

УДК 676. 1. 022. 1: 688. 743. 54

**А.В. Вураско, А.Я. Агеев**

Вураско Алеся Валерьевна родилась в 1965 г., окончила в 1988 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры химии древесины и технологии ЦБП Уральского государственного лесотехнического университета. Имеет более 70 печатных трудов в области каталитического окисления органических соединений и каталитической варки древесины.



Агеев Аркадий Яковлевич родился в 1936 г., окончил в 1966 г. Уральский государственный лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой химии древесины и технологии целлюлозно-бумажных производств Уральского государственного лесотехнического университета. Имеет 260 печатных работы в области реологии волокнистых суспензий.



### **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ЩЕЛОК – ПАВ – АНТРАХИНОН**

Установлено, что использование ПАВ повышает устойчивость дисперсий антрахинона.

*Ключевые слова:* дисперсия, антрахинон, натронная варка, реология, поверхностно-активные вещества, седиментация.

Поверхность частиц антрахинона (АХ) гидрофобна и плохо смачивается водой и щелочным раствором [9, 11], поэтому в процессе приготовления дисперсии АХ возникают технологические сложности (слипание частиц, пылеобразование, забивание трубопроводов). Для получения устойчивой дисперсной системы необходимо учитывать размер частиц, способ получения, наличие примесей. Применение АХ в качестве катализатора делигнификации не требует высокой чистоты этого продукта, поэтому интерес представляют технические образцы АХ, которые не подвергаются дополнительной очистке (перекристаллизация, возгонка и т.д.).

В настоящее время на ОАО «Краситель» (г. Рубежный) АХ производят газозоофазным окислением антрацена кислородом воздуха, на Кемеровском анилинокрасочном заводе – путем конденсации фталевого ангидрида и бензола. Кроме того, в Восточном углехимическом институте – ВУХИН (г. Екатеринбург) получают АХ путем жидкофазного озонлиза фенантреновой фракции на полупромышленной озонаторной установке. Основные показатели промышленных образцов АХ представлены в таблице.

Цель работы – подбор условий для создания устойчивых к расслоению дисперсных систем путем оценки их реологических характеристик.

## Основные показатели промышленных образцов АХ

Образец АХ	Размер частиц $r \cdot 10^{-5}$ , м	Массовая доля АХ, %	Температура плавления, °С	Наличие железа, %
ОАО «Краситель», ТУ 6-36-1095–89				
АХ 2-го сорта	1...50	98,5	283,5	Следы
Отходы АХ	1...100	85,3	280,0	< 1*
Кемеровский анилиноокрасочный завод, ТУ 6-36-1095–89				
Технический АХ	1...10	97,6	284,8	0,08
«	1...20	97,4	284,8	0,10
«	1...10	98,4	285,0	0,10
ВУХИН				
Опытный образец АХ	1...30	98,9	286,0	–

\* Наличие неорганики.

На сегодняшний день существуют разные способы создания устойчивых дисперсий. Их можно разделить на два основных: создание дисперсии с помощью подбора плотностей дисперсионной среды и диспергируемого вещества; создание дисперсии применением поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Например, в работе [10] используется 50 %-ая суспензия АХ. Раствор с удельным весом, равным удельному весу АХ, получается при смешивании определенных количеств АХ и раствора NaOH (50 %). В работе [7] АХ предварительно распределяют в смеси, состоящей соответственно из 10 ... 50 % (по объему) белого щелока и 90 ... 50 % черного щелока, после чего подготовленный раствор подают в варочный котел. Для повышения эффективности действия [2] частицы АХ с определенным гранулометрическим составом (размер  $(4 \dots 6) \cdot 10^{-5}$  м – 12 ... 20 %;  $(6 \dots 10) \cdot 10^{-5}$  м – 30 ... 38 %;  $(10 \dots 20) \times 10^{-5}$  м – остальное) в количестве 17 ... 51 % распределяют в объеме черного щелока, составляющем 49 ... 83 % от общего объема дисперсии. В предлагаемых способах требуется дополнительное разбавление, а также постоянное перемешивание или рециркуляция дисперсии АХ.

Авторы работы [5] для улучшения варки применяют дисперсии, содержащие 5 ... 70 % органических циклических соединений с кето- и(или) гидроксигруппами (размер частиц  $1 \cdot 10^{-6} \dots 5 \cdot 10^{-3}$  м), жидкие диспергаторы плотностью 1,2 ... 1,6 г/мл и загустители. Для приготовления вспомогательного средства щелочной варки [6] используют водную суспензию из органических циклических соединений с размерами частиц  $(1,5 \dots 4,0) \times 10^{-5}$  м, которую затем обезвоживают до 10 ... 20 %. Полученную суспензию окисляют воздухом, фильтруют, нейтрализуют, обезвоживают. Вспомогательное средство хорошо диспергируется в воде и щелоке без ПАВ, имеет хорошую текучесть, и не спекается при хранении. В Японии также запатентован способ получения водного высококонцентрированного раствора аген-

та для варки целлюлозы [4], содержащего менее 25 % высокорастворимой соли щелочных металлов (Na, K, Li) и 1,4-дигидроантрахинона с добавлением одного или нескольких видов ПАВ. На 100 частей антрахинонсодержащих продуктов добавляют 0,05 ... 5 частей ПАВ. Данный агент облегчает ввод АХ, повышает выход и увеличивает скорость варки.

