

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

Санкт-Петербургский технологический университет растительных полимеров, Россия,
Санкт-Петербург
E-mail: nadik-izmailova@mail.ru

Коагуляционные взаимодействия частиц микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и TiO_2 в водных растворах $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$

Методом спектрофотометрии исследована агрегативная и седиментационная устойчивости смеси «МКЦ- TiO_2 » в водных растворах $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ в широком интервале рН. Показано, что введение в систему «МКЦ- TiO_2 » коагулянта $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ значительно снижает устойчивость исследуемой системы.

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза, диоксид титана, титанил сульфат, коагуляция, спектрофотометрия, седиментационная и агрегативная устойчивость.

Введение

Бумага представляет собой сложный композиционный материал, который, помимо целлюлозы, включает различные наполнители и проклеивающие вещества [1].

Технологический процесс изготовления бумаги включает в себя несколько стадий: получение исходных волокнистых полуфабрикатов, изготовление бумажной массы, отлив бумаги на бумагоделательной машине (БДМ) и отделка бумаги. В результате технологического процесса образуются сточные воды, которые представляют собой многокомпонентную систему, качественный и количественный состав которой варьируется в зависимости от реализуемых технологий и используемого сырья [2].

В мокрой части БДМ бумажная масса непрерывным потоком поступает на сетку. Сетка напоминает продолжительный фильтр, на котором удерживаются твердые частицы, содержащиеся в массе. Вода и неударяемые частицы проходят через сетку и образуют регистровую воду. Эта вода образует основной поток сточных вод ЦБП – волоконсодержащий поток, который состоит из частиц наполнителя и волокон целлюлозы [3]. Сточные воды бумажных производств обычно подвергаются локальной очистке, и часть волокна и наполнителей возвращается обратно в технологический процесс [1,2]. Однако, значительная их масса безвозвратно теряется, что ведет к дополнительным затратам на приобретение сырья. Поэтому удержание играет значительную роль при производстве бумаги и является важной природоохранной задачей.

В последнее время в качестве наполнителя широко применяется диоксид титана (TiO_2), который обладает исключительно высокой белизной (до 97-98 %) и малыми размерами частиц (в среднем 0,3-0,5 мкм). Даже при малом его содержании (2-3 % к массе волокон) он придает бумаге высокую степень непрозрачности. Введение наполнителя может осуществляться как непосредственно в виде TiO_2 , так и в виде соединений титана [1,4,5]. В связи с этим для практики представляет большой интерес исследование процесса изготовления бумаги, где в качестве связующего компонента бумажной массы будет применен коагулянт, представляющий собой соль титана (например, титанилсульфат).

Коагулянты на основе солей титана – относительно новый тип реагентов. Для их использования в процессах водоочистки и водоподготовки имеется ряд положительных предпосылок в сравнении с традиционным сульфатом алюминия [6-8], который образует сильно обводненные и трудно фильтруемые осадки, а также в ходе его использования происходит вторичное загрязнение воды алюминием. Титанилсульфат частично устраняет перечисленные недостатки [9]. Помимо этого титанилсульфат имеет высокий заряд гидролизующегося иона, большую сорбционную емкость продуктов гидролиза и, как следствие, эффективную коагулирующую активность [6-8,10,11].

В связи с вышесказанным, целью работы является исследование взаимодействий частиц целлюлозы, наполнителя TiO_2 и коагулянта в многокомпонентной системе и определение оптимальных условий этих взаимодействий.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны микрокристаллическая целлюлоза, диоксид титана и двухводный титанилсульфат. Несмотря на то, что микрокристаллическая целлюлоза широко не используется в бумажном производстве, она является удобным объектом для исследования, моделирующим применяемую в производстве целлюлозу. Ее свойства и применение подробно изложены в [12-14]. Используемая в работе микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) представляла собой фракцию хлопковой МКЦ (МКЦ – П ОАО "Полиэкс", г. Бийск) с размерами частиц 1-200 мкм. Диоксид титана пигментный – синтетический неорганический пигмент белого цвета, анатазной формы, с размерами частиц 0,3—0,5 мкм (ГОСТ 9808-84). Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость отдельных компонентов (МКЦ, TiO_2), а также их смеси подробно исследованы в [15]. Титанил сернокислый ($\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) соответствует ТУ 6-09-01-279-75.

