

КИНЕТИКА АДсорбЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КОМПОНЕНТОВ В ВОДНО-ВОЛОКНИСТО-ЛАТЕКСНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ВИДОВ БУМАГИ

As far as paper mass, as a systems, are multicomponents and microheterogenous, the kinetics to sorptions of colloid chemical controller it is necessary to take account into surfaces of latex particles, on surfaces fibers and surfaces of fillers before the introduction to the stringy mass of coagulant.

К числу факторов, определяющих качество печати, относятся: однородность сплошных и полутонковых участков, степень контрастности между запечатанными зонами и бумагой, непросвечиваемость отпечатка на другой стороне листа и др.

Печатные свойства бумаги для высокой, глубокой и офсетной печати характеризуются целым комплексом показателей качества: белизной, лоском, непрозрачностью, микрогеометрией поверхности, непылимостью, сопротивлением выщипыванию, мягкостью, сжимаемостью, пластичностью, способностью воспринимать краску (впитывающей способностью).

Большинством перечисленных свойств обладает тонкая высокозольная бумага из волокнисто-латексных композиций. Каучуковые латексы выполняют роль упрочняющих добавок гидродисперсий полимеров, обеспечивают получение тонкой высокозольной бумаги для словарей и энциклопедий, а также верхних, отделочных слоев бумаги для печати обоев с большим содержанием минерального наполнителя.

Латексная проклейка бумаги способна оказать влияние на ее массоемкость, что имеет большое народнохозяйственное значение. Увеличивая прочность полотна в сухом и влажном состоянии, присутствие латексов может обеспечить снижение массы квадратного метра продукции, выпуск ее на более высоких скоростях, благодаря снижению обрывности. Являясь связующими, латексы позволяют поднять зольность бумаги при сохранении требований к непрозрачности, впитывающей способности и механической прочности, что в конечном итоге приведет к повышению качества печатной бумаги и снижению удельных норм расхода волокнистых полуфабрикатов.

Если процесс управляемой латексной проклейки бумаги и картона осуществлять в батарее активных проточных смесителей малой емкости, то быстродействие системы существенно возрастает, но требует учета кинетических характеристик процесса адсорбции поверхностно-активных веществ, которые мы назвали коллоидно-химическими регуляторами (КХР). Поскольку бумажная масса, как система, многокомпонентна и микрогетерогенна, то кинетику сорбции КХР необходимо учитывать на поверхности латексных частиц, на поверхности волокон и поверхности наполнителей перед введением в волокнистую массу коагулянта.

Критерием оптимальности необходимо выбрать такое количество КХР, которое, размещаясь в поверхностных слоях каучуковых глобул, изменит степень их адсорбционной насыщенности от начального значения до оптимального. Введение в систему коагулянта должно строго соответствовать моменту достижения заданной степени адсорбционной насыщенности частиц каучукового латекса поверхностно-активным веществом.

Только при соблюдении указанных требований будет обеспечен процесс гетероадагуляции микрогетерогенной системы, что, в свою очередь, обеспечит возможность проведения всего технологического процесса в экономически и экологически выгодном режиме.

Скорость адсорбции КХР на энергетически однородной поверхности раздела фаз должна рассматриваться как результат действия двух противоположных процессов: прямого — фиксации молекул на поверхности (сорбция) и обратного — ухода молекул с поверхности в окружающую среду (десорбция).

Согласно теории Лэнгмюра, адсорбция происходит на участках поверхности, не занятых адсорбированными молекулами, поэтому скорость прямого процесса выразится

$$v_1 = \alpha \cdot \mu \cdot (1 - \theta), \quad (1)$$

где v_1 — скорость прямого процесса, с^{-1} ; α — коэффициент аккомодации (для молекул, адсорбирующихся на поверхности при столкновении с ней); μ — число молекул, удаляющихся об 1 см^2 поверхности в секунду; θ — доля поверхности, покрытая адсорбированными молекулами к моменту времени τ .

Скорость обратного процесса (десорбции) пропорциональна поверхности, занятой адсорбированными молекулами:

$$v_2 = v \cdot \theta, \quad (2)$$

где v — число молекул, покидающих 1 см^2 поверхности, полностью покрытой адсорбированными молекулами.

