

ISSN 0044—4618

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 88
ВЫПУСК 3
МАРТ
2015



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
«НАУКА»



КОМПОЗИЦИОННЫЙ КОАГУЛЯНТ НА ОСНОВЕ ТИТАНИЛСУЛЬФАТА И СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ

© Н. Л. Измайлова, А. В. Лоренцсон, Ю. М. Чернобережский

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров
E-mail: nadik-izmailova@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 октября 2014 г.

Исследовано коагуляционное выделение частиц из смешанной водной дисперсии микрокристаллической целлюлозы— $UTiO_2$ композиционным коагулянтом на основе титанилсульфата и сульфата алюминия. Определены оптимальные условия (концентрация коагулянта, pH) этого процесса.

Целлюлозно-бумажная промышленность является одним из лидеров по сбросам и выбросам загрязняющих веществ в окружающую среду [1]. В результате технологического процесса образуются сточные воды, представляющие собой многокомпонентную систему, состав которой изменяется в зависимости от реализуемых технологий и используемого сырья [1, 2]. При их локальной очистке часть волокна и наполнителей возвращается обратно в технологический процесс. Однако некоторая их часть безвозвратно теряется, что ведет к загрязнению окружающей среды и дополнительным затратам на приобретение сырья [2].

В настоящее время осуществляется целый комплекс мероприятий, направленных на удержание наполнителя и других компонентов, применяемых для получения бумаги. Одно из них — это использование замкнутого цикла водооборота [1, 2]. Однако в такой системе есть ряд недостатков. Так, например, при высоких концентрациях подсеточной воды создается нежелательная нагрузка на технологическое оборудование, что может привести к его неполадкам. Поэтому в бумажную массу добавляют удерживающие компоненты (коагулянты и флокулянты), которые позволяют уменьшить концентрацию взвешенных веществ в подсеточной воде [2–8].

Наиболее широкое применение в целлюлозно-бумажной промышленности в качестве коагулянта (удерживающего агента) нашел сульфат алюминия (СА) [2, 3]. При введении его в бумажную массу повышается удержание мелкодисперсных компонентов (наполнителя, мелкого волокна и др.), так как он способствует хлопьеобразованию компонентов и тем самым умень-

шению мутности подсеточной воды. Однако при его использовании образуются сильно обводненные и трудно фильтруемые осадки, что приводит к существенному ухудшению обезвоживания массы на сетке бумагоделательной машины и ухудшает процесс изготовления бумаги. Применение сульфата алюминия приводит также к загрязнению воды алюминием и к необходимости вводить дополнительные этапы очистки для снижения его остаточной концентрации.

В последние годы появились публикации об использовании при очистке воды коагулянтов на основе солей $Ti(IV)$, обладающих рядом преимуществ по сравнению с солями алюминия и другими коагулянтами [9–11]. Так, например, титанилсульфат (ТС) обладает высокой скоростью хлопьеобразования, экологической безопасностью и отсутствием вторичного загрязнения входящими в состав коагулянта компонентами [12, 13]. Поскольку введение титанилсульфата приводит к образованию крупных устойчивых флокул при осветлении сточных вод, а также образуется хорошо фильтруемый осадок, можно предположить, что он может обладать свойствами связующего для компонентов бумажной массы при производстве бумаги.

В связи с этим представляет значительный интерес использовать в качестве связующего агента (коагулянта) композиционный коагулянт, представляющий собой соль титана (титанилсульфат) и алюминия (сульфат алюминия). Применение смеси коагулянтов должно способствовать более эффективному удержанию мелкого волокна и наполнителя в бумажной массе.