Исследование влияния pH и $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на взаимодействие частиц в водных дисперсиях МКЦ, TiO_2 и их смеси проводилось методом спектрофотометрии. Данный метод позволяет оценить изменения агрегативной и седиментационной устойчивости системы под воздействием тех или иных факторов [9]. Измеряли изменение оптической плотности дисперсий во времени на сканирующем спектрофотометре LEKI SS2109UV при длине волны 540 нм.

Для приготовления суспензии МКЦ навеску полидисперсного порошка 4 г помещали в 1000 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 10 минут. Для приготовления суспензии TiO_2 , навеску 0,05 г помещали в 500 мл дистиллированной воды, и выдерживали в течение 10 минут в ультразвуковой ванне (УЗВ – 1,3 марки «Сапфир») для достижения наилучшего диспергирования. Для приготовления рабочего раствора $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 10^{-1}M навеску 1,96 г $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 100 мл 1н H_2SO_4 .

Суспензию смеси TiO_2 , МКЦ и $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ готовили методом мгновенного смешения [16]. Для этого сливали в емкость на 100 мл четыре колбы с растворами - TiO_2 , МКЦ, $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (определенной концентрации, для регулирования значения pH системы). Полученную систему помещали в кювету и определяли изменение оптической плотности во времени в течение 60 минут. Значения pH систем определяли на pH-метре «pH-410» с комбинированным измерительным электродом ЭСЛК- 01.7.

Результаты и их обсуждение

Согласно ранее проведенным исследованиям [15] смесь TiO_2 и МКЦ обладает наибольшей агрегативной и седиментационной устойчивостью при pH=9,0, по мере подкисления системы наблюдается потеря устойчивости и ее минимум находится в кислой области при pH=1,3. Введение $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смесь «МКЦ- TiO_2 » существенно изменяет картину зависимостей оптической плотности от времени ($D=f(t)$).

На рисунке 1 представлена зависимость разницы оптических плотностей от времени $D1-D2=f(t)$, где $D1$ – оптическая плотность смеси «МКЦ- TiO_2 » с коагулянтом - $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $D2$ – оптическая плотность исходной бинарной системы «МКЦ- TiO_2 ».

Из рисунка 1 видно, что при pH=2,3 (кривая 1) разница оптических плотностей в начале имеет отрицательное значение, а спустя 100 с становится положительной, достигая значения $D1-D2=0,03$ и далее не меняется во времени, что свидетельствует об образовании седиментационно устойчивой фазы, состоящей из мелких частиц продуктов гидролиза титанилсульфата (ПГТ). При этом выделения бинарной смеси не происходит.

С увеличением pH (кривая 2) этот эффект становится более явным, значение разницы оптических плотностей достигает $D1-D2=0,062$. При дальнейшем увеличении pH=4,5 (кривая 3) разница оптических плотностей также имеет отрицательное значение и стремится к нулю при $t < 1700\text{c}$, но не становится положительным. Начиная с $t=1700\text{c}$ наблюдается резкое снижение величины $D1-D2 = -0,065$. Это свидетельствует о коагуляции и выделении бинарной смеси. При pH=5 и pH=6,0 (кривая 4,5) процесс агрегации частиц протекает еще более интенсивно. Образуются более крупные агрегаты, о чем свидетельствует более быстрое осаждение, начиная с $t=1400\text{c}$ и $t=1100\text{c}$ соответственно. Причем максимум потери агрегативной устойчивости ($D1-D2 = -0,115$) наблюдается при pH=6,0, близкому к $\text{pH}_{\text{ит}} \text{ ПГТ}$ [17]. В щелочной области pH>6,0 (кривые 6-8) разница $D1-D2$ имеет положительное значение и не меняется во времени, система агрегативно и седиментационно устойчива.

