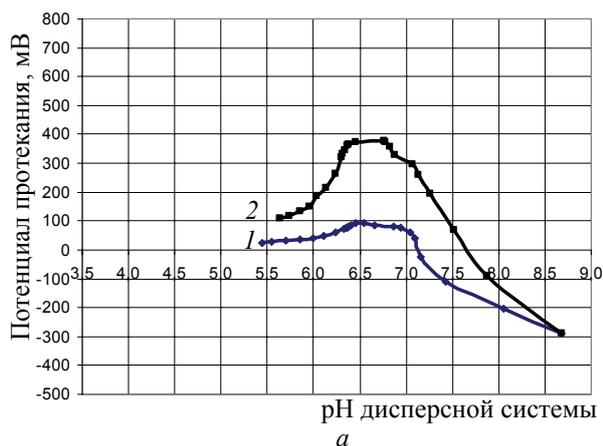


Рис. 4. Зависимость pH гидродисперсий мела (а) и каолина (б) от содержания электролита:

1 – сульфат алюминия;
2 – полиоксихлорид алюминия

Анализ рис. 2 и 4 показал, что достижение изоэлектрического состояния в системах про-

исходит при следующем содержании электролита в системе, мас. %:

– система «мел – сульфат алюминия» – 3,0 (pH = 7,15);

– система «мел – полиоксихлорид алюминия» – 1,5 (pH = 7,65);

– система «каолин – сульфат алюминия» – 1,2 (pH = 4,60);

– система «каолин – полиоксихлорид алюминия» – 0,7 (pH = 5,10).

Установлено, что изоэлектрическое состояние систем достигается при меньшем содержании полиоксихлорида алюминия в сравнении с сульфатом алюминия (в 2 раза). Это связано с тем, что полигидроксосоединения алюминия (ионы-коагуляторы) имеют более высокий заряд [9].

Максимальное значение E_{max} достигается при следующем содержании электролита в системе, мас. %:

– система «мел – сульфат алюминия» – 9,0 (pH = 6,55);

– система «мел – полиоксихлорид алюминия» – 8,5 (pH = 6,80);

– система «каолин – сульфат алюминия» – 5,2 (pH = 4,20);

– система «каолин – полиоксихлорид алюминия» – 9,0 (pH = 4,50).

В данном случае гидроксосоединения алюминия выступают в качестве перезаряжающих агентов. Поэтому более высокие значения потенциала протекания достигаются при применении полиэлектролита PAX-18: для гидродисперсии мела $E_{max} = 377$ мВ, для гидродисперсии каолина $E_{max} = 733$ мВ. При использовании электролита $Al_2(SO_4)_3$ гидродисперсия мела имеет $E_{max} = 95$ мВ, а гидродисперсия каолина – $E_{max} = 358$ мВ.

Очевидно, что частицы каолина перезаряжаются лучше, чем частицы мела при применении обоих электролитов. Это может быть связано с тем, что при pH меньше 6,80 происходит незначительное растворение поверхности частиц мела [10].

Дальнейшее увеличение содержания электролита в дисперсной системе приводит к снижению потенциала протекания гидродисперсий наполнителей (рис. 2). Отмечается сжатие диффузного слоя за счет накопления в адсорбционном слое ионов SO_4^{2-} (при использовании электролита – сульфата алюминия) и ионов Cl^- (при применении полиэлектролита – полиоксихлорида алюминия). Заряд частиц наполнителей при этом уменьшается.

Дальнейшее исследование было направлено на изучение влияния электролитов на потенциал протекания гидродисперсий наполнителей в присутствии МК в количестве 1 мас. % от наполнителя. Результаты представлены на рис. 5 и 6.

