

Н.В. Черная, доцент; Г.Г. Эмелло, доцент; А.И. Ламоткин, доцент

## КИНЕТИКА БЫСТРОЙ КОАГУЛЯЦИИ КАНИФОЛЬНОЙ ЭМУЛЬСИИ ТМВС-2Н В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФОРМ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ

The effect of the sizing process after the electrolytic coagulation depends on the form of the aluminium combinations. This effect influences the paper and board quality.

Клеевая канифольная композиция ТМВС-2Н является перспективным проклеивающим материалом, который используют для придания гидрофобных свойств бумаге и картону [1]. Она представляет собой талловую канифоль, в которой смоляные кислоты модифицированы моноэфирами малеинового ангидрида и высших алифатических спиртов фракции C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>, частично нейтрализованы (55%) и стабилизированы казеинатом аммония [2]. Клеевая канифольная композиция выпускается на отечественных предприятиях по ТУ РБ 00280198029-97 и содержит 45±5% сухих веществ. Проклейка волокнистой суспензии при изготовлении целлюлозосодержащих композиционных материалов сопровождается протеканием процесса электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н с образованием алюмосмоляных комплексов и их адгезией на поверхности растительных волокон.

В качестве коагулянта применяют сульфат алюминия, в растворе которого в зависимости от величины его рН могут содержаться различные формы гидроксосоединений алюминия [3]. В растворе сульфата алюминия (рН 1,95) присутствует 100% ионов  $Al(H_2O)_6^{3+}$ . При повышении рН от 2,70 до 3,75 происходит снижение содержания ионов  $Al(H_2O)_6^{3+}$  от 25 до 12% и увеличение содержания ионов  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$  от 75 до 88%. Повышение рН раствора сульфата алюминия от 4,30 до 5,30 приводит к дальнейшему снижению содержания ионов  $Al(H_2O)_6^{3+}$  от 8 до 5% и  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$  от 77 до 40% за счет увеличения содержания ионов  $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$  от 15 до 55%. При рН 6,80 в растворе сульфата алюминия присутствуют 10% ионов  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ , 72% ионов  $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$  и 18% ионов  $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$  и имеющий рН 9,10 раствор сульфата алюминия, содержит 5% ионов  $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ , 83% ионов  $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$  и 12% ионов  $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$  [3].

Ранее нами изучена кинетика медленной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н электролитом сульфатом алюминия [4]. Установлено, что на процесс медленной коагуляции оказывают влияние формы гидроксосоединений алюминия, осуществляющие коагулирующее действие. Отсутствие информации о кинетике быстрой коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н в зависимости от форм гидроксосоединений алюминия обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель работы – установление закономерностей кинетики быстрой коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н в зависимости от форм гидроксосоединений алюминия.

Объектом исследования являлась 0,02%-ная канифольная эмульсия ТМВС-2Н. Для коагуляции использовали 0,5%-ные растворы сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85), для которых величину рН целенаправленно изменяли от 1,95 до 9,10 добавлением 0,5 н раствора HCl или 25%-ного раствора NH<sub>4</sub>OH.

Изучение процесса быстрой коагуляции проводилось по методике, основанной на теории М. Смолуховского и описанной в работе [5]. Согласно данной методике, для количественного описания процесса быстрой коагуляции нет необходимости определять первоначальное количество частиц в системе ( $n_0$ ) и их количество ( $n_i$ ) в каждый выбранный момент времени  $t_i$ . Вводят величину N, %, оценивающую суммарное количество частиц всех порядков, присутствующих в системе в момент времени  $t_i$ , и рассчитывают процентное содержание частиц разного порядка ( $N_m$ , %, где  $m = 1, 2, \dots, k$ ) ко времени  $t_i$ .

Согласно теории случайных столкновений [5], при  $t = 0$  в дисперсной системе присутствуют первичные частицы и отсутствуют частицы высших порядков. Относительное число частиц  $N$  составляет 100%, при этом все они представляют собой частицы первого порядка. При увеличении  $t$  в процессе коагуляции происходит взаимное слипание частиц в результате сближения их центров на некоторое критическое расстояние, что приводит к снижению величины  $N$  за счет образования частиц более высоких порядков. Вероятность столкновения частиц определяется первоначальной концентрацией эмульсии и коэффициентом диффузии, определяющим скорость броуновского движения. При увеличении продолжительности коагуляционного процесса за счет слипания частиц первого порядка  $N_1$  образуются частицы второго порядка в количестве  $N_2$ , которые в комбинации с частицами первого порядка приводят к появлению частиц третьего порядка в количестве  $N_3$ , а дальнейшее столкновение частиц  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  приводит к образованию частиц четвертого  $N_4$ , пятого  $N_5$  и более высоких порядков.