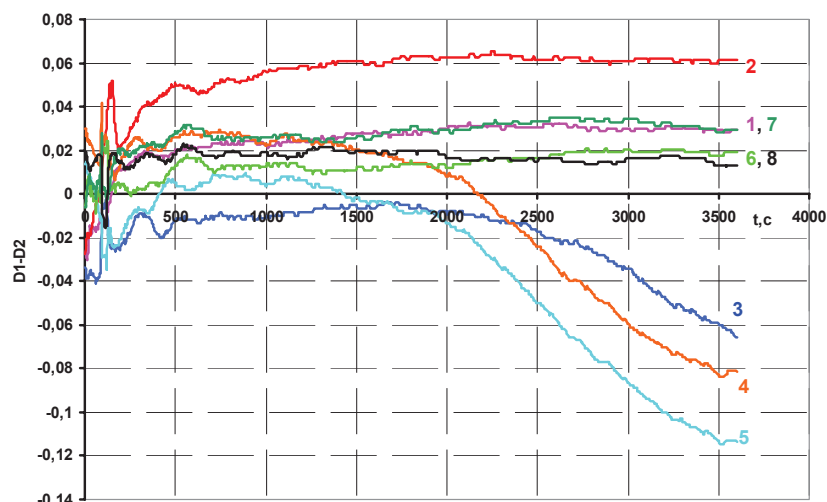


Рисунок 1 – Зависимости разности оптических плотностей водной дисперсии МКЦ-TiO₂ с коагулянтом TiOSO₄·2H₂O (D1) и без (D2) от времени при различных значениях pH: 1 - 2,3; 2 - 3,0; 3 - 4,5; 4 - 5,0; 5 - 6,0; 6 - 8,0; 7 - 9,0; 8 - 10,0.

Отсутствие взаимодействия частиц в кислой области (pH<4,0) связано с тем, что частицы ПГТ и TiO₂ положительно заряжены, а частицы МКЦ не имеют заряда. В нейтральной области 6,0>pH>4,5 происходит коагуляция, выделение бинарной смеси «МКЦ-TiO₂» частицами ПГТ, так как частицы МКЦ и TiO₂ заряжены отрицательно, а ПГТ имеют слабый положительный заряд. В щелочной области отсутствует взаимодействие ПГТ со смесью «МКЦ-TiO₂», система вновь становится агрегативно устойчивой, что связано с отрицательным зарядом всех частиц [15,17].

Таким образом, проведенные исследования показали, что после введения в систему «МКЦ-TiO₂» коагулянта TiOSO₄·2H₂O рабочая область pH, в которой происходит взаимодействие частиц МКЦ и TiO₂, значительно расширяется и эффективность процесса увеличивается.

Заключение

При введении в смесь МКЦ и TiO₂ титанилсульфата взаимодействие компонентов усиливается и приводит к увеличению их удержания в бумажной массе. Вследствие этого улучшение качества подсеточной воды способствует ее возврату в технологический процесс.

Литература

- 1 Иванов С.Н. Технология бумаги. – М.: Лесн. пром., 1970. – 697 с.
- 2 Гусакова М.А., Боголицин К.Г. и др. Эколого-аналитические аспекты формирования и оценки состава сточных вод предприятий ЦБП // Журн. Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – №7. – С. 52-55
- 3 Дягилева А.Б., Лоренцсон А.В., Чернобережский Ю.М. Промышленная экология. Часть 2: учеб. пособие. – СПб.: ГТУРП, 2001. – 240с.
- 4 Романов Г.А., Семенов В.П. Механическая очистка сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий. – М.: Лесн. пром. 1985. – 112 с.
- 5 Сарана Н.В., Товстошкурова и др. Микрокристаллическая целлюлоза, плакированная двуокисью титана, как наполнитель для бумаги // Журн. Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – №1. – С. 50-55
- 6 Мамченко А.В., Герасименко Н.Г., Дешко И.И., Пахарь Т.А. Исследование эффективности коагулянтов на основе титана при очистке воды // Химия и технология воды. – 2010. – Т.32, №3. – С. 309-323
- 7 Годнева М.М., Мотов Д.А. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторсульфаты из водных сред. – М.: Наука, 2006. – 302 с.
- 8 Горощенко Я.Г. Химия титана. – Киев: Наук. Думка, 1970. – 415 с.
- 9 Минеев Д.Ю. Закономерности коагуляции водных дисперсий сульфатного лигнина солями титана, алюминия и композициями на их основе// Дисс. на соис. уч. ст. к.х.н. СПб, 2005.
- 10 Пат. 2179954 Россия, МПК⁷ С 02 F 1/52/ Н.Н. Стремиллова, С.В. Стремиллов. – Опубл. 27.02.02, Бюл. №6
- 11 Стремиллова Н.Н.// Тез докл. IV Междунар. Конгресса «Экватек 2000» – М., 2000. – С. 311

