

УДК 676.017

Е.И. Васильева, А.С. Смолин, О.А. Удовенко, Р.О. Шабиев

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

Васильева Екатерина Игоревна родилась в 1988 г., магистр Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров.
E-mail: katerina.i.vasilyeva@gmail.com



Смолин Александр Семенович окончил в 1962 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии бумаги и картона С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 130 научных трудов в области изучения процессов бумажно-картонного производства, химии бумаги, использования вторичного волокна.
E-mail: smolin@gturp.spb.ru



Удовенко Ольга Андреевна родилась в 1990 г., бакалавр Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, продолжает обучение в магистратуре.
E-mail: Olgaud0420@gmail.com



Шабиев Руслан Олегович родился в 1985 г., окончил в 2007 г. Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, аспирант и ассистент кафедры технологии бумаги и картона СПбГТУ РП. Имеет 4 печатные работы в области исследования электрокинетических свойств и испытания бумаги и картона.
E-mail: ncjob@ya.ru



ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ КАТИОННОЙ ПОТРЕБНОСТИ В ВОЛОКНИСТЫХ ГИДРОСУСПЕНЗИЯХ

Рассмотрено влияние физико-химических параметров на результаты определения показателя катионной потребности волокнистых полуфабрикатов. Проанализирована его зависимость от точки отбора и композиции бумажной массы. Разработана упрощенная методика для определения показателя катионной потребности. Показана принципиальная возможность замены импортного титранта на отечественный аналог.

Ключевые слова: катионная потребность, коллоидное титрование, полиэлектролиты.

Показатель катионной потребности (*КП*) является мерой содержания интерферирующих веществ в волокнистом полуфабрикате и в потоке бумажной массы [5]. Его величина и характер изменения во многом определяют эффективность дозировки химических реагентов. Термин «катионная потреб-

ность» появился в технологии бумаги относительно недавно, после повсеместного снижения расхода сульфата алюминия и перехода на максимально замкнутый цикл водопользования. Результатом таких действий стало повышение содержания в потоке растворенных высокомолекулярных ионногенных отрицательно заряженных компонентов. Накопление этих нежелательных веществ связано с диффузией и переходом в раствор производных галактуроновых и глюкуроновых кислот, а в макулатурном потоке и в потоке брака, в том числе, – с присутствием окисленного крахмала, гуминовых кислот и т.д. [7]. Показано [10], что повышенная концентрация этих компонентов негативно сказывается на протекании основных технологических процессов и приводит к ухудшению удержания и обезвоживания бумажной массы, повышению содержания взвешенных веществ в подсеточной воде, увеличению колебаний влажности бумажного полотна и т.д.

Показатель катионной потребности выражается в единицах концентрации (иногда в миллиметрах) и показывает количество стандартного катионного полиэлектролита (ПЭ), израсходованного при титровании фильтрата для достижения точки эквивалентности. Обычно записывают: мкмоль/л или мкмоль/кг. Чем выше плотность заряда или концентрация стандартного титранта, тем меньше его потребуется для нейтрализации пробы. Титрантами являются различные ПЭ, а основным катионным реагентом считается полидиаллидиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ – $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)\text{CH}-\text{CH}_2-]_n\text{Cl}^-$) с узким молекулярно-массовым распределением и средней относительной молекулярной массой, его применяют в паре с анионным ПЭ – полиэтиленсульфонатом натрия (ПЭСН). Метод анализа показателя *КП* с точки зрения фундаментальной науки относится к так называемому «коллоидному титрованию». Коллоидное титрование – это метод, при котором происходят кооперативные межмолекулярные реакции между макромолекулами ПЭ, приводящие к образованию полиэлектролитного комплекса. Данную методику используют в химии высокомолекулярных соединений для оценки плотности заряда или концентрации ионногенных групп в ПЭ. Детектирование точки эквивалентности осуществляют следующими способами: индикаторным (по изменению окраски индикатора), турбодиметрическим (по изменению мутности), потенциометрическим (по изменению рН), кондуктометрическим (по изменению проводимости) или электрокинетическим (по достижению изоэлектрического состояния, например на приборах типа SCD (streaming current detector) [9]). В качестве индикаторов наибольшее применение нашли ортотолуидиновой голубой (ОТГ), флуоресцентный толуидиновый, эозин желтый и т.д. В некоторых случаях используют модифицированные хромофорными группами ПЭ.