Для определения относительного числа частиц  $m$ -того порядка ( $N_m$ , %) в конкретный момент времени ( $t$ ) после начала коагуляционного процесса использовано уравнение М. Смолуховского [5]:

$$N_m = (t / t_0)^{m-1} / (1 + t / t_0)^{m+1}, \quad (1)$$

где  $m$  – порядок частицы;  $t_0$  – «половинное время коагуляции» (время, необходимое для уменьшения вдвое числа частиц по сравнению с их первоначальным количеством), мин;  $t$  – время наблюдения после начала коагуляционного процесса, мин.

На фотоэлектроколориметре КФК-2 определяли оптическую плотность  $D$  для 0,02%-ной эмульсии ТМВС-2Н при различных длинах волн  $\lambda$  (кювета 0,506 см) с целью установления закономерности  $\lg D = \lg K - \alpha \lg \lambda$ . Графическим методом установили, что  $\lg K = -0,25$  и  $\alpha = 1,89$ . По калибровочной кривой  $\alpha = f(d)$  [5] определили средний диаметр частиц исходной эмульсии ТМВС-2Н, который составил  $d_0 = 180$  нм.

Установлены [4] расходы сульфата алюминия ( $R_1$ , мас.ч./мас.ч. дисперсной фазы канифольной эмульсии ТМВС-2Н) в зависимости от pH их растворов, соответствующие минимальному количеству добавляемого к эмульсии электролита, когда процесс медленной коагуляции заканчивается и начинается быстрая коагуляция. Значения  $R_1$  составляли 1,22 (pH 1,95), 1,35 (pH 2,70), 1,43 (pH 3,50), 1,45 (pH 3,75), 1,53 (pH 4,30), 1,61 (pH 5,30), 9,00 (pH 6,80) и 15,00 (pH 9,10).

В исходную 0,02%-ную канифольную эмульсию ТМВС-2Н дозировали 0,05%-ные растворы сульфата алюминия, содержащие различные формы гидроксо соединений в количествах  $R_1$ , и измеряли  $D$  при постоянной длине волны ( $\lambda = 440$  нм) на протяжении 60 мин в выбранные моменты времени  $t_i$ . Математические расчеты, произведенные по стандартной методике [5], позволили установить следующее соотношение между оптической плотностью системы  $D$  и средним диаметром коллоидных частиц ( $d$ , нм):

$$d = 228,0 + 33,2 \cdot \lg D. \quad (2)$$

На основании (2) были рассчитаны значения средних диаметров частиц в каждый выбранный момент времени  $t_i$ .

По полученным значениям  $d$  при быстрой коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н рассчитывали относительное число частиц  $N$ , %, и  $t/t_0$  в конкретный момент времени ( $t_i$ , мин) по следующим формулам:

$$N = (d_0^3 / d^3) / 100, \quad (3)$$

$$t / t_0 = 100 / N - 1. \quad (4)$$

На рис. 1 представлены закономерности  $t/t_0 = f(t)$  в зависимости от величины pH раствора сульфата алюминия. По котангенсу угла наклона каждой прямой определили величину  $t_0$ . Установлено, что в зависимости от pH раствора сульфата алюминия значения  $t_0$

составили (в мин) 30,6 (рН 1,95), 32,3 (рН 2,70), 38,5 (рН 3,50), 40,0 (рН 3,75), 40,5 (рН 4,30), 41,1 (рН 5,30), 48,4 (рН 6,80) и 64,1 (рН 9,10).