Отсюда общая скорость процесса

$$\frac{v_0 d\theta}{d\tau} = v_1 - v_2 = \alpha \cdot \mu \cdot (1 - \theta) - v \cdot \theta, \quad (3)$$

где v_0 — число молекул в сплошном монослое на 1 см^2 поверхности.

Интегрирование (3) при граничных условиях $\theta = 0$, θ_∞ и $\tau = 0$, ∞ дает

$$\theta = \theta_\infty \cdot (1 - e^{-k\tau}), \quad (4)$$

где k — константа скорости адсорбции ($k = \frac{\alpha\mu + v}{v_0}$); θ_∞ — доля поверхности, покрытая молекулами после достижения сорбционного равновесия; τ — время, с.

Для проведения расчетов по формуле (4) необходимо константу скорости, зависящую от α , μ , v и v_0 , выразить через величины, доступные для прямого измерения. Коэффициент аккомодации α можно принять равным единице, полагая, что любое соударение молекул с поверхностью раздела заканчивается их фиксацией. Число молекул, входящих в контакт с 1 см^2 поверхности тела в секунду, на основании молекулярно-кинетической теории газов и жидкостей можно выразить

$$\mu = \frac{N_A \cdot C}{\sqrt{2\pi \cdot M \cdot R \cdot T}}, \quad (5)$$

где N_A — число Авогадро; C — концентрация КХР в растворе, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$; M — молекулярная масса КХР; R — универсальная газовая постоянная, $\text{Дж} \cdot \text{ммоль}^{-1}$; T — температура, К.

Если учесть, что поверхность раздела может покинуть только та часть адсорбированных молекул, энергия которых достаточна для преодоления адсорбционных сил, то можно записать

$$v = v_0 \cdot e^{-\frac{E \cdot N_A}{RT}}, \quad (6)$$

где E — теплота адсорбции одной молекулы.

С учетом (4) и (5) константу скорости в выражении (4) можно представить в виде

$$k = \left(\frac{\alpha \cdot N_A \cdot C}{\sqrt{2\pi \cdot M \cdot R \cdot T}} + v_0 \cdot e^{-\frac{E \cdot N_A}{RT}} \right) / v_0. \quad (7)$$

Формулу (4) в сочетании с (7) можно применять для кинетических расчетов адсорбции КХР на поверхности волокон и частиц наполнителя, т. к. их поверхность до проклейки свободна от вещества. Если в начальный момент времени часть поверхности уже занята молекулами КХР, как в случае каучуковых латексов, частицы которых уже имеют некоторую степень адсорбционной насыщенности, то уравнение (3) должно быть преобразовано

$$\frac{v_0 d\theta}{d\tau} = \alpha \mu (1 - \theta - \theta_H) - v(\theta + \theta_H), \quad (8)$$

где θ_H — начальная степень адсорбционной насыщенности частиц.

Интегрирование (8) при условиях $\theta = \theta_H, \infty$ и $\tau = 0, \infty$ дает

$$\frac{\theta_\infty - \theta}{\theta_\infty - \theta_H} = e^{-k\tau}. \quad (9)$$

Или в окончательном виде уравнение кинетики адсорбции КХР на частицах латекса

$$\theta = \theta_H - (\theta_\infty - \theta_H) \cdot e^{-k\tau} \quad (10)$$

Выражение константы скорости адсорбции (7) сохраняет силу и для (10).

Для более точного описания поведения системы в самом процессе физической адсорбции необходимо выделить две стадии, или два этапа взаимодействия компонентов: массоперенос в фазах (подвод сорбтива к поверхности сорбента) и собственно адсорбцию (преодоление кинетического поверхностного барьера).

Скорость массопереноса в фазах определяется двумя составляющими — конвекцией и диффузией молекул растворенного вещества. Особенностью конвективного массопереноса является сложная гидродинамическая структура потоков. Поскольку процесс латексной проклейки бумаги и картона предполагается проводить в каскаде реакторов смешения, снабженных пропеллерными мешалками, то процесс сорбции КХР будет проходить в динамических условиях относительного и направленного движения фаз.