Таким образом, исследование коагуляционных и гетерокоагуляционных процессов в модельной системе содержащей микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), наполнитель (диоксид титана), композиционный коагулянт на основе титанилсульфата и сульфата алюминия, а также нахождение оптимальных условий их применения может представлять значительный интерес для решения прикладных задач, связанных с совершенствованием технологии бумажного производства и охраной окружающей среды.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны микрокристаллическая целлюлоза и диоксид титана. Несмотря на то что микрокристаллическая целлюлоза не используется широко в бумажном производстве, она является удобным объектом для исследования, моделирующим применяемую в производстве целлюлозу. Ее свойства и применение подробно изложены в работах [14, 15]. Примененная в работе МКЦ представляла собой фракцию хлопковой МКЦ (П ОАО Полиэкс, г. Бийск). По данным сканирующей электронной микроскопии размер частиц находится в интервале 1–200 мкм. Основная доля частиц имеет размеры около 30 мкм. Имеются агломераты частиц МКЦ различных размеров менее 200 мкм. Использованный в работе диоксид титана — синтетический неорганический наполнитель белого цвета (ГОСТ 9808—84). По данным рентгеноструктурного анализа он представляет собой полиморфную модификацию с тетрагональной сингонией — анатаз. Размер частиц согласно данным сканирующей электронной микроскопии находится в интервале 0.05–0.35 мкм. Основная доля частиц имеет размер 0.1 мкм. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость отдельных компонентов (МКЦ, TiO_2), а также их смеси подробно исследованы в работе [16]. В качестве коагулянтов использовали $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-01-279—75) и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 3758—75).

Для приготовления суспензии МКЦ 4 г порошка МКЦ помещали в 1000 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 10 мин. Для приготовления суспензии TiO_2 навеску 0.05 г помещали в 500 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 10 мин в ультразвуковой ванне (УЗВ-1.3 марки «Сапфир») для достижения наилучшего диспергирования. Для приготовления рабочего раствора TiOSO_4 концентрацией 10^{-1} моль·л⁻¹ навеску 1.96 г $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ помещали в 100 мл 1 н. H_2SO_4 . Для приготовления рабочего раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ концентрацией

10^{-1} моль·л⁻¹ навеску 16.7 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ помещали в 250 мл дистиллированной воды. Для исследования были приготовлены растворы TiOSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ концентрацией 10^{-4} , 10^{-3} , $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.

Суспензию смеси МКЦ– TiO_2 – TiOSO_4 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ готовили методом мгновенного смешения. Для этого сливали в емкость на 100 мл содержимое четырех колб с растворами TiO_2 , МКЦ, TiOSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Для регулирования величины pH использовали 0.1 н. растворы NaOH и H_2SO_4 . Полученную систему помещали в кювету и в течение 60 мин определяли изменение ее оптической плотности D на сканирующем спектрофотометре LEKI SS2109UV при длине волны 540 нм. Значения pH систем определяли на pH-метре pH-410 с комбинированным измерительным электродом ЭСЛК-01.7.

Обсуждение результатов

Ранее было проведено исследование коагулирующего действия отдельных коагулянтов TiOSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на систему МКЦ– TiO_2 [17], показавшее, что при введении в систему МКЦ– TiO_2 коагулянтов TiOSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ рабочая область pH, в которой происходит интенсификация выделения (коагуляции) частиц МКЦ и TiO_2 , находится в области pH 2.5–6 и 4.5–9.5 соответственно. Эффективность коагуляционного выделения бинарной смеси МКЦ– TiO_2 титанилсульфатом при всех концентрациях используемых коагулянтов была выше, чем сульфатом алюминия, однако она наблюдалась в более узком интервале pH.

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран композиционный коагулянт (КК), состоящий из TiOSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Предполагалось, что в результате одновременного введения двух коагулянтов в систему область pH, в которой будет происходить гетерокоагуляционное выделение смеси МКЦ– TiO_2 , станет значительно шире за счет их совместного коагулирующего действия. С практической точки зрения эти результаты могут быть использованы в производственном процессе для составления композиций бумаги, который обычно реализуется в нейтральной и слабощелочной областях pH. Совместное использование коагулянтов может решить одну из главных задач — выполнение нормативных требований по содержанию в воде остаточного алюминия за счет повышения эффективности хлопьеобразования компонентов. Это позволит снизить нагрузку на последующие ступени очистки (флотаторы, фильтры), а также уменьшить эксплуатационные затраты предприятия.