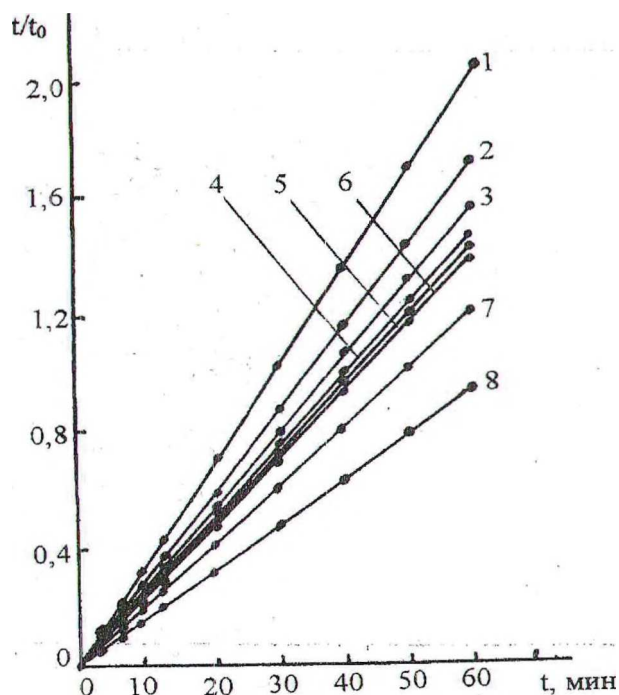


Рис. 1. Влияние рН раствора сульфата алюминия на закономерность  $t/t_0 = f(t)$ :  
1 – 1,95; 2 – 2,70; 3 – 3,50; 4 – 3,75; 5 – 4,30; 6 – 5,30; 7 – 6,80; 8 – 9,10

По уравнению (1) рассчитывали относительное число частиц  $m$ -ного порядка ( $N_m, \%$ ) при заданном  $t_i$ . Закономерности изменения относительного числа частиц различных порядков ( $N, N_1, \dots, N_{11}$ ) от времени ( $t/t_0, t$ ) при коагуляции канифольной эмульсии ГМВС-2Н в зависимости от рН раствора сульфата алюминия представлены на рис. 2–4.

Из рис. 2–4 видно, что при быстрой коагуляции канифольной эмульсии ГМВС-2Н относительное число частиц ( $m_i$ ) 1, 2, ..., 11-го порядков зависит от рН раствора сульфата алюминия, что свидетельствует о влиянии форм гидроксосоединений алюминия на характер протекающего процесса электролитной коагуляции. Образованию частиц различных порядков в максимальном количестве ( $N_{\max}, \%$ ) способствует время ( $t_i$ , мин). Эта информация представлена в табл. 1.

Получено, что при использовании раствора сульфата алюминия, имеющего рН 1,95 и содержащего 100% ионов  $Al(H_2O)_6^{3+}$ , для образования частиц второго порядка ( $m = 2$ ) требуется 15,48 мин, а для  $m = 3, m = 4, m = 5, \dots, m = 11$  требуется 30,00; 45,90; 61,20; ...; 97,20 мин соответственно.

Установлено, что повышение рН раствора сульфата алюминия от 1,95 до 9,10 приводит к увеличению  $t_i$  от 15,48 до 30,00 мин для частиц второго порядка ( $m = 2$ ). Для  $m = 3$  величина  $t_i$  возрастает от 30,00 до 60,00 мин, для  $m = 4$  – от 45,90 до 90,00 мин, для  $m = 5$  – от 61,20 до 128,20 и так далее для частиц одиннадцатого порядка ( $m = 11$ ) – от 97,20 (рН 1,95) до 211,5 (рН 9,10) мин. Получено, что заметному увеличению  $t_i$  способствует повышение рН раствора сульфата алюминия от 1,95 до 4,30–5,30, что оказывает положительное влияние на характер протекающего коагуляционного процесса канифольной эмульсии ГМВС-2Н при проклейке волокнистой суспензии.

В табл. 2 представлена информация о влиянии рН раствора сульфата алюминия на его предпочтительный расход, необходимый для коагуляции канифольной эмульсии ГМВС-2Н ( $R_1$ ) и проклейки волокнистой суспензии ( $R_2$ ), а также гидрофобные свойства

образцов бумаги (впитываемость при одностороннем смачивании ( $U_1$ , г/м<sup>2</sup>) и степени проклейки по штриховому методу ( $U_2$ , мм).