При большой скорости процесса сорбции и отсутствии перемешивания суммарная скорость будет определяться скоростью доставки молекул сорбтива к поверхности раздела фаз за счет диффузии и теплового движения. Если адсорбция протекает медленно, а энергичное перемешивание обеспечивает концентрацию молекул сорбтива в приповерхностном слое такую же, как и по всему объему жидкой фазы, то общая скорость процесса лимитируется скоростью адсорбционной стадии. Это примеры двух противоположных предельных случаев.

Выражение для расчета величины адсорбции КХР из водных растворов при диффузионном контроле двухстадийной модели процесса получено В. Б. Файнерманом [1—5]:

$$(\theta_t) = A \cdot [t^{1/2} - \frac{1}{2 \cdot U} \int_0^t \frac{\theta_t \cdot \exp(-2 \cdot \theta_t)}{(1 - \theta_t)(t - \tau)^{1/2}} d\tau]. \quad (11)$$

Скорость адсорбции при кинетическом контроле процесса можно получить по уравнению

$$\left(\frac{d\theta_t}{dt}\right) = J \cdot [(1 - \theta_t) - \frac{\theta_t}{U} \exp(-2 \cdot a \cdot \theta_t)], \quad (12)$$

где $J = \frac{\beta \cdot c_0}{\Gamma_\infty}$; $A = \frac{2 \cdot c_0}{\Gamma_\infty} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$; Γ_∞ — максимальная величина адсорбции, ммоль·м⁻²;

Γ — текущая величина адсорбции, ммоль·м⁻²; $\theta_t = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}$ — относительная адсорбция;

β — коэффициент адсорбции, м·с⁻¹; α — коэффициент десорбции, с⁻¹; c_0 — начальная концентрация КХР в растворе, ммоль·м⁻³; a — коэффициент аттракционного взаимодействия; D — коэффициент диффузии, м².

Общее решение для расчета величины адсорбции КХР можно получить по уравнению [6]

$$\theta_t = A \left\{ t^{1/2} - \frac{1}{2} \cdot \int_0^t \left[\frac{\frac{d\theta_t}{d\tau}}{J \cdot (1 - \theta_t)} + \frac{\theta_t \cdot \exp(-2 \cdot a \cdot \theta_t)}{U \cdot (1 - \theta_t)} \right] \cdot \frac{d\tau}{(t - \tau)^{1/2}} \right\}. \quad (13)$$

Величину скорости адсорбции КХР можно рассчитать по значениям динамического поверхностного натяжения, дифференцируя по времени уравнение состояния Фрумкина:

$$\frac{d\theta_t}{d\tau} = \frac{1 - \theta_t}{[1 - (1 - \theta_t) \cdot 2 \cdot a \cdot \theta_t \cdot R \cdot T \cdot \Gamma_\infty]} \cdot \left(-\frac{d\sigma_\tau}{d\tau}\right). \quad (14)$$

В случае применения изотермы Лэнгмюра ($a = 0$) получим

$$\frac{d\theta_t}{d\tau} = \frac{1 - \theta_t}{[1 - (1 - \theta_t) \cdot 2 \cdot a \cdot \theta_t \cdot R \cdot T \cdot \Gamma_\infty]} \cdot \left(-\frac{d\sigma_\tau}{d\tau}\right), \quad (15)$$

причем

$$\theta_t = 1 - \exp\left[\frac{(\sigma_0 - \sigma_\tau)}{R \cdot T \cdot \Gamma_\infty}\right], \quad (16)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение растворителя; σ_τ — динамическое поверхностное натяжение.

