



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК. 667.622.271:553.612(088.)8

*А.А. Комиссаренков, Л.Л. Пармонова, Г.Ф. Пругло*

С.-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

Комиссаренков Алексей Алексеевич родился в 1945 г., окончил в 1968 г. Ленинградский технологический институт, кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, декан химико-технологического факультета СПбГТУРП. Имеет более 150 печатных работ в области синтеза и использования сорбентов, технологии производства целлюлозы, бумаги и картона.  
Тел.: (812)786-52-69



Пармонова Людмила Леонидовна родилась в 1949 г., окончила в 1971 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии бумаги и картона СПбГТУРП. Имеет более 100 печатных работ в области технологии целлюлозно-бумажного производства.  
Тел.: (812)786-86-26



Пругло Галина Федоровна родилась в 1945 г., окончила в 1968 г. Тбилисский государственный университет, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии СПбГТУРП. Имеет около 100 печатных работ в области экоаналитической химии и очистки сточных вод и газовых выбросов, синтеза и использования сорбентов.  
E-mail: gpruglo@mail.ru



## СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ЦИНК-КАОЛИНИТА В КОМПОЗИЦИИ БУМАЖНОЙ МАССЫ

Установлено, что полученные Zn- и ZnS-формы каолинита, а также эти же образцы, модифицированные канифольным клеем, в качестве наполнителя обеспечивают бумаге более высокие зольность и физико-механические характеристики, чем обычный каолин.

*Ключевые слова:* каолинит, модифицирование, наполнители бумаги, белизна бумаги.

Каолинит в ряду природных силикатных соединений как наполнитель и сорбент с жесткоструктурной ячейкой занимает особое место [3, 5]. Чаще всего его используют как наполнитель, реже – в качестве сорбента, так как его сорбционные свойства, обусловленные дисперсным составом и кристаллическостью первичных кристаллов, невысоки. Сорбционная емкость минерала составляет от 0,01 (для совершенного глуховецкого каолинита с удельной поверхностью  $S_{уд} = 10 \text{ м}^2/\text{г}$ ) до 0,25 ммоль/г (для глуховского каолинита с несовершенной кристаллической структурой и  $S_{уд} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Кондиционирование каолина для использования в качестве наполнителя осуществляют различными физическими и химическими методами в целях выделения нежелательных примесей из его состава или перевода окрашенных форм железа в восстановленную форму [3].

В данной работе изучена возможность кондиционирования каолинита несовершенной кристаллической структуры ( $S_{уд} = 10 \text{ м}^2/\text{г}$ ) марки КН-78, используемого в качестве наполнителя, методом сорбционного модифицирования ионами цинка для увеличения белизны каолина и бумаги, содержащей наполнитель.

Модифицирование каолинита ионами цинка проводили при значениях pH, изменяющихся от 2 до 10. В качестве комплексообразователя ионов цинка в щелочной среде использовали аммиачно-буферные растворы. Концентрация ионов цинка составляла 0,0025 и 0,0570 М. Сорбционное модифицирование каолинита проводили в статических условиях при гидромодуле 10 в течение суток.

По аналогии с [1] Zn-каолинит получали также методом сорбции из растворов 1,2,3-пропантриола (глицерина) при концентрации безводного  $\text{ZnCl}_2$ , составляющей 0,56 М, и температуре 170 °С в течение 1 ч.

Для получения ZnS-форм каолинита образцы Zn-каолинита обрабатывали 0,012 М раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  при гидромодуле 5 в течение 1 ч. Ионы металлов и сульфидную серу в растворах определяли объемным методом [2].

Образцы бумаги изготавливали на листоотливном аппарате типа Рапид-Кетен и изучали ее свойства [6].

При взаимодействии ионов цинка с каолинитом образуется соответствующая Zn-форма каолинита, содержание ионов металла в которой не превышает величин сорбции, максимально достигнутых для этого минерала. Накопление ионов цинка в фазе каолинита увеличивается с ростом концентрации цинка в растворе электролита (рис. 1).