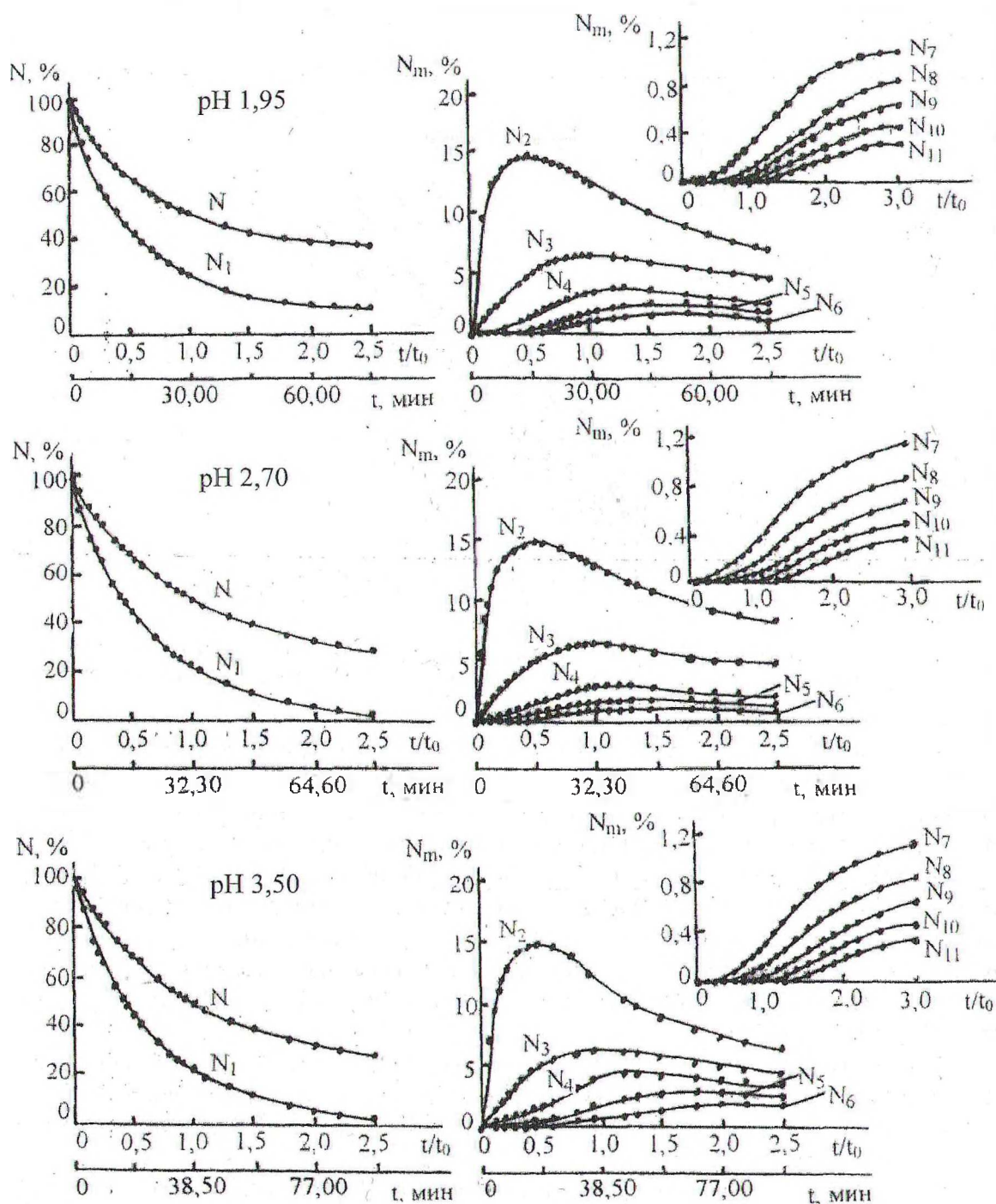


Рис. 2. Зависимость относительного числа частиц различного порядка ( $N, N_1, \dots, N_{11}$ ) при быстрой коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н от времени ( $t/t_0, t$ ) и pH раствора сульфата алюминия: а – 1,95; б – 2,70; в – 3,50

Из табл. 2 видно, что при увеличении pH раствора сульфата алюминия от 1,95 до 4,30–5,30 процесс электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н смещается из кислой области в нейтральную, так как  $pH^*$  возрастает от 3,8 до 6,8. Снижение мутности дисперсной системы  $\tau$  от 1,45 до 0,62–0,72 см<sup>-1</sup> свидетельствует о снижении среднего диаметра ( $d$ )

коллоидных частиц. Значения  $d$ , рассчитанные, например при  $t = 30,00$  мин, уменьшаются от 226,0 до 216,1 нм. Повышение pH раствора сульфата алюминия от 6,80 до 9,10 при  $R_1$ , равном 9,00 и 15,00 соответственно, способствует переводу pH\* в слабощелочную область.