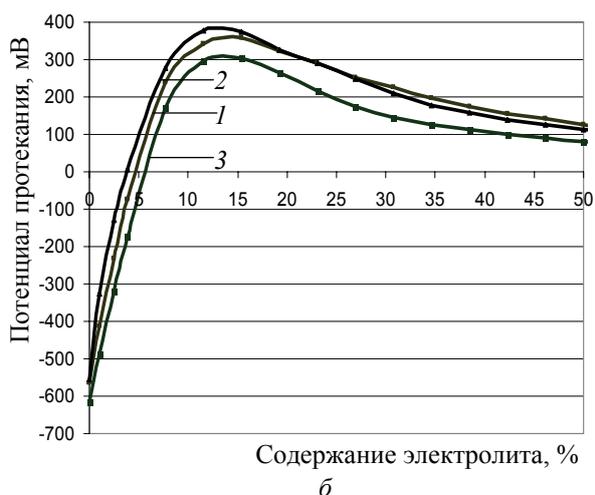


Рис. 5. Зависимость потенциала протекания гидродисперсии мела в присутствии ГМК от содержания электролита:
a – сульфат алюминия;
б – полиоксихлорид алюминия:
 1 – гидродисперсия ТМ;
 2 – гидродисперсия ЖМ;
 3 – гидродисперсия ТМАС-3Н

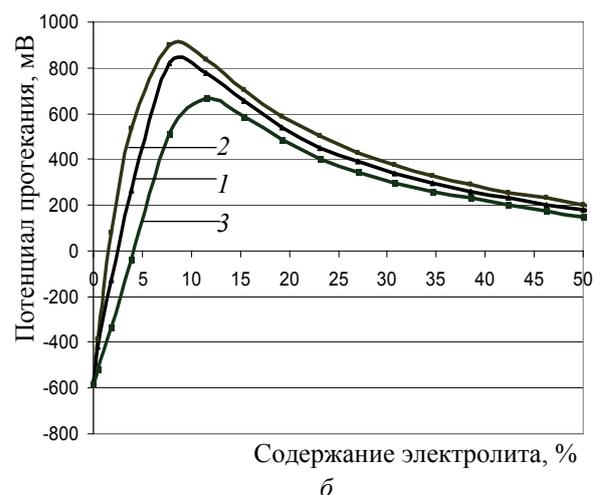
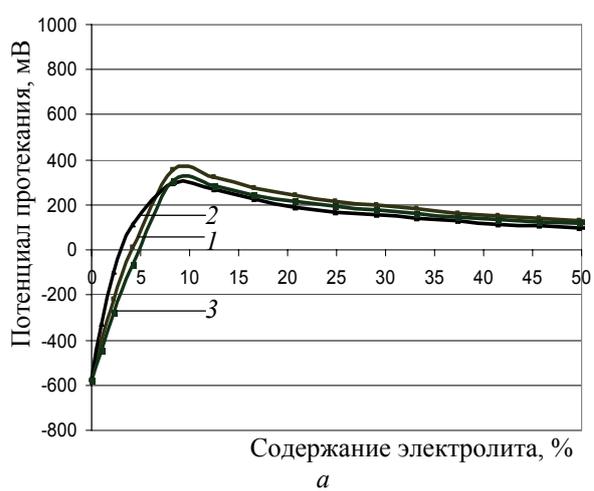


Рис. 6. Зависимость потенциала протекания гидродисперсии каолина в присутствии ГМК от содержания электролита:
a – сульфат алюминия;
б – полиоксихлорид алюминия:
 1 – гидродисперсия ТМ;
 2 – гидродисперсия ЖМ;
 3 – гидродисперсия ТМАС-3Н

Установлено, что потенциал протекания гидродисперсий наполнителей понижается при введении в них гидродисперсий МК. Это связано с тем, что при движении плунжера происходит разрыв ДЭС не только частиц наполнителя, но и частиц МК, присутствующих в гидродисперсии. Известно [6], что частицы МК в гидродисперсии имеют отрицательный заряд.

Характер зависимостей потенциала протекания от содержания электролита в системах «мел – МК – полиоксихлорид алюминия» (рис. 5, *б*) и «каолин – МК – электролит» (рис. 6) такой же, как и без присутствия МК (рис. 2).

В системах «мел – МК – сульфат алюминия» (рис. 5, *а*) после достижения изоэлектрического состояния перезарядка практически не обнаружена. Это связано со сложными коллоидными и химическими процессами, протекающими на поверхности мела при понижении рН среды (частичное растворение поверхности

наполнителя, образование $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 и CO_2 , которые химически взаимодействуют с гидроксосоединениями алюминия). Последнее приводит к снижению эффективности электролита (сульфата алюминия) и повышению пенообразования в подсеточной ванне бумаго- и картоноделательных машин [10]. Однако регулирование рН раствора сульфата алюминия и перевод процесса наполнения из кислой среды в нейтральную может решить проблемы использования данного электролита [11].

