

УДК 676.024.74:541.18.04

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

### ВЛИЯНИЕ ФОРМ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КОАГУЛЯЦИИ КАНИФОЛЬНОЙ ЭМУЛЬСИИ ТМВС-2Н

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

Для придания бумаге и картону гидрофобных свойств используются проклеивающие материалы на канифольной основе. Введение в волокнистую массу канифольной эмульсии и раствора сульфата алюминия сопровождается протеканием процесса электролитной коагуляции с образованием алюмосмоляных комплексов и их адгезией на поверхности растительных волокон. К перспективным проклеивающим материалам отечественного производства относится клеевая канифольная композиция ТМВС-2Н [1, 2]. По своим физико-химическим и проклеивающим свойствам она не уступает клеевой эмульсии Saccocell-309 [3]. Известно [4], что определяющую роль в формировании структуры и адгезионных свойств алюмосмоляных комплексов оказывают формы гидроксо соединений алюминия, качественный и количественный состав которых зависит от величины рН раствора коагулянта (табл. 1). Однако в литературе отсутствует информация о влиянии форм гидроксо соединений алюминия на протекание процесса электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н и качество бумаги, что обуславливает актуальность данной работы в научном и практическом аспектах.

Таблица 1

Количественное распределение форм гидроксо соединений алюминия (в %) в зависимости от величины рН раствора сульфата алюминия

рН	$Al(H_2O)_6^{3+}$ (форма 1)	$Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (форма 2)	$Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ (форма 3)	$Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ (форма 4)	$Al(H_2O)_2(OH)_4^-$ (форма 5)
1,95	100		–	–	–
2,70	25	75	–	–	–
3,50	15	85	–	–	–
3,75	12	88	–	–	–
4,30	8	77	15	–	–
5,30	5	40	55	–	–
6,80	–	10	72	18	–
9,10	–	–	5	83	12

Цель работы – установление закономерностей влияния форм гидроксо соединений алюминия на протекание процесса электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н.

Работа проводилась в два этапа. На первом этапе исследовали закономерности протекания процесса электролитной коагуляции в зависимости от форм гидроксо соединений алюминия, а на втором определяли основные показатели качества образцов бумаги, проклеенных канифольной эмульсией ТМВС-2Н путем осуществления процесса электролитной коагуляции различными формами гидроксо соединений алюминия.