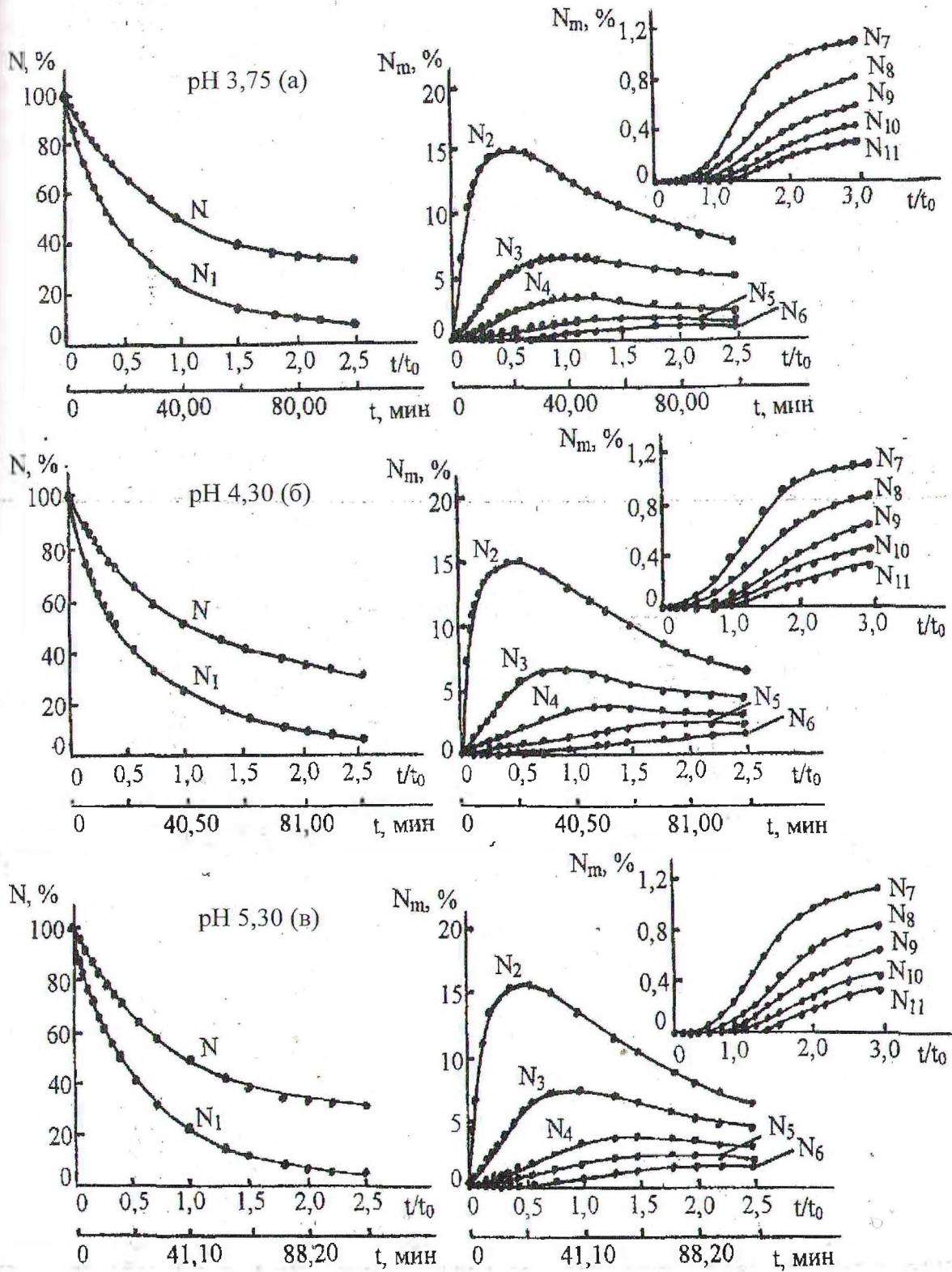


Рис. 3. Зависимость относительного числа частиц различного порядка ( $N, N_1, \dots, N_{11}$ ) при быстрой коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н от времени ( $t/t_0, t$ ) и pH раствора сульфата алюминия: а – 3,75; б – 4,30; в – 5,30