Несмотря на то, что уже сделаны определенные шаги в сторону стандартизации методики анализа показателя *КП* [8], тем не менее, полноценные исследования влияния различных факторов и условий проведения испытания на результаты титрования пока отсутствуют [4, 6, 7]. При разработке методики определения *КП* индикаторным способом использовали данные [1].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали волокнистые полуфабрикаты предположительно с высоким показателем *КП* – сульфитную хвойную небеленую целлюлозу (ЦСФИ), беленую химико-термомеханическую массу (БХТММ) и следующие полиэлектролиты: катионный ПЭ (ПДАДМАХ – стандартный катионный титрант для проведения коллоидного титрования, ММ ~ 107 тыс., производство ВТГ (ФРГ)); анионный ПЭ (ПЭСН – стандартный анионный титрант для проведения коллоидного титрования, ММ ~ 19,7 тыс., производство ВТГ (ФРГ)); водорастворимый катионный ПЭ (ВПК-402 – промышленный продукт на основе ПДАДМАХ, ММ ~ 100...300 тыс., ТУ 2227-184-00203312-98, производство ОАО «Каустик» (Россия), используется для водоочистки).

Приготовление растворов полиэлектролитов

Поскольку растворы ПДАДМАХ и ПЭСН являются стандартными титрантами, то их титр-растворы (0,001 н) готовили согласно прилагаемым инструкциям, растворы ВПК-402 – последовательным разбавлением. Полученные растворы титровали 0,001 н ПЭСН для определения концентрации. Каждый раз после титрования катионных реагентов проводили титрование холодной пробы.

Подготовка фильтрата

Навеску полуфабриката (20 г а.с.в.) разрывали на маленькие кусочки и помещали в стакан, заливали 1000 см³ дистиллированной воды и выдерживали при комнатной температуре не менее 1 сут, но не более недели. Полученную массу концентрацией 20 г/л дезинтегрировали в течение 3 мин (зависимость *КП* от концентрации массы приводилась ранее в [3]), затем декантировали несколькими способами.

Перед началом коллоидного титрования определяли условия титрования и выбирали подходящие ПЭ. Содержание электролита изменяли добавлением NaCl в диапазоне 0,1; 0,01 и 0,001 н, что соответствует изменению проводимости в диапазоне 0,1255; 1,1660 и 10,5100 мСм/см. Для изменения рН добавляли 0,1 н HCl или NaOH в трех диапазонах – кислом (5,2...5,4), нейтральном (6,9...7,2) и щелочном (10,4...10,5); температуру варьировали от низкой (3...4 °С), комнатной (20...23 °С) до высокой (40...45 °С). Для получения необходимой температуры фильтрат разделяли на три части. Одну часть помещали в холодильник на 2 ч для достижения температуры 3...4 °С, избегая образования льда, другую ставили на плитку и нагревали до температуры 60...65 °С до момента интенсивного испарения фильтрата, третью оставляли при комнатной температуре. Таким же образом охлаждали и кипятили дистиллированную воду для холодной пробы. Проводимость и рН фильтратов определяли стандартными методами, температуру – по термодатчику. Показатели физико-химических свойств контролировали с помощью иономера Мультитест ИПЛ-111.

Методика индикаторного титрования

Из полученных фильтратов отбирали 10 см³ и вносили в колбу вместимостью 25 см³, куда добавляли 1...10 см³ катионного ПЭ и 3-4 капли 0,1 % ОТГ (раствор окрашивается в голубой цвет). После этого объем в колбе доводили до метки дистиллированной водой, содержимое колбы встряхивали несколько раз и переносили в стакан с магнитной мешалкой. Титрование выполняли с помощью механического дозатора ЛЕНПИПЕТ, для ускорения процесса выбирали шаг титрования 50 мкл. Для определения показателя катионной потребности (*KП*, мкмоль/кг) использовали следующую формулу:

$$KП = [(X-P)N]/(Vn),$$

где *X* – расход ПЭСН на титрование холостой пробы, см³;
P – расход ПЭСН на титрование фильтрата массы, см³;
N – концентрация ПЭСН, *N* = 0,001 н;
V – объем пробы, взятой на анализ, *V* = 10 мл;
n – навеска абс. сухой целлюлозы, г.