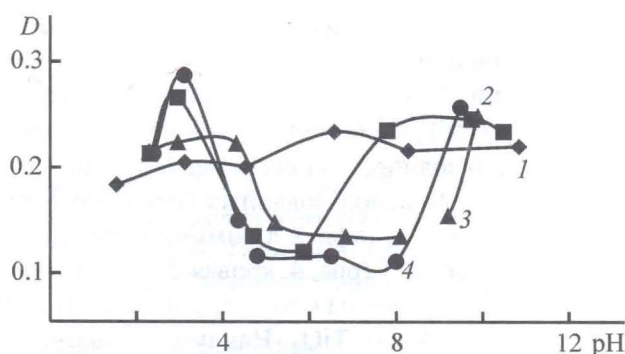


Рис. 1. Зависимость оптической плотности D композиций от pH при концентрации коагулянтов 10^{-4} моль·л $^{-1}$. 1 — МКЦ-TiO $_2$, 2 — МКЦ-TiO $_2$ -TiOSO $_4$, 3 — МКЦ-TiO $_2$ -Al $_2$ (SO $_4$) $_3$; 4 — МКЦ-TiO $_2$ -КК; то же для рис. 3, 4.

На рис. 1 приведены зависимости оптической плотности D композиций МКЦ-TiO $_2$ в отсутствие (кривая 1) и с добавкой коагулянтов (кривые 2–4) от pH, измеренные спустя 60 мин после приготовления растворов (концентрация отдельных коагулянтов и КК 10^{-4} моль·л $^{-1}$). В присутствии композиционного коагулянта при pH < 4 кривая 4 лежит выше кривой 1 (смеси МКЦ-TiO $_2$), что свидетельствует об образовании седиментационно устойчивой фазы продуктов гидролиза КК титанилсульфата (ПГТ) и сульфата алюминия (ПГСА). В данной области pH система представлена положительно заряженными частицами (TiO $_2$, ПГТ и ПГСА) и отрицательно заряженными частицами (МКЦ) (рис. 2). Так как при pH < 4 частицы МКЦ имеют невысокий отрицательный потенциал, а остальные частицы заряжены положительно [16, 18, 19], то в данной области pH протекает гетерокоагуляция. Об этом свидетельствуют высокие значения величины D . Мелкие частицы, образовавшиеся в ходе гетерокоагуляции, образуют седиментационно устойчивую фазу.

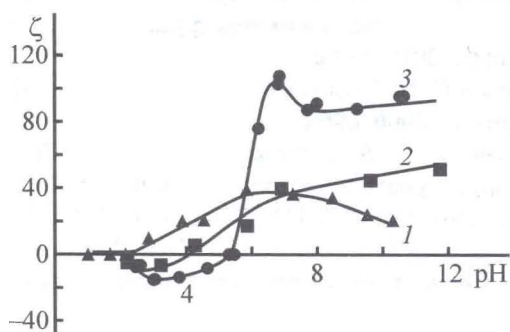


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала (мВ) от pH МКЦ (1), TiO $_2$ (2), ПГТ (TiOSO $_4$) (3).

В области pH 4–8 происходит значительное уменьшение величины D , что свидетельствует о гетерокоагуляционном выделении бинарной смеси МКЦ-TiO $_2$. Максимум потери агрегативной и седиментационной устойчивости наблюдается при pH 8 ($D = 0.11$). При введении КК рабочая область pH, в которой происходит выделение МКЦ-TiO $_2$, является более широкой по сравнению с отдельными коагулянтами. Так, рабочая область величин pH для титанилсульфата составляет 4–6.5 (рис. 2, кривая 2), для сульфата алюминия — 5–9 (кривая 3). Кроме того, введение КК увеличивает эффективность коагуляционного выделения смеси МКЦ-TiO $_2$ по сравнению с действием отдельных коагулянтов. Наблюдаемое усиление коагулирующего действия КК обусловлено одновременным прохождением нескольких гетерокоагуляционных процессов в образующейся многокомпонентной дисперсной системе, содержащей отрицательно заряженные частицы МКЦ, TiO $_2$, продукты гидролиза TiOSO $_4$ и положительно заряженные продукты гидролиза Al $_2$ (SO $_4$) $_3$.

При pH > 9 величина D возрастает, система становится вновь агрегативно и седиментационно устойчивой. Увеличение оптической плотности системы связано с тем, что в данной области pH все частицы, присутствующие в системе, заряжены отрицательно (рис. 2) [16, 18, 19].