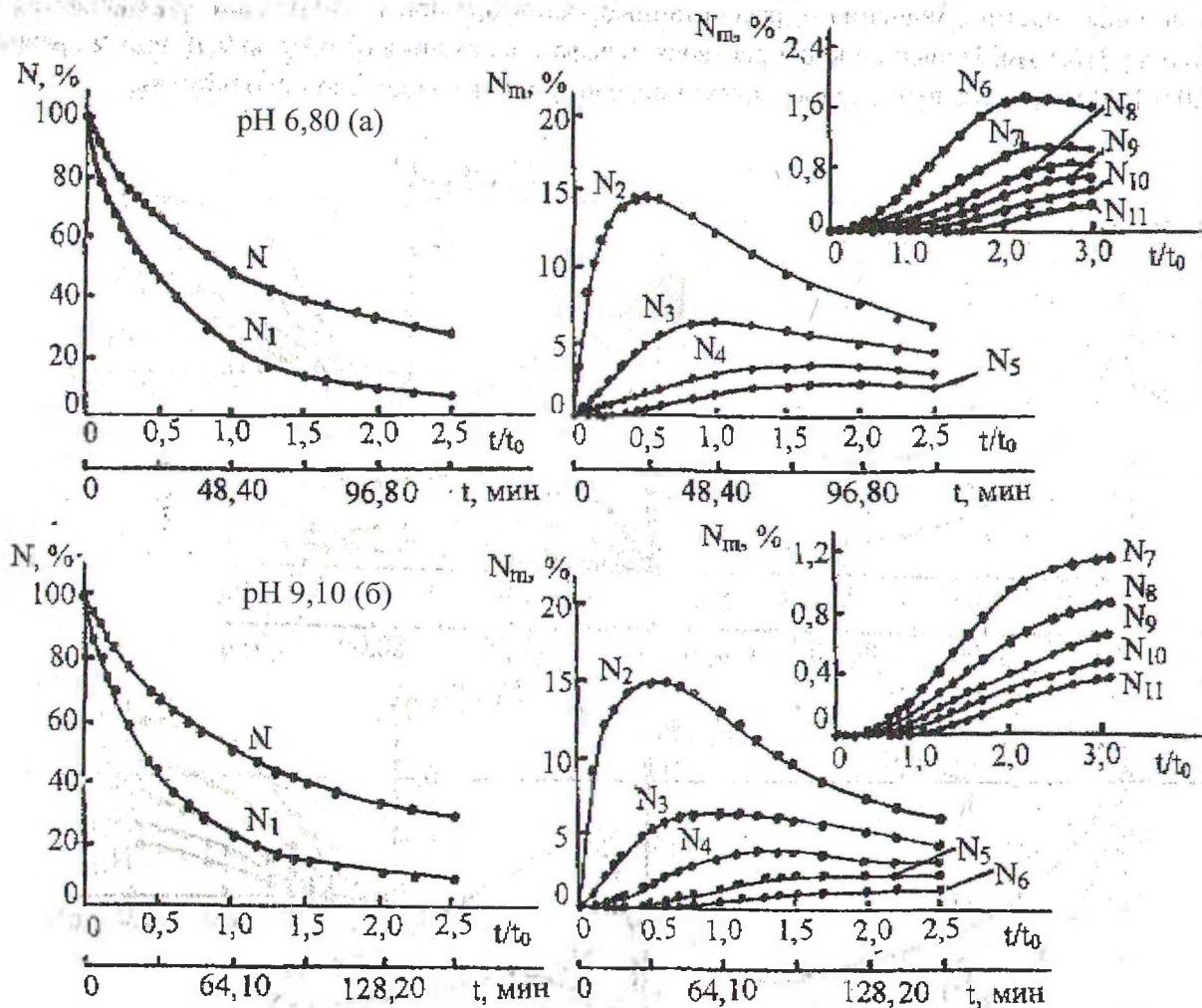


Рис. 4. Зависимость относительного числа частиц различного порядка ( $N, N_1, \dots, N_{11}$ ) при быстрой коагуляции канфиольной эмульсии ТМВС-2Н от времени ( $t/t_0, t$ ) и рН раствора сульфата алюминия: а – 6,80; б – 9,10