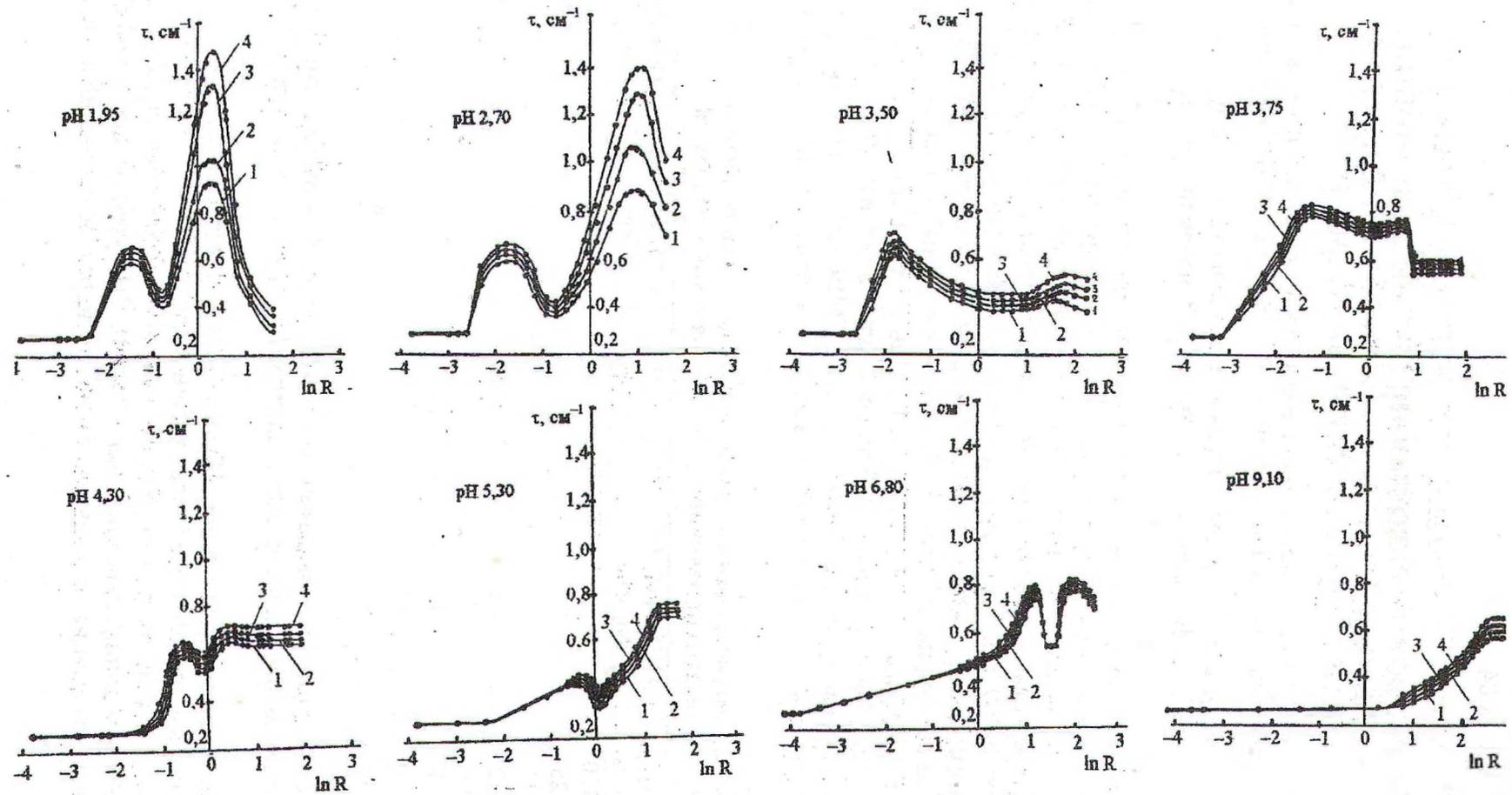


Рис. 1. Изменение мутности ( $\tau$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) дисперсных систем в зависимости от расхода коагулянта ( $\ln R$ ) при исследуемых значениях pH его раствора

При проведении первого этапа определяли мутность ( $\tau$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) 0,02 %-ной канифольной эмульсии ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-029-97) в зависимости от расхода сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85), после чего рассчитывали скорость электролитной коагуляции ( $W \cdot 10^{-2}$ ,  $\text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) по стандартной методике [5]. Целенаправленное изменение содержания форм гидроксосоединений алюминия в растворе коагулянта осуществляли путем дополнительной обработки последнего 1 н раствором HCl или 24%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  до достижения требуемого значения pH (табл. 1). Расход электролита-коагулянта ( $R$ , мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы канифольной эмульсии) изменяли от 0,01 ( $\ln R = -4,6$ ) до 24,00 ( $\ln R = 3,2$ ). Наблюдения за системой проводили на фотоэлектроколориметре КФК-2 в течение времени ( $t$ ), которое увеличивали от 0,5 до 40,0 мин. Значения мутности и скорости процесса электролитной коагуляции рассчитывали по формулам  $\tau = 2,3 \cdot D/L$  и  $W = \Delta\tau/\Delta t$ , где  $D$  – оптическая плотность,  $L$  – ширина кюветы, равная  $5 \cdot 10^{-3}$  м,  $\Delta\tau$  – приращение значения мутности за промежуток времени  $\Delta t$ , составляющий 0,5 мин. Полученные закономерности представлены на рис. 1 и 2.