Зависимость величины сорбции ионов цинка каолинитом от pH раствора имеет максимум 0,040 ммоль/г каолинита при pH 6, что связано, с одной стороны, с увеличением степени диссоциации слабокислотных функциональных групп алюмосиликата по мере повышения щелочности раствора, с другой – с увеличением доли закомплексованности ионов цинка при повышении содержания аммиака, что уменьшает концентрацию свободных ионов цинка и, соответственно, величину его сорбции.

Дополнительно в растворе над твердой фазой каолинита накапливаются ионы жесткости и их концентрация в зависимости от значений pH раствора изменяется симбатно изменению концентрации ионов цинка в этом же

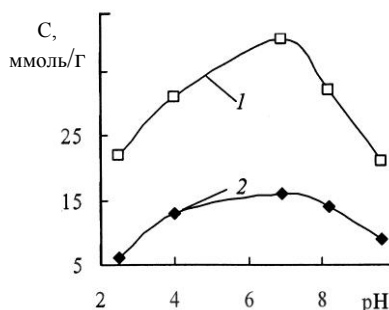


Рис. 1. Изменение сорбции С ионов цинка каолинитом от pH растворов при концентрации ионов цинка 0,0057 (1) и 0,0025 М (2)

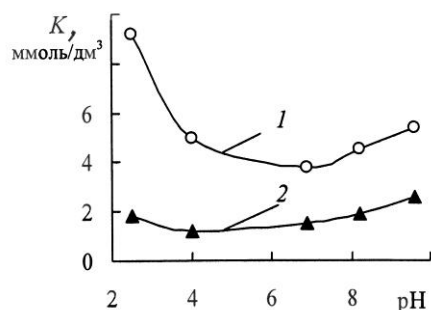


Рис. 2. Изменение концентрации  $K$  ионов цинка (1) и ионов жесткости (2) в растворах над фазой каолинита в зависимости от pH

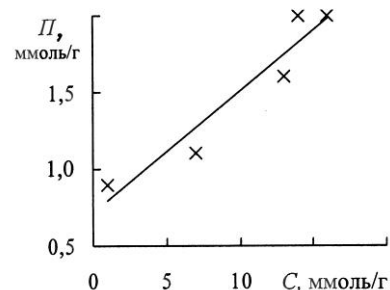


Рис. 3. Изменение поглощения  $\Pi$  сульфид-ионов от содержания  $C$  ионов цинка в составе каолинита

растворе (рис. 2). Указанная зависимость может отражать сорбцию ионов жесткости, выделяющихся из состава каолинита, т.е. возможное частичное переосаждение солей. Кроме того, наличием этой закономерности можно объяснить и конкурирующую сорбцию ионов цинка в присутствии ионов жесткости и их взаимное влияние на суммарную реакцию образования Zn-каолинита.

Обработка полученных образцов Zn-каолинита раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  приводит к сульфидированию продукта с образованием ZnS-формы наполнителя (рис. 3). Сульфидирование протекает нестехиометрично, вероятно, из-за влияния ионов жесткости. Абсолютная величина сорбции составляет лишь  $n(10^{-3} \dots 10^{-4})$  ммоль/г каолинита (рис. 3), в связи с чем белизна полученных образцов Zn- и ZnS-каолинита слабо зависит от содержания ионов цинка и сульфид ионов в составе соответствующих форм наполнителя.

При этом наблюдается слабая тенденция изменения белизны полученных модифицированных наполнителей в зависимости от условий их получения (рис. 4), что указывает на протекание вторичных реакций растворения каолинита при увеличении pH.

Сорбционное модифицирование каолина ионами металлов с переводом наполнителя в соответствующую форму связано с поглощением свободных, не вошедших в состав комплекса ионов металлов.