Из рис. 5 видно, что максимальное значение потенциала протекания гидродисперсий мела в присутствии МК наблюдается при содержании сульфата алюминия в системе от 30 до 33 мас. % ($E_{\text{max}} = 15\text{--}30$ мВ), а полиоксихлорида алюминия от 11 до 14 мас. % ($E_{\text{max}} = 305\text{--}380$ мВ).

Из рис. 6 следует, что максимальное значение потенциала протекания гидродисперсий

каолина в присутствии МК отмечается при содержании сульфата алюминия в системе от 8 до 11 мас. % ($E_{\max} = 295\text{--}365$ мВ), а полиоксихлорида алюминия от 8 до 12 мас. % ($E_{\max} = 665\text{--}900$ мВ).

Установлено (рис. 5 и 6), что по влиянию на уменьшение абсолютного значения потенциала протекания гидродисперсий наполнителей модифицированные канифоли располагаются в следующей последовательности: ТМАС-3Н > ТМ > ЖМ.

Полиоксихлорид алюминия (РАХ-18) имеет преимущество в сравнении с сульфатом алюминия, так как он повышает потенциал протекания частиц наполнителя в большей степени. Это связано с тем, что положительно заряженные полигидроксосоединения алюминия обладают гораздо более превосходящим зарядом по сравнению с гидроксосоединениями алюминия. Под влиянием полиоксихлорида алюминия наблюдается перезарядка частиц мела в присутствии МК (рис. 5, б), что практически не происходит при использовании сульфата алюминия (рис. 5, а). При этом большое значение имеет тот факт, что для достижения одинакового заряда частиц наполнителей (например нуля) полиоксихлорид алюминия вводится в дисперсную систему в меньшем количестве. Так, для исходных гидродисперсий мела и каолина требуется полиоксихлорида алюминия соответственно 1,5 и 0,7 мас. % от наполнителя, а сульфата алюминия соответственно 3,0 и 1,2 мас. % от наполнителя. Поэтому применение в качестве электролита раствора полиоксихлорида алюминия вместо традиционного раствора сульфата алюминия обеспечивает повышение потенциала протекания частиц наполнителя и, следовательно, будет способствовать лучшему удержанию наполнителя в структуре бумаги и картона.

Процесс перезарядки протекает при строго определенном содержании в дисперсной системе положительно заряженных форм гидроксосоединений алюминия $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, введенных с раствором сульфата алюминия, или полигидроксосоединений алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5^{5+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, $\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{15+}$, $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{18+}$, добавленных с раствором полиоксихлорида алюминия. Поэтому регулировка рН электролита имеет важное значение в процессе протекания коагуляционных явлений многокомпонентных и многофазных систем.

Заключение. Получено, что максимальная перезарядка частиц мела достигается при содержании сульфата алюминия в дисперсной системе 9 мас. % от наполнителя и полиоксихлорида алюминия 8,5 мас. % от наполнителя.

Максимальная перезарядка частиц каолина получается при содержании сульфата алюминия 5,2 мас. % от наполнителя и полиоксихлорида алюминия 9 мас. % от наполнителя.

Изучение потенциала протекания гидродисперсий минеральных наполнителей показало, что правильный подбор электролита и целенаправленное регулирование содержания различных форм гидроксосоединений и полигидроксосоединений алюминия – важный фактор в обеспечении требуемых условий протекания коагуляционных процессов при наполнении бумаги и картона в присутствии гидродисперсий модифицированной канифоли.

Литература

1. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – 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. – 423 с.
3. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – 3-е изд. – СПб.: Химия, 1995. – 400 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. Шукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 5-е изд. – М.: Высш. шк., 2007. – 444 с.
6. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.
7. Назаренко, В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
8. Hahn, H. H. Chemical Water and Wastewater Treatment VII / H. H. Hahn, E. Hoffman, H. Ødegaard. – London: IWA Publishing, 2002. – 416 p.
9. Neimo, L. Papermaking Science and Technology. Book 4: Papermaking Chemistry / L. Neimo. – Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, 1999. – 327 p.
10. Лауфманн, М. Производство бумаги без содержания древесной массы в щелочной среде с применением измельченного природного карбоната кальция / М. Лауфманн // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1999. – № 11–12. – С. 22–29.
11. Чубис, П. А. Управление процессом наполнения клееных видов бумаги и картона / П. А. Чубис, Н. В. Черная // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 284–287.