Таблица 1

Влияние рН раствора сульфата алюминия  $t_1$  и  $N_{\max}$

| рН   | Параметр   | Значение параметра для частиц различных порядков ( $m = 2, 3, \dots, 11$ ) |         |         |         |         |         |         |         |          |          |
|------|------------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|
|      |            | $m = 2$  | $m = 3$ | $m = 4$ | $m = 5$ | $m = 6$ | $m = 7$ | $m = 8$ | $m = 9$ | $m = 10$ | $m = 11$ |
| 1,95 | $t_1$      | 15,48  | 30,00   | 45,90   | 61,20   | 76,50   | 91,80   | 92,50   | 93,80   | 95,00    | 97,20    |
|      | $N_{\max}$ | 14,81  | 6,25    | 3,45    | 2,19    | 1,52    | 1,12    | 0,87    | 0,68    | 0,48     | 0,38     |
| 2,70 | $t_1$      | 16,96  | 29,07   | 48,45   | 64,60   | 80,75   | 96,90   | 104,2   | 106,6   | 108,0    | 111,0    |
|      | $N_{\max}$ | 14,81  | 6,22    | 3,45    | 2,19    | 1,52    | 1,12    | 0,87    | 0,68    | 0,48     | 0,38     |
| 3,50 | $t_1$      | 17,33  | 35,81   | 57,75   | 77,00   | 96,25   | 115,5   | 121,3   | 124,1   | 125,9    | 128,7    |
|      | $N_{\max}$ | 14,76  | 6,23    | 3,45    | 2,19    | 1,52    | 1,12    | 0,87    | 0,68    | 0,48     | 0,38     |
| 3,75 | $t_1$      | 23,00  | 37,20   | 60,00   | 80,00   | 100,0   | 120,0   | 121,6   | 126,4   | 130,4    | 142,4    |
|      | $N_{\max}$ | 14,72  | 6,23    | 3,45    | 2,19    | 1,52    | 1,12    | 0,87    | 0,68    | 0,48     | 0,38     |
| 4,30 | $t_1$      | 23,09  | 38,48   | 60,75   | 81,00   | 101,2   | 121,5   | 124,7   | 129,6   | 137,7    | 147,8    |
|      | $N_{\max}$ | 14,73  | 6,25    | 3,45    | 2,19    | 1,52    | 1,12    | 0,87    | 0,68    | 0,48     | 0,38     |
| 5,30 | $t_1$      | 23,02  | 41,10   | 61,65   | 82,20   | 102,7   | 123,3   | 127,4   | 133,5   | 142,2    | 152,4    |
|      | $N_{\max}$ | 14,75  | 6,25    | 3,45    | 2,19    | 1,52    | 1,12    | 0,87    | 0,68    | 0,48     | 0,38     |
| 6,80 | $t_1$      | 29,99  | 50,00   | 80,00   | 100,0   | 121,0   | 125,6   | 130,4   | 135,3   | 145,0    | 154,6    |
|      | $N_{\max}$ | 14,64  | 6,25    | 3,47    | 2,20    | 1,52    | 1,12    | 0,85    | 0,65    | 0,45     | 0,38     |
| 9,10 | $t_1$      | 30,00  | 60,00   | 90,00   | 128,2   | 160,2   | 192,3   | 200,6   | 203,8   | 207,6    | 211,5    |
|      | $N_{\max}$ | 14,79  | 6,24    | 3,45    | 2,19    | 1,52    | 1,12    | 0,87    | 0,68    | 0,48     | 0,38     |

Установлено, что проклейка волокнистой суспензии канифольной эмульсией ТМВС-2Н при расходе ( $R_0$ ), равном 1,5% от абс. сух. волокна, позволяет повысить гидрофобные свойства образцов бумаги ( $Y_1 \leq 2$  г/м<sup>2</sup> и  $Y_2 = 2,4$  мм) в том случае, когда в коагуляционных процессах участвует сульфат алюминия, раствор которого имеет рН в пределах 4,30–5,30. При этом величина рН\*\* проклеенной волокнистой массы перед ее обезвоживанием находится в нейтральной области и составляет 7,0–7,2, а расход сульфата алюминия ( $R_2$ ) – в пределах 2,72–3,00. Это соответствует соотношению  $R_0 : R_2$  в пределах от 1 : 1,81 до 1 : 2,00. Получено, что повышение рН раствора сульфата алюминия от 6,80 до 9,10 при  $R_2 \geq 9,0$  не приводит к заметному улучшению гидрофобных свойств образцов бумаги ( $Y_1 \geq 60$  и  $Y_2 \leq 0,4$ ).