Динамическое поверхностное натяжение растворов КХР в случае конвективного массопереноса и малой величины энергии активации адсорбции можно получить из выражения [7]

$$\sigma_t = \sigma_0 - \Gamma_\infty \cdot R \cdot T \cdot \ln \left[1 + \frac{\sqrt{\Gamma_\infty^2 \cdot b \cdot C_0^2 + 2 \cdot \Gamma_\infty \cdot \frac{D}{\delta} \cdot b \cdot C_0^2 \cdot t - \Gamma_\infty \cdot b \cdot C_0}}{\Gamma_\infty \cdot (1 - b \cdot C_0) - \sqrt{\Gamma_\infty^2 \cdot b^2 \cdot C_0^2 + 2 \cdot \Gamma_\infty \cdot \frac{D}{\delta} \cdot b \cdot C_0^2 \cdot t}} \right], \quad (17)$$

где $b = \frac{\beta}{\alpha \cdot \Gamma_\infty}$; δ — толщина приповерхностного слоя ($\delta \approx 6 \cdot 10^{-10}$ м).

Аналогом кинетики адсорбции КХР, контролируемой диффузией из объема раствора, в двухстадийной модели является уравнение (18), полученное В. Б. Файнерманом с использованием диффузионного критерия Фурье:

$$\theta_{td} = \exp\left(-\frac{K}{\sqrt{\pi} \cdot F_{02}}\right), \quad (18)$$

где $K = C_{\infty} - C_0$ — коэффициент адсорбционной активности; C_0 — концентрация КХР в поверхностном слое; C_{∞} — концентрация КХР в объеме раствора; $F_{02} = D_2 t / \delta^2$ — критерий Фурье для объема раствора; D_2 — коэффициент диффузии в объеме раствора.

Для второго предельного случая, когда процесс адсорбции контролируется поверхностным барьером, можно пользоваться уравнением

$$\theta_{ik} = K \frac{-\frac{8}{\pi^2} \exp(-\frac{\pi^2}{4} \cdot F_{01})}{}, \quad (19)$$

где F_{01} — критерий Фурье для поверхностного слоя, $F_{01} = D_1 \cdot t / \delta^2$; D_1 — коэффициент диффузии КХР в поверхностном слое.

Уравнения (18) и (19) могут быть использованы для расчета коэффициентов диффузии D_1 и D_2 по опытным значениям динамической адсорбции.

Для получения изотерм адсорбции и поверхностного натяжения используются уравнения Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (20)$$

Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C}, \quad (21)$$

Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - R \cdot T \cdot \Gamma_{\infty} \cdot \ln\left(\frac{C}{\alpha} + 1\right), \quad (22)$$

Фрумкина

$$\sigma = \sigma_0 + R \cdot T \cdot \Gamma_{\infty} \cdot \ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}\right). \quad (23)$$

Зная по справочным данным величину теплоты адсорбции анализируемого поверхностно-активного вещества на поверхности тела известной природы, можно рассчитать изотермы адсорбции и поверхностного натяжения без проведения эксперимента [8]:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot C}{C + \frac{\Gamma_{\infty}}{\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{W}{R \cdot T}\right)}. \quad (24)$$

$$\sigma = \sigma_0 - R \cdot T \cdot \Gamma_{\infty} \cdot \ln\left[1 + \frac{C_{\delta}}{\Gamma_{\infty}} \cdot \exp\left(\frac{W}{R \cdot T}\right)\right], \quad (25)$$

где δ — толщина поверхностного слоя ($\delta \approx 6 \cdot 10^{-10}$ м); W — теплота адсорбции, Дж/кмоль.

Вследствие малости отклонения δ от размеров твердых частиц, диффузионный слой в первом приближении можно рассматривать как плоскую пластину. Это особенно относится к описанию процесса адсорбции КХР на волокнах.

При латексной проклейке волокнистой массы в активных проточных смесителях значения критерия Прандтля ($Pr = \nu/D$) на несколько порядков должны быть больше единицы, а это значит, что конвективный перенос молекул КХР становится существенным уже на таких расстояниях от поверхности каучуковых глобул, воло-

кон и наполнителей, при которых характер течения определяется только силами вязкого трения. Поэтому толщина гидродинамического и диффузионного поверхностных слоев должна отличаться по величине. Очевидно, что толщина гидродинамического слоя будет всегда больше диффузионного. В этом случае решение уравнения (25) можно записать в следующей форме:

$$C(x, y) = \frac{(0,22 \cdot Pr)^{\frac{1}{2}}}{0,89} \cdot C_0 \int_0^{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{U_0}{V_x}}} \exp(-0,22 \cdot Pr \cdot X^3) dx, \quad (26)$$

где U_0 — скорость потока на границе гидродинамического слоя; X — расстояние от поверхности раздела фаз.