При увеличении концентрации композиционного коагулянта до 10^{-3} моль·л $^{-1}$ (рис. 3) наблюдаемая ранее тенденция сохраняется, однако эффекты агрегации частиц выражены более ярко. В сильнокислой (pH < 3) и щелочной (pH > 9.5) области pH кривая 4 лежит выше кривой 1, характеризующей смесь МКЦ-TiO $_2$ в отсутствие коагулянтов ($D = 0.6$ и $D = 0.29$ соответственно). Это свидетельствует об образовании седиментационно устойчивой фазы продуктов гидролиза КК. Устойчивость системы объясняется отсутствием процессов гетерокоагуляции как в кислой (pH < 3), когда все частицы заряжены положительно, так и в щелочной области (pH > 9.5), когда все частицы заряжены отрицательно.

В области pH 3–9 значение D лежит значительно ниже кривой 1 (рис. 3), что свидетельствует о коагуляционном выделении бинарной смеси МКЦ-TiO $_2$. Максимум потери агрегативной и седиментационной устойчивости системы при введении КК ($D = 0.085$) наблюдается в области pH 3.5–9 (рис. 3, кривая 4). Увеличение концентрации композиционного коагулянта с 10^{-4} до 10^{-3} моль·л $^{-1}$ приводит к расширению рабочей области pH коагулянта (pH 3.0–9.5). Однако

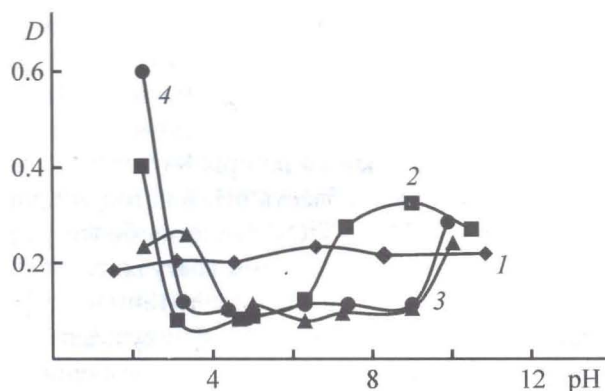


Рис. 3. Зависимость оптической плотности D композиций от pH при концентрации коагулянтов 10^{-3} моль·л $^{-1}$.

в данном случае коагуляционное выделение бинарной смеси МКЦ–TiO $_2$ КК несколько ниже, чем при применении коагулянтов ТС и СА (кривые 2, 3) в отдельности. Это связано с тем, что в области pH 2.7–4.5 и pH 6–9.5 эффективность коагуляционного действия КК снижается за счет положительно заряженных ПГСА и отрицательно заряженных ПГТ соответственно. Так, в области pH < 4.5 ПГСА (рис. 3, кривая 3) и pH > 6 ПГТ (кривая 2) оказывают стабилизирующее действие на бинарную смесь МКЦ–TiO $_2$, об этом свидетельствует увеличение D в этих областях pH.

При pH > 9 величина D возрастает, система становится вновь агрегативно и седиментационно устойчивой. Увеличение оптической плотности системы во времени связано с тем, что в данной области pH все частицы, присутствующие в системе, заряжены отрицательно (рис. 2) [16, 18, 19], гетерокоагуляция частиц компонентов не происходит.

На рис. 4 представлена зависимость оптической плотности исследуемых систем от pH при концентра-

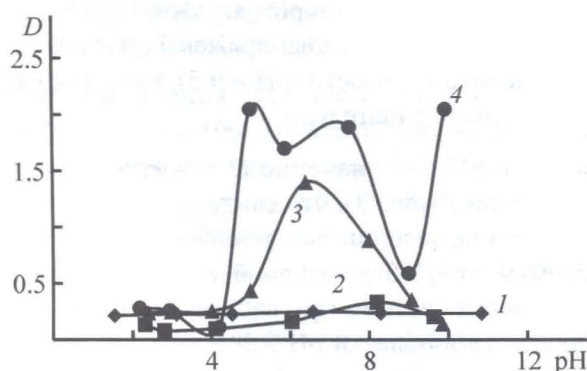


Рис. 4. Зависимость оптической плотности D композиций от pH при концентрации коагулянтов $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$.