Таблица 2

**Влияние рН раствора сульфата алюминия на  $R_1$ ,  $R_2$ , условия проклейки волокнистой суспензии и гидрофобные свойства бумаги ( $Y_1$  и  $Y_2$ )**

| рН   | Коагуляция канифольной эмульсии ТМВС-2Н |        |                   |     | Проклейка волокнистой суспензии |       |             |      | Гидрофобные свойства бумаги |       |
|------|---|--------|-------------------|-----|---------------------------------|-------|-------------|------|-----------------------------|-------|
|      | $R_1$                                   | $\tau$ | $W \cdot 10^{-2}$ | рН* | $R_0$                           | $R_2$ | $R_0 : R_2$ | рН** | $Y_1$                       | $Y_2$ |
| 1,95 | 1,22                                    | 1,45   | 2,00              | 3,8 | 1,5                             | 1,82  | 1:1,22      | 6,5  | 13–20                       | 2,0   |
| 2,70 | 1,35                                    | 0,95   | 1,90              | 4,8 | 1,5                             | 2,30  | 1:1,53      | 6,6  | 11–15                       | 2,2   |
| 3,50 | 1,43                                    | 0,74   | 1,30              | 5,0 | 1,5                             | 2,48  | 1:1,65      | 6,7  | 11–13                       | 2,2   |
| 3,75 | 1,45                                    | 0,72   | 1,68              | 5,1 | 1,5                             | 2,52  | 1:1,69      | 6,8  | 10–13                       | 2,4   |
| 4,30 | 1,53                                    | 0,62   | 1,20              | 5,2 | 1,5                             | 2,72  | 1:1,81      | 7,0  | 10–12                       | 2,4   |
| 5,30 | 1,61                                    | 0,45*  | 0,50              | 6,8 | 1,5                             | 3,00  | 1:2,00      | 7,2  | 9–12                        | 2,4   |
| 6,80 | 9,00                                    | 0,65*  | 0,15              | 7,2 | 1,5                             | 22,7  | 1:29,80     | 7,4  | 60–70                       | 0,4   |
| 9,10 | 15,00                                   | 0,68*  | 0,05              | 9,1 | 1,5                             | 54,6  | 1:36,40     | 8,0  | 70–80                       | 0,2   |

*Примечание.* рН\* – рН дисперсной системы при электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н; рН\*\* – рН волокнистой суспензии, содержащей расчетное количество канифольной эмульсии ТМВС-2Н и сульфата алюминия с заданным распределением в нем гидроксосоединений алюминия.

Таким образом, формы гидроксосоединений алюминия оказывают заметное влияние на кинетику быстрой коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н, «половинное время коагуляции» ( $t_0$ ) и относительное число образующихся частиц различных порядков. Установлено, что повышение рН раствора сульфата алюминия от 1,95 до 5,30 способствует увеличению  $t_0$  от 30,6 до 41,1 мин и снижению относительного числа частиц различных порядков ( $N_2, N_3, \dots, N_{11}$ ). Показано, что участие в коагуляционных процессах  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$  и  $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$  вместо  $Al(H_2O)_6^{3+}$  позволяет уменьшить относительное число частиц различных порядков, что положительно отражается на гидрофобных свойствах образцов бумаги.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2820 (РБ). Способ получения клеевой композиции для проклейки бумаги и картона / А.И. Ламоткин, А.А. Комаров, Н.В. Черная и др. – Заявка № 940468 от 22.08.1997. Заявл. 22.08.1997; Оpubл. 31.12.1998.
2. Черная Н.В., Ламоткин А.И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах : Монография. – Мн.: БГТУ, 2003. – 345 с.
3. О взаимодействии сульфата алюминия с целлюлозным волокном / В.Е. Гурьянов, Т.А. Плюснина, Г.Д. Тихомирова, Н.Л. Барамбойм // Сб. тр. ЦНИИБ. Исследования в области производства бумаги. – М.: Лесная промышленность, 1975. – № 10. – С. 187–193.
4. Черная Н.В., Эмелло Г.Г., Ламоткин А.И. Влияние форм гидроксосоединений алюминия на закономерности процесса электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н // Сб. тр. БГТУ. Сер. IV. Химия и технология органических веществ. – Мн., 2003. – Вып. XI. – С. 55–59.
5. Цюрупа Н.Н. Практикум по коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1963. – 163 с.