Для увеличения содержания ионов цинка в образцах каолинита и ускорения процесса модифицирования сорбцию проводили из неводных растворов 1,2,3-пропантриола. Были получены образцы, содержащие  $0,3 \dots 0,7$  ммоль  $\text{Zn}^{2+}$ /г, с белизной  $79,3 \dots 80,4$  %, что на  $4,0 \dots 5,0$  % выше белизны исходного каолина.

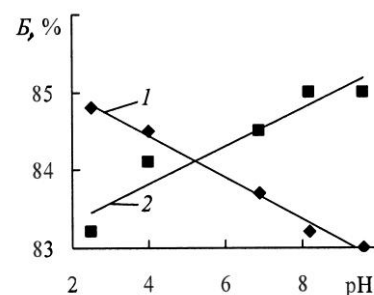


Рис. 4. Изменение белизны  $B$  Zn- (1) и ZnS-каолинита (2) в зависимости от pH

Таблица 1

**Влияние модификатора в фазе каолина (расход 20 %) в композиции бумажной массы на качество бумаги**

Содержание модификатора в фазе каолина		Масса 1 м <sup>2</sup> , г	Разрывная длина, м	Сопротивление			Проклейка, мм	Белизна	Зольность
Zn <sup>2+</sup> , ммоль/г	канифольный клей, %			раздиранию, сН	излому, число двойных перегибов	продавливанию, кПа			
–	–	59,7	3160	27	4	100	0,25	60	3
0,30	–	60,1	3100	28	8	104	0,25	63	6
0,33	–	62,1	3110	29	7	111	0,25	63	6
0,50	–	61,9	3280	29	7	114	0,25	62	5
0,70	–	60,2	3180	28	7	100	0,25	64	5
0,11	0,2	60,9	3520	28	8	115	0,50	65	8
0,11	0,4	62,9	3550	29	8	118	0,50	65	11
0,11	1,8	62,9	3640	28	9	120	0,50	66	12
0,11	3,6	61,7	3730	28	11	129	0,50	65	9
0,11	7,2	62,9	3630	29	11	139	0,50	65	9

Поведение Zn-каолинита в композиции бумажной массы изучали на образце Zn-каолинита, содержащего 0,11 ммоль/г ионов цинка в фазе каолинита. Белизна Zn-каолинита составляла 79,0 %.

На основе Zn-каолинита были получены образцы ZnS-каолинита, содержащие различное количество сульфидной серы в составе твердой фазы в виде нестехиометрических поверхностных сульфидов цинка. При данных соотношениях сульфида и ионов цинка в составе каолинита белизна образцов не изменилась, но увеличилась их агрегативная устойчивость за счет изменения поверхностных свойств наполнителя.

В табл. 1 представлены данные физико-механических характеристик образцов бумаги, полученной при использовании Zn-каолинита с различным содержанием ионов металла в твердой фазе и расходе наполнителя, равном 20 % от абс. сухого волокна, а также Zn-каолинита, предварительного обработанного канифольным клеем, с концентрацией 15 г/дм<sup>3</sup> при таком же расходе наполнителя.

Приведенные данные показывают, что Zn-каолинит достаточно хорошо совмещается с волокнистым материалом, вероятно, из-за изменения поверхностного потенциала наполнителя. При зольности бумаги почти в 2 раза выше, чем для обычного каолина, практически все показатели качества бумаги становятся выше или как минимум не снижаются. Предварительная обработка Zn-каолинита канифольным клеем приводит к вторичному модифицированию поверхности наполнителя, за счет чего увеличивается удержание

Таблица 2

**Влияние модификатора в фазе Zn-каолина ( $[Zn^{2+}] = 0,11$  ммоль/г)  
в композиции бумажной массы на качество бумаги**