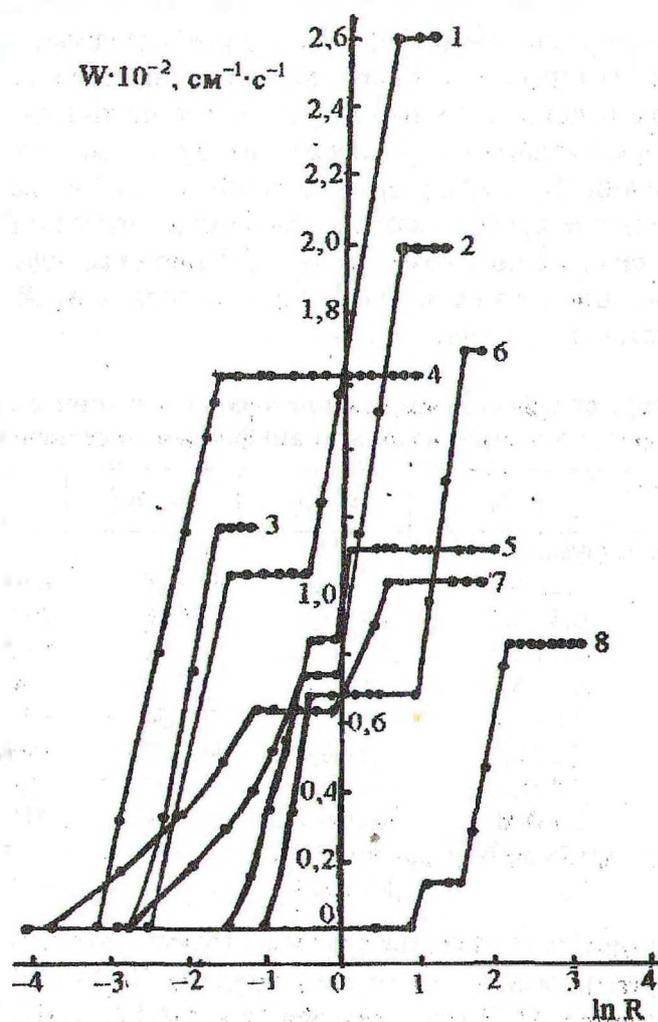


Рис. 2. Скорость процесса электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н в зависимости от расхода коагулянта ( $\ln R$ ) при значениях pH его раствора:  
1 – 1,95; 2 – 2,70; 3 – 3,50; 4 – 3,75; 5 – 4,30; 6 – 5,30; 7 – 6,80; 8 – 9,10

Установлено, что при увеличении рН раствора сульфата алюминия от 1,95 до 3,75 процесс коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н начинается при увеличении расхода коагулянта (R) от 0,05 до 0,14, что соответствует изменению  $\ln R$  от  $-3,0$  до  $-2,0$  (рис. 1). Это, вероятно, можно объяснить тем, что в растворе коагулянта присутствуют  $Al(H_2O)_6^{3+}$  (форма 1) и  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$  (форма 2). Дальнейшее добавление электролита к канифольной эмульсии ТМВС-2Н приводит к перезарядке частиц дисперсной фазы и появлению второй зоны коагуляции. При использовании раствора коагулянта, имеющего рН в пределах 4,30–6,80, сохраняются две зоны коагуляции, но расходы коагулянта заметно возрастают. При использовании раствора коагулянта, имеющего рН 9,10, коагуляция канифольной эмульсии ТМВС-2Н, вероятно, затруднена, о чем свидетельствует повышенный расход сульфата алюминия ( $R > 12,0$ ).

На втором этапе изготавливали и испытывали образцы бумаги массой  $80 \text{ г/м}^2$ , состоящие из 100% целлюлозы беленой сульфатной хвойной (ГОСТ 9571-89Е) со степенью помола  $40^0 \text{ ШР}$  и проклеенные канифольной эмульсией ТМВС-2Н (расход 1,5% от абс. сух. волокна). Процесс электролитной коагуляции для канифольной эмульсии ТМВС-2Н проводили различными формами гидроксо соединений алюминия, количественное содержание которых в растворе коагулянта представлено в табл. 1. В табл. 2 представлены такие основные физико-механические показатели качества образцов бумаги, как степень проклейки по штриховому методу ( $Y_1$ , мм), впитываемость при одностороннем смачивании ( $Y_2$ ,  $\text{г/м}^2$ ), разрывная длина ( $Y_3$ , м) и влапопрочность ( $Y_4$ , %). В числителе и знаменателе дробей указаны значения рН бумажной массы перед отливом ( $Y_0$ ) и показатели качества образцов бумаги  $Y_1$ – $Y_4$  при расходах коагулянта 1,5 и 3,0% от абс. сух. волокна. Для сравнения изготовлены и испытаны образцы бумаги из непроклеенной волокнистой суспензии.

Таблица 2

**Влияние рН раствора сульфата алюминия на физико-механические показатели качества образцов бумаги, проклеенных канифольной эмульсией ТМВС-2Н**

рН раствора сульфата алюминия	$Y_0$	$Y_1$ , мм	$Y_2$ , $\text{г/м}^2$	$Y_3$ , м	$Y_4$ , %
Проклеенные образцы бумаги					
1,95	6,2 / 4,9	2,4 / 2,4	13 / 10	6500 / 4600	6,6 / 8,7
2,70	6,4 / 5,1	2,4 / 2,4	14 / 10	6510 / 4940	6,8 / 8,7
3,50	6,5 / 5,5	2,4 / 2,4	15 / 12	6620 / 5605	5,5 / 8,1
3,75	6,7 / 5,6	2,4 / 2,4	15 / 12	6740 / 5480	5,0 / 11,5
4,30	7,0 / 6,2	0,6 / 0,8	58 / 54	6770 / 5135	4,0 / 4,7
5,30	7,2 / 7,0	0,2 / 0,4	80 / 77	5690 / 6925	3,5 / 4,4
6,80	7,3 / 7,1	0,2 / 0,4	82 / 77	6230 / 6800	2,5 / 3,6
9,10	8,0 / 8,8	Менее 0,2	84 / 84	7100 / 5750	2,2 / 2,5
Непроклеенные образцы бумаги (исходные)					
–	7,6	Менее 0,2	95	6810	2,2