Откуда толщина диффузионного пограничного слоя определится через величину потока молекул адсорбтива к стенке:

$$\delta = 3 \cdot \sqrt{\frac{V_x}{U_0}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}}. \quad (27)$$

Следует иметь в виду, что толщина диффузионного слоя различна по периметру тела — она изменяется по ходу движения жидкости от нулевого значения в точке набегающего потока до U_0 по боковым сторонам обтекания (при отсутствии шероховатостей).

Решение задачи массообмена сферических частиц латекса может быть возможным только при условии, что критерии Прандтля и Пекле для капельной жидкости должны быть значительно больше единицы ($Pr \gg 1$), ($Pe \gg 1$).

Принцип решения задачи массообмена для сферической частицы тот же, что и для плоской пластины — в пределах тонкого диффузионного пограничного слоя можно использовать выражение (27), только компоненты скорости нужно разложить в ряд по координате, нормальной к сферической поверхности:

$$C(y, \theta) = \frac{C_0}{1,15} \int_0^Z \exp\left(-\frac{4}{9} X^3\right) dZ, \quad (28)$$

$$Z = \sqrt{\frac{3U_0}{4DR^2}} \cdot \frac{Y \cdot \sin \theta}{\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right)^{\frac{1}{3}}}, \quad (29)$$

где θ — угол, отсчитываемый от точки набегающего потока.

Толщина пограничного слоя определится, если продифференцировать (29):

$$\delta = \frac{1,15 \cdot \left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2}\right)^{\frac{1}{3}}}{\sin \theta} \cdot \sqrt[3]{\frac{4DR}{3U_0}}. \quad (30)$$

При вычислении общего потока поверхностно-активных веществ на сферическую поверхность одной латексной частицы следует иметь в виду, что поток в кормовой области ничтожен по сравнению с потоком в лобовой зоне:

$$\int_0^{\pi} j(\theta) \cdot \sin \theta d\theta = 7,98 \cdot C_0 \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot U_0^{\frac{1}{3}} \cdot R^{\frac{4}{3}}. \quad (31)$$

В форме критериального уравнения (31) преобразуется к виду

$$N_u = 1,28 \cdot Pe^{1/3} \quad (32)$$

Для определения коэффициентов диффузии в жидкостях О. Флореа и О. Смигельский [9] рекомендуют использовать формулу Уилки и Чанга, D_A , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

$$D_A = 7,4 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{(\varphi \cdot M)^{1/2} \cdot T}{\eta \cdot V_A^{0.6}}, \quad (33)$$

где φ — параметр, характеризующий степень ассоциации жидкостей (для воды $\varphi = 2,6$); V_A — мольный объем компонента A при температуре кипения и атмосферном давлении, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; η — динамическая вязкость.

Кинетика нестационарного конвективного массообмена, лимитируемого внешней диффузией, при фильтрации жидкости через слой гранулированного сорбента описывается уравнением [10]:

$$(1 - \varepsilon_0) \frac{d\Gamma}{dt} = K_\Gamma \cdot (C - C_p) \cdot S_0, \quad (34)$$

где ε_0 — порозность слоя; K_Γ — коэффициент массоотдачи; C — текущая концентрация адсорбтива в потоке; C_p — его равновесная концентрация над адсорбентом; S_0 — площадь поверхности массообмена.