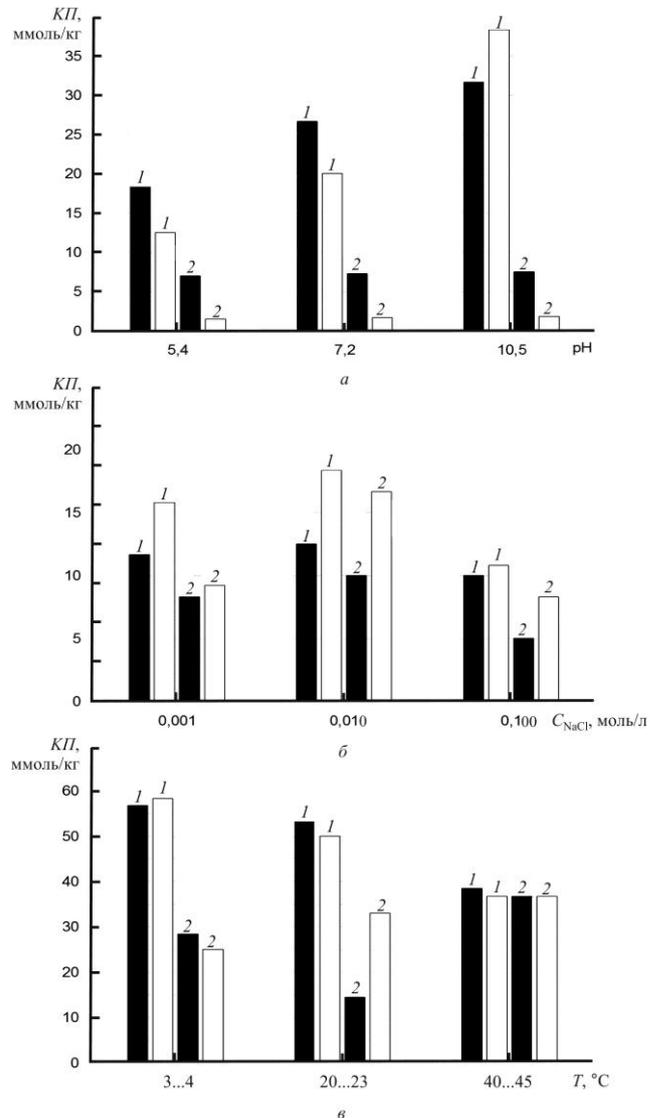
Результаты и их обсуждение

1. Влияние рН на результаты определения показателя *KП* (см. рисунок *а*).

Показатель *KП* сульфитной небеленой целлюлозы во всех опытах оказался выше, чем у беленой химико-термомеханической (древесной) массы. Численное значение *KП* для древесной массы не зависит от изменения рН при использовании обоих титрантов (ПДАДМАХ и ВПК-402), а *KП* сульфитной целлюлозы возрастает с увеличением рН. Такую зависимость для сульфитной целлюлозы можно объяснить увеличением степени диссоциации кислотных групп анионных загрязнений, а различное поведение при титровании фильтратов целлюлозы и древесной массы – разной природой этих загрязнений. Отличия результатов при использовании ПДАДМАХ и ВПК-402 можно объяснить молекулярно-массовым распределением макромолекул обоих титрантов.

2. Влияние концентрации электролита на результаты определения показателя *KП* (см. рисунок *б*).

При незначительном повышении концентрации одновалентной соли наблюдается некоторое увеличение показателя *KП* при использовании как ПДАДМАХ, так и ВПК-402, хотя в дальнейшем происходит его снижение. Такую зависимость можно объяснить уменьшением степени диссоциации кислотных групп, что вызвано экранированием зарядов полиионов и изменением конформации их макромолекул (вытянутая форма – клубок) по мере изменения проводимости. Данная тенденция не зависит от типа волокнистого полуфабриката или катионного реагента. Такое предположение подтверждается измерением вязкости растворов ПЭ при разной проводимости. Из теории коллоидного титрования известно [10], что изменение рН или концентрации электролита не должно влиять на результаты титрования сильных ПЭ.



Влияние pH фильтрата (а), концентрации NaCl (б) и температуры фильтрата (в) на показатель *KП* ($C = 20$ г/л): 1 – ЦСФИ; 2 – БХТММ; ■ – ПДАДМАХ; □ – ВПК-402

3. Влияние температуры фильтрата на результаты определения показателя *KП* (см. рисунок в).

В зависимости от типа массы температура фильтрата оказывает сложное влияние на результаты титрования. С ее повышением наблюдается снижение показателя *KП* сульфитной целлюлозы и повышение *KП* древесной

**Значение показателя катионной потребности
в зависимости от точки отбора и композиции бумажной массы**

Точка отбора	Композиция по волокну	КП, мкмоль/л
Машинный бассейн	Целлюлоза (100 %)	100
Сборник регистровой воды	«	160
Машинный бассейн	МС5Б (80 %) +ХТММ (20 %)	500
Сборник регистровой воды	«	540
Машинный бассейн	МС5Б (100 %) (использование солей алюминия)	540
Напорный ящик	«	360
Сборник регистровой воды	«	320
Сборник регистровой воды	Обесцвеченная макулатура разных марок (100 %)	330
Сборник регистровой воды	Целлюлоза (100 %) (преимущественно хлопковая)	50

массы, хотя при низких температурах КП сульфитной целлюлозы оказывается намного выше. Такие зависимости можно объяснить изменением подвижности кинетических сегментов макромолекул, скорости образования полиэлектролитного и окрашенного комплексов, а также деструкцией производных галактуроновых кислот, нестойких даже к незначительному повышению температуры [2], и увеличением суммарного содержания поликислот. Подобное наблюдается на бумажных фабриках в связи с сезонными колебаниями температуры производственной воды. С этими колебаниями может быть связан повышенный расход химических вспомогательных веществ.