ции композиционного коагулянта $3 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$. Из рис. 4 видно, что в интервале pH 5–8 при данной концентрации КК (кривая 4) наблюдаются высокие значения D ($D > 1$), свидетельствующие о выделении значительного количества неседиментирующих продуктов гидролиза использованных солей, как и при введении одного сульфата алюминия (кривая 3). В данном случае ПГТ (рис. 4, кривая 2) не оказывают значительного влияния на коагуляционное выделение бинарной смеси МКЦ–TiO $_2$. Наилучшей эффективностью КК обладает при pH 4. Это объясняется тем, что в данной области pH частицы МКЦ заряжены отрицательно, частицы TiO $_2$ не имеют заряда, тогда как частицы ПГТ и ПГСА заряжены положительно (рис. 2) [16, 18, 19], что в значительной мере способствует интенсивной гетерокоагуляции частиц компонентов.

Выводы

Показано, что композиционный коагулянт на основе титанилсульфата и сульфата алюминия является более эффективным коагулянтом для смешанной водной дисперсной системы микрокристаллическая целлюлоза–диоксид титана, чем отдельные коагулянты.

Оптимальными условиями применения композиционного коагулянта является его концентрация 10^{-4} моль·л $^{-1}$, интервал pH 4–8.

Полученные результаты могут быть использованы при производстве бумаги для уменьшения провала мелких волокон целлюлозы и наполнителя TiO $_2$ через сетку бумагоделательной машины и улучшения качества подсеточной воды.

Список литературы

- [1] Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. 3. Автоматизация, стандартизация, экономика и охрана окружающей среды в ЦБП. Ч. 2. Охрана окружающей среды и охрана труда в ЦБП. СПб: Политехника, 2010. 487 с.
- [2] Иванов С. Н. Технология бумаги. Изд. 3-е. М.: Лесн. пром-сть, 2006. 696 с.
- [3] Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Технология бумаги и картона: Учеб. пособие / Под ред. А. С. Смолина. СПб: ГОУ ВПО СПбГТУРП, 2010. 98 с.
- [4] Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М.: Наука, 2005. 576 с.
- [5] Шутько А. П., Сороченко В. Ф., Козиковский Я. Б. и др. Очистка воды основными хлоридами алюминия. Киев: Техника, 1984. 137 с.

- [6] Гандурина Л. В., Пислегина О. А. // Вода: технология и экология. М., 2007. № 2. С. 39–42.
- [7] Мамченко А. В., Дешко И. И., Пустовин В. М., Якимова Т. И. // Химия и технология воды. 2006. Т. 28. № 4. С. 324–355.
- [8] Мамченко А. В., Герасименко Н. Г., Дешко И. И. и др. // Химия и технология воды. 2006. Т. 28. № 6. С. 582–592.
- [9] Мамченко А. В., Герасименко Н. Г., Дешко И. И., Пахарь Т. А. // Химия и технология воды. 2010. Т. 32. № 3. С. 309–323.
- [10] Мамченко А. В. // Химия и технология воды. 2011. Т. 33. № 5. С. 530–542.
- [11] Стремиллова Н. Н. // XVI Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. Тез. докл. Т. 3. М., 1988. С. 244.
- [12] Стремиллова Н. Н. // Тез. докл. III Междунар. конгр. «Вода: Экология и технология». М., 1998. С. 311.
- [13] Стремиллова Н. Н. // Тез. докл. Первой Междунар. науч. конф. «Экологическая адаптация на постсоветском пространстве». СПб, 1999. С. 214–215.
- [14] Мосур П. М., Чернобережский Ю. М., Лоренцсон А. В. // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. № 4. С. 504–507.
- [15] чернобережский Ю. М., Батуренко Д. Ю., Лоренцсон А. В. и др. // коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 3. С. 424–428.
- [16] Измайлова Н. Л., Лоренцсон А. В., Чернобережский Ю. М. // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. № 9. С. 52–55.
- [17] Измайлова Н. Л., Лоренцсон А. В., Чернобережский Ю. М. // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2013. № 2. С. 46–49.
- [18] Измайлова Н. Л., Лоренцсон А. В., Чернобережский Ю. М. // Тез. VI Всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с междунар. участием «Менделеев-2012» СПб: Изд-во Соло, 2012. С. 205–207.
- [19] Измайлова Н. Л. // Тез. конф. XVII МЭСК-2012 «Экология России и споредельных территорий». Т. 1. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2012. С. 109–110.