Величина K_Γ , зависящая от режима потока и его физических свойств, определяется по эмпирическим формулам:

$$N_{u_g} = 0,55 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_0)^{0,15}}{\varepsilon_0} \cdot Re^{0,85} \cdot P_{r_g}^{0,33}; \quad (35)$$

$$N_{u_g} = 0,90 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_0)^{0,33}}{\varepsilon_0} \cdot Re^{0,47} \cdot P_{r_g}^{0,33}; \quad (36)$$

$$N_{u_g} = 0,46 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_0)^{0,36}}{\varepsilon_0} \cdot Re^{0,47} \cdot P_{r_g}^{0,33}. \quad (37)$$

Формула (35) используется при $Re < 2$, (36) — при $Re = 20+30$, (37) — при $Re > 30$. Коэффициент массоотдачи вычисляется при интерпретации критерия Нуссельта в виде $N_{u_g} = K_\Gamma \cdot d/D_A$ (d — диаметр гранулы адсорбента).

Русанов А. И. [11] со ссылкой на Кенига, Хилла, Баффа, Кондо и Толмена для вычисления равномерного поверхностного натяжения в зависимости от радиуса кривизны поверхности раздела фаз рекомендует пользоваться выражением

$$\frac{1}{\partial} \left(\frac{d\partial}{dr} \right)_r = \frac{2\partial}{r^2} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \right] \Bigg/ \left[1 + \frac{2\partial}{r} \left(1 + \frac{\partial}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \right) \right], \quad (38)$$

где δ — расстояние между поверхностью натяжения и эквимолекулярной разделяющей поверхностью; r — радиус кривизны.

Поскольку непосредственное экспериментальное измерение поверхностного натяжения на сферической границе раздела каучук-вода в латексах в настоящее время представляет большие трудности, то формула (38) имеет лишь теоретический интерес.

Для экспериментального определения скорости адсорбции поверхностно-активных веществ на целлюлозе, каучуке и каолине при латексной проклейке бумаги и картона наиболее пригоден путь вычисления величины адсорбции через найденные

значения величины поверхностного натяжения водных систем, содержащих эти компоненты, в динамических условиях.

Относительно просто определяется изменение поверхностного натяжения во времени межволоконной жидкости, отобранной через фильтр Гуча из целлюлозной массы, которая перемешивается в сосуде при гидродинамическом режиме, подобном гидродинамическому режиму перемешивания в реакторе. В этом случае дисперсионная среда, поверхностное натяжение которой может быть измерено, легко отделяется от дисперсной фазы; отбор проб можно делать через любые промежутки времени, при этом в отобранном образце процесс адсорбции прерывается и имеется возможность получить истинные значения убыли поверхностно-активного вещества в динамике.

Максимальную величину адсорбции КХР на целлюлозе можно определить, используя метод адсорбционного титрования [12].

Из всех известных методов определения поверхностного натяжения растворов наиболее подходящим для наших условий является метод отрыва кольца на тензиометре Дю-Нуи. Этот метод позволяет анализировать как ионогенные, так и неионогенные КХР, тогда как кондуктометрия может применяться только для электролитов. При этом подготовка образцов для испытания на сталагмометре должна быть связана с фильтрованием межволоконной жидкости. Содержание КХР в пробах межволоконной жидкости можно определять и с помощью аналитических методов.

Метод адсорбционного титрования латексов, применяемый в нашей работе для определения адсорбции КХР на целлюлозе, основывается на том, что в водной фазе коллоидной системы мицеллообразование становится возможным лишь после того, как будет достигнуто полное адсорбционное насыщение поверхности частиц дисперсной фазы латекса. Этому состоянию отвечает излом на кривой титрования и в координатах "поверхностное натяжение — логарифм концентрации добавленного КХР". Конечной точке титрования на оси абсцисс соответствует критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) коллоидно-химического регулятора в водной фазе микрогетерогенной системы. Таким образом, общий расход титрующего агента представляет собой сумму

$$C = C_a + C_f, \quad (39)$$

где C_a — количество КХР, адсорбированное частицами до полного насыщения; C_f — количество КХР, израсходованное для достижения ККМ в водной фазе.

Адсорбционные кривые, полученные при титровании дисперсий, содержащих разное количество каучука, имеют линейный вид и могут быть представлены уравнением

$$C = \frac{C_a}{m} \cdot m + C_f, \quad (40)$$

где m — масса дисперсной фазы латекса.