Содержание модификатора в фазе Zn-каолина		Масса 1 м <sup>2</sup> , г	Разрывная длина, м	Сопротивление			Проклейка, мм	Белизна	Зольность
S <sup>2-</sup> , ммоль/г	канифольный клей, %			раздиранию, сН	излому, число двойных перегибов	продавливанию, кПа			
1,5	–	62,7	3150	39	12	120	0,25	62	9
4,8	–	62,5	2730	36	7	101	0,25	63	13
7,0	–	62,9	2860	36	11	110	0,25	62	10
9,0	–	62,7	2840	32	6	103	0,25	62	12
18,0	–	62,5	2730	32	7	101	0,25	60	11
8,0	0,2	62,9	2940	43	11	117	0,50	63	13
8,0	0,4	60,5	2990	44	12	118	0,50	63	12
8,0	1,8	62,5	2910	44	10	117	0,50	63	12
8,0	3,6	61,9	3000	44	11	114	0,50	63	14
8,0	7,2	61,3	3220	44	11	142	0,50	64	13

наполнителя. При этом прочностные показатели на 10...15 % возрастают по сравнению с обычным каолином, что указывает на возможное образование связей между целлюлозным волокном и наполнителем, модифицированным канифольным клеем.

Применение в композиции бумажной массы сульфидированных образцов Zn-каолинита и его модифицированной канифольным клеем формы (табл. 2) не улучшает показателей качества бумаги в сравнении с ранее полученными данными (см. табл. 1). Экранирование положительно заряженной поверхности Zn-каолинита сульфидной серой ослабляет взаимодействие между компонентами бумажной массы, в том числе между целлюлозой и канифольным клеем. Это подтверждается наблюдаемой тенденцией увеличения прочностных показателей бумаги с уменьшением соотношения  $S^{2-} / Zn^{2+}$  в составе каолинита.

#### *Выводы*

1. Рассмотрены реакции взаимодействия каолинита с ионами цинка в водных и неводных растворах с образованием Zn-формы каолинита с различным содержанием ионов металла в твердой фазе, изменяющимся от значений, соответствующих поверхностной концентрации функциональных групп, до 0,7 ммоль / г каолинита.

2. Показано, что накопление ионов цинка в твердой фазе каолинита за счет сорбционных процессов приводит к увеличению его белизны и проявлению новых свойств как наполнителя. Дополнительная обработка Zn-каолинита сульфид-ионами переводит его в ZnS-форму, обладающую высокой белизной и гидрофобными свойствами.

3. Установлена принципиальная возможность применения Zn- и ZnS-каолинита в композиции бумажной массы в качестве наполнителя, обладающего большей удерживаемостью в бумаге при высоких физико-механических характеристиках. Предварительное модифицирование полученных форм каолинита канифольным клеем приводит к дополнительному повышению удержания наполнителя в бумажной массе, стабилизации оптических свойств и физико-механических характеристик бумаги.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 1724661 СССР. Способ получения алюминий-каолинита [Текст] / Комиссаренков А.А. – Заявл. 1990; опубл. 1992, Бюл. № 13.
2. Лайтинен, Г.А. Химический анализ [Текст] / Г.А. Лайтинен. – М.: Химия, 1966. – 656 с.
3. Лапин, В.В. Каолин и оптические свойства бумаги [Текст] / В.В. Лапин, Д.А. Данилова. – М.: Лесн. пром-сть, 1978. – 156 с.
4. Овчаренко, Ф.Д. Адсорбция на дисперсных минералах [Текст] / Ф.Д. Овчаренко, Ю.И. Тарасевич // Колл. журн. – 1973. – № 5. – С. 867–869.
5. Тарасевич, Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды [Текст] / Ю.И. Тарасевич. – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.
6. Фляте, Д.М. Свойства бумаги [Текст] / Д.М. Фляте. – М.: Лесн. пром-сть, 1986. – 528 с.

Поступила 01.12.08

*A.A. Komissarenkov, L.L. Paramonova, G.F. Pruglo*  
Saint-Petersburg State Technological University of Plant Polymers

#### **Synthesis and Application of Zink-kaolinite in Pulp Composition**

It is established that the obtainedka olinite Zn- and ZnS-forms as well as the same samples modified by the rosin size provide paper as filler with higher ash content and physico-mechanical characteristics than normal kaolinite.

Keywords: kaolinite, modification, paper fillers, paper brightness.

---