- 12 Мосур П.М., Чернобережский Ю.М., Лоренцсон А.В. Электроповерхностные свойства дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах хлорида, нитрата и сульфата алюминия // Коллоид. журн. – 2008. – Т. 70, № 4. – С. 504 - 507
- 13 Бутуренко Д.Ю. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах электролитов // Дисс. на соис. уч. ст. к.х.н. СПб: 2004.
- 14 Казакова Е.Г., Демин В.А. Новый способ получения микрокристаллической целлюлозы // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 3. – С. 502-505
- 15 Измайлова Н.Л., Лоренцсон А.В., Чернобережский Ю.М. Исследование влияния pH на взаимодействие частиц в водных дисперсиях микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), TiO_2 и их смеси. // Журн. Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – №9. – С. 52-55
- 16 Быкова Н.И. Исследование зависимости коагулирующей способности свинца и алюминия от их состояния в растворе // Дисс. на соис. уч. ст. к.х.н. СПб: 1983.
- 17 Измайлова Н.Л., Лоренцсон А.В., Чернобережский Ю.М. Исследование гидролиза разбавленных водных растворов $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ и $TiCl_4$ и электроповерхностных свойств образующихся продуктов // Тезисы VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев -2012» СПб: Издательство Соло, 2012. – С. 205 – 207

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

$TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ сулы ерітінділеріндегі микрокристалдық целлюлозаның (МКЦ) және TiO_2 бөлшектерінің коагуляциялық өзара әрекеттесулері

pH-мәнінің кең интервалында спектрофотометрлік әдісімен $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ сулы ерітінділеріндегі МКЦ- TiO_2 қоспаның агрегативтік және седиментациялық тұрақтылығы зерттелген. МКЦ- TiO_2 жүйеге коагулянт $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ енгізуі зерттелетін жүйенің тұрақтылығын едәуір төмендетеді.

Кілттік сөздер: микрокристалдық целлюлоза, титанның диоксиді, титанның сульфаты, коагуляция, спектрофотометрия, седиментациялық және агрегаттық тұрақтылық.

N. L. Izmailova, A. V. Loretsson, and Yu. M. Chernoberezhskiy

Koagulation interaction of microcrystalline cellulose (MCC) and TiO_2 particles in aqueous solutions of $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$

The aggregative and sediment stability of "MCC- TiO_2 " mixture in aqueous solutions of $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ in a wide pH range was investigated with spectrophotometry. It is shown that $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ coagulant adding to MCC- TiO_2 system reduces considerably stability of the system studied.

Keywords: microcrystalline cellulose, titanium dioxide, titanyl sulfate, coagulation, spectrophotometry, sediment and aggregative stability.

УДК 628.3

У.К. Ахмедов, Р.Р. Собиржанов

Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: goldenboy810@mail.ru

Коллоидно-химические технологии удаления азота и фосфора из сточных вод

Настоящая работа направлена на комплексную оценку, развитие и совершенствование технологии удаления азота и фосфора из сточных вод, в том числе и из вторичных загрязнений, поступающих с возвратными стоками от узлов обработки осадков.

Ключевые слова: азот, фосфор, сточная вода, биогенные элементы, денитрификация, дефосфатирование, эвтрофикация, редоксметр, реагент, отстойник.

Введение

В системе защиты окружающей среды от загрязнений очистка сточных вод является одной из основополагающих задач. В настоящее время в данной области наметились новые тенденции и подходы, образующие понятие «техника и технологии XXI века», направленные на решение проблем, существование которых ранее не принималось во внимание. В соответствии с современными