Если результаты титрования преобразовать и представить в координатах "концентрация КХР — масса дисперсной фазы латекса", то на оси ординат линия, полученная по (40), отсекает отрезок, численно равный C_f , т. е. ККМ эмульгатора в воде, а $\operatorname{tg} \alpha = C_a/m = S_a$, т. е. количеству КХР, адсорбированному на поверхности частиц, содержащихся в одном грамме дисперсной фазы, или максимальной величине адсорбции КХР на целлюлозе (Γ_8). В неравновесном режиме по значению поверхностного натяжения можно определять промежуточные значения адсорбции КХР на границе раздела фаз.

Для дальнейших расчетов удобнее величину адсорбции выражать не в ммольях на грамм сорбента, а в ммольях на m^2 поверхности сорбента, поэтому для перевода величин пользуются выражениями (37) и (38):

$$\Gamma_{\infty} = \frac{C_a \cdot e^{5,23} \cdot G^{-0,68} \cdot \rho_{ц}}{0,4 \cdot 10^3 \cdot m}, \quad (41)$$

где G — степень помола волокнистой массы; ρ — плотность целлюлозы.

Для определения поверхностного натяжения при изучении кинетики адсорбции КХР на частицах латекса и наполнителя в динамических условиях использовался метод осциллирующей струи с учетом поля скоростей по методике [14].

Применяя разработанное математическое описание кинетики коллоидно-химических взаимодействий компонентов микрогетерогенной системы, можно получить следующие основные параметры технологического режима производства печатных видов бумаги:

- оптимальный расход коллоидно-химического регулятора, обеспечивающий гетероадагуляцию упрочняющих добавок гидродисперсий полимеров и максимально достижимое качество печатной бумаги;

- текущие значения степени адсорбционной насыщенности частиц латекса, целлюлозы и наполнителя;

- оптимальные объемные расходы компонентов проклеивающей смеси;

- константы скоростей адсорбционного процесса;

- среднее время пребывания частиц в каскаде реакторов.

Основные положения и результаты настоящей работы были испытаны и подтверждены путем проведения опытных выработок тонкой типографской бумаги на экспериментальной бумагоделательной машине ЦНИИБ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнерман В. Б. Роль диффузии и энергетического барьера при адсорбции поверхностно-активных веществ из раствора // Коллоидный журнал. — 1977. — Т. 39. — № 1. — С. 113—119.

2. Файнерман В. Б., Силина В.Н. Диффузионно-контролируемая кинетика адсорбции ПАВ из растворов // Коллоидный журнал. — 1977. — Т. 39. — № 4. — С. 822—824.

3. Файнерман В. Б. О критериях диффузионного и кинетического контроля процесса адсорбции ПАВ из растворов // Коллоидный журнал. — 1978. — Т. 40. — № 3. — С. 530—534.

4. Файнерман В. Б. Об одном подходе к проблеме кинетики адсорбции ПАВ из растворов // Коллоидный журнал. — 1960. — Т. 42. — № 6. — С. 1143—1151.

5. Файнерман В. Б. О динамическом поверхностном натяжении растворов поверхностно-активных веществ // Коллоидный журнал. — 1974. — Т. 36. — № 5. — С. 1112—1115.

6. Верхоланцев В. В. Физико-химия пленкообразующих систем. — Л.: Наука, 1973. — 127 с.

7. Воюцкий С. С. Коллоидная химия синтетических латексов. — М.: Гизлегпром, 1946. — 186 с.

8. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества / Свойства и применение. — Л.: Химия, 1975. — 246 с.

9. Флореа О., Смигельский О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии. — М.: Химия, 1971. — 448 с.

10. Гельперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1981. — 812 с.

11. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1968. — 388 с.
12. Нейман Р. Э. Коагуляция синтетических латексов. — Воронеж: ВГУ, 1967. — 187 с.
13. Нейман Р. Э. Адсорбционное титрование латексов. — Воронеж: ВГУ, 1972. — 176 с.
14. Кочурова Н. Н., Носков Б. А., Русанов А. И. Учет профиля скорости при определении поверхностного натяжения методом осциллирующей струи // Коллоидный журнал. — 1974. — Т. 36. — № 3. — С. 559—561.