Как показывают полученные экспериментальные данные, уровень катионной потребности в потоке бумажной массы с предприятий, использующих разные композиции (см. таблицу), зависит не только от типа полуфабриката (композиции), но и точки отбора. Если не используются соли алюминия, то наивысший уровень КП отмечен у регистровой воды, что связано с многократным накоплением анионных загрязнений в коротком цикле водооборота.

Полученные в таблице результаты показывают, что при сравнении показателя КП волокнистых гидросуспензий следует указывать тип титранта, точку отбора массы, физико-химические параметры фильтрата и применяемые химические вспомогательные вещества. Результаты исследования могут быть использованы бумажными фабриками и поставщиками химикатов при определении оптимальной дозировки химических вспомогательных веществ.

Выводы

1. Разработана упрощенная методика определения катионной потребности обратным индикаторным коллоидным титрованием.
2. Показано, что присутствует сложное влияние физико-химических параметров фильтрата на результаты определения показателя катионной потребности.

3. Установлено, что показатель катионной потребности бумажного потока зависит не только от композиции по волокну, но и точки отбора массы и применяемых химических вспомогательных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Л.В. Опыт определения катионной потребности бумажной массы и оборотной воды в условиях ОАО ПЗБФ // Междунар. науч.-практ. конф. «Водопользование в технологии, экологии, энергетике и экономике предприятия». СПб., 2009. С. 84–85.
2. Пранович А.В. Пектины древесины // Докл. СПб отд-ния РХО им. Д.И. Менделеева. апр. 2011.
3. Смолин А.С., Шабиев Р.О. Комплексные исследования электроповерхностных свойств в гидросуспензиях растительных волокон // Лесн. журн. 2011. № 6. С. 124–133. (Изв. высш. учеб. заведений).
4. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Яркола П. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 177–184.
5. Соколов В.В., Селемнева Д.В., Шишканов Н.В. Интерферирующие вещества – «анионный мусор» – «катионная потребность» в ЦБП // 17-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии «Материалы и нанотехнологии». Казань, 2003. С. 395–399.
6. Determination of zeta potential and cationic demand in ECF and TCF bleached pulp from eucalyptus and flax. Influence of measuring conditions / E.M. Cadena [et al.] // Cellulose. 2009. 16. P. 491–500.
7. Gullichsen J., Paulapuro H. Papermaking science and technology. Book 4. Papermaking chemistry / L. Neimo (book ed.). Jyväskylä : Fapet, 1999. (1-й электрон. опт. диск).
8. Phipps J. S. Some mechanistic insights for using the streaming current detector to measure wet-end charge // TAPPI J. 1999. 82 (2). P. 157–165.
9. SCAN-W 12:04. Process Waters. Cationic Demand. Polyelectrolyte titration with a screaming current detector. Stockholm, 2004. 4 p.
10. Schneider R., Schessni H., Hilbert H. Zusammenspiel zwischen Trübung und Ladung in Theorie und Praxis / G. Grenz u. J. Weigl (Hrsg.) // PTS Grenzflächenchemie Symposium. München, 2001. S. 12.1–12.16
11. Tanaka H., Sakamoto Y. Polyelectrolyte titration using fluorescent indicator. I. Direct titration of anionic and cationic polyelectrolytes with 10^{-4} N standard solutions // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. 1993. 31. P. 2687–2691.

Поступила 12.08.11

E.I. Vasilyeva, A.S. Smolin, O.A. Udovenko, R.O. Shabiev

Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers

Characteristic of Cationic Demand Estimation in Fibrous Hydro Suspensions

The article illustrates the effect of some physical and chemical parameters on the results of cationic demand estimation in fibrous hydrosuspensions. Analysis of the cation demand value is provided depending on the sampling point and the stock composition. The simplified technique for determination of cationic demand is developed by the authors. The replacement of imported titrant by the native analogous material is shown. These results will improve the accuracy of the parameters control of a wet end of the paper machine.

Key words: cationic demand, colloid titration, polyelectrolytes.