Высокие гидрофобные свойства образцов бумаги достигаются в тех случаях, когда раствор сульфата алюминия имеет рН в пределах 1,95–3,75. Это соответствует повышенному содержанию  $Al(H_2O)_6^{3+}$  (форма 1) и  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$  (форма 2). При этом скорость электролитной коагуляции достигает максимальных значений и находится в пределах  $(1,20–1,65) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Такие условия электролитной коагуляции способствуют приданию бумаге высоких гидрофобных свойств. При этом разрывная длина и влапопрочность находятся в пределах 6500–6770 м и 5,5–6,8% соответственно. Эти

данные свидетельствуют о том, что по сравнению с первоначальной прочностью (для непроклеенных образцов бумаги) разрывная длина проклеенных образцов бумаги практически не изменяется, а влагопрочность возрастает в 2,5–3,1 раза. Этот положительный факт следует учитывать при производстве высококачественных клееных видов бумаги, для которых наряду с гидрофобными и прочностными показателями качества регламентируется влагопрочность. К таким видам бумажной продукции относятся, например, различные виды обойной бумаги.

Увеличение расхода коагулянта от 1,5 до 3,0% от абс. сух. волокна приводит к тому, что процесс проклейки смещается из нейтральной области в кислую. Особенно заметно это проявляется при использовании раствора коагулянта, имеющего рН в пределах 1,95–3,75. Однако гидрофобные свойства образцов бумаги остаются по-прежнему на высоком уровне, а разрывная длина снижается от 6500–6770 до 4600–5480 м. Следует отметить, что влагопрочность увеличивается в 1,3–1,5 раза, достигая значений 8,7–11,5%.

Установлено, что использование раствора сульфата алюминия, имеющего рН в пределах 4,30–9,10, приводит к резкому ухудшению гидрофобных свойств бумаги. Это, вероятно, можно объяснить не только низкой скоростью электролитной коагуляции, которая находится в пределах  $(0,67–0,95) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , но и значительным перераспределением форм гидроксо соединений алюминия в сторону повышенного содержания  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$  и  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ . По-видимому, образующиеся частицы клеевого осадка не склонны к адгезии на волокнах из-за слабого электростатического заряда.

Таким образом, формы гидроксо соединений алюминия оказывают заметное влияние на протекание процесса электролитной коагуляции канифольной эмульсии ТМВС-2Н и показатели качества бумаги. При повышенном содержании в растворе коагулянта  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  и  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  скорость электролитной коагуляции составляет  $(1,7–2,4) \cdot 10^{-2}$  и  $(1,2–2,0) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$  соответственно, при этом гидрофобность, прочность и влагопрочность образцов бумаги находятся на высоком уровне. Присутствие в растворе коагулянта  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$  и  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$  снижает скорость процесса электролитной коагуляции до  $(0,7–0,9) \cdot 10^{-2}$  и  $(0,6–0,7) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$  соответственно, и показатели качества образцов бумаги резко ухудшаются. Присутствие в растворе коагулянта  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$  приводит к тому, что коагуляционные процессы в исследуемой дисперсной системе отсутствуют.

#### 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. – №970468. Заявл. 22.08.1997; Оpubл. 31.12.1998.
2. Ламоткин А.И., Черная Н.В. Получение и внедрение новых клеевых композиций в производстве бумаги и картона // Сб. тр. БГТУ: Химия и технология органических веществ. – Мн., 2000. – Вып. 8. – С.185–192.
3. Пат. 353094 (Австрия). Verfahren zur Herstellung von Papierleim / А.С.Hatrick (Chemicals Pty. Ltd.). – № 148526. Заявл. 3.12.1976; Оpubл. 25.10.1979.
4. Гурьянов В.Е., Плюснина Т.А., Тихомирова Г.Д., Барамбойм Н.Л. О взаимодействии сульфата алюминия с целлюлозным волокном // Сб. тр. ЦНИИБ: Исследования в области производства бумаги. – М.: Лесная пром-сть, 1975. – № 10. – С. 187–193.
5. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М., 1982.