Применение таких способов требует сложного аппаратного оформления, дорогостоящих химикатов и является достаточно трудоемким.

Авторами [8] предложена сыпучая, свободно текущая, равномерно диспергируемая в водных средах смесь АХ и ПАВ, получаемая путем смешивания друг с другом сыпучего АХ и жидкого неионизируемого ПАВ в количестве менее 5 % (по весу). Использовали промышленный АХ, на 90 % состоящий из частиц размером  $(1 \dots 200) \cdot 10^{-5}$ , в качестве жидкого ПАВ – замещенные полигликолевые эфиры алкилированных фенолов, нафтолов, двухядерных ароматических гидроксисоединений. Полученные смеси применяли после диспергирования в воде или непосредственно наносили на щепу, подаваемую ленточным транспортером в варочный котел. В данном случае трудно предотвратить попадание некоторого количества порошка в воздух, что может вызвать аллергическую реакцию у обслуживающего персонала и привести к взрыву.

Таким образом, модификация поверхности частиц АХ с помощью ПАВ является более перспективным способом получения однородной дисперсии АХ в воде, белом и черном щелоках, что облегчает использование АХ в качестве катализатора делигнификации древесины.

Для создания модельной дисперсной системы использовали опытный образец АХ, не содержащий примесей неорганического характера, с размером частиц  $(1 \dots 30) \cdot 10^{-5}$  м (в последствии размолот до размера частиц  $(2 \dots 7) \times 10^{-6}$  м). Размер частиц определяли кондуктометрическим методом [1]. В качестве ПАВ взято неионогенное вещество на основе сложных эфиров олигомеров оксида этилена, дисперсионная среда – вода и раствор едкого натра концентрацией 14 %. Расход ПАВ составлял 0,125 ... 0,500 % (по массе) от АХ.

В целях изучения скорости осаждения АХ с размером частиц  $(2 \dots 7) \cdot 10^{-6}$  м в щелочном растворе проведен седиментационный анализ. Характер седиментационной кривой *I* (рис. 1) свидетельствует о том, что осаждение частиц происходит в виде крупных агрегатов, образующихся в результате взаимодействия частиц АХ друг с другом. Изучение реологических свойств таких дисперсных систем практически невозможно из-за значительных скачков касательных напряжений. В дисперсной системе щелок–АХ–ПАВ наблюдается равномерное распределение частиц по всему объему дисперсионной среды, т. е. возникает определенная устойчивость системы к разделению фаз.

Исследование реологических свойств дисперсии проводили с использованием ротационного вискозиметра «RHEOTEST–2» и самопишущего потенциометра КСП-4.

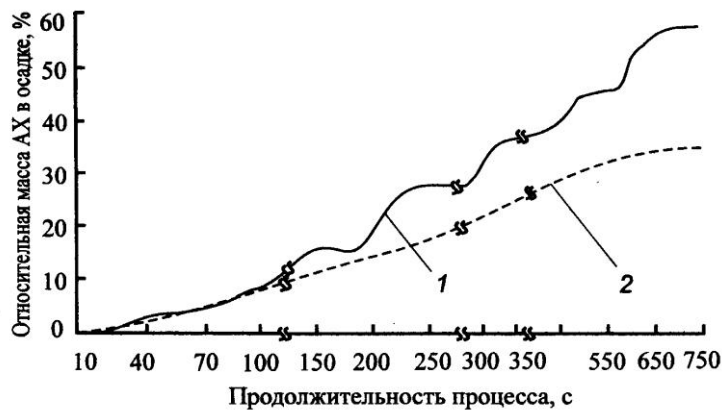


Рис. 1. Седиментационные кривые дисперсных систем (размер частиц –  $(2...7) \cdot 10^{-6}$ ; концентрация АХ – 10 %; расход ПАВ – 0,250 мас. %): 1 – АХ – шелок; 2 – АХ – ПАВ – шелок

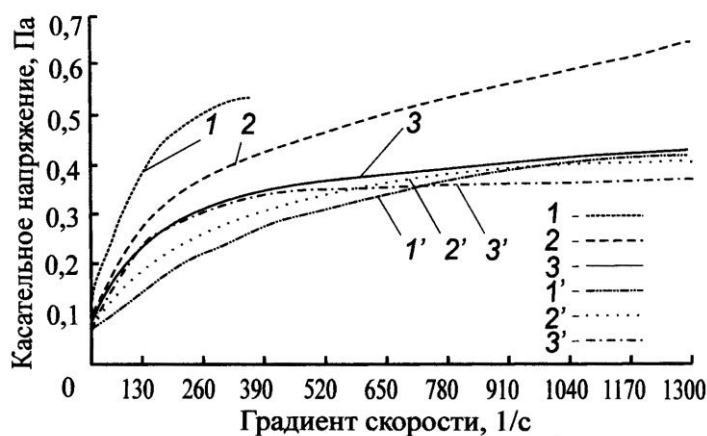


Рис. 2. Зависимость касательного напряжения от градиента скорости при разном размере частиц АХ и расходе ПАВ в водной среде (концентрация АХ – 10 %): 1 – 3 – размер частиц  $(1...30) \cdot 10^{-5}$  м; 1' – 3' –  $(2...7) \cdot 10^{-6}$  м; 1, 1' – расход ПАВ – 0,125 мас. %; 2, 2' – 0,250 мас. %; 3, 3' – 0,500 мас. %

Характер полученных кривых (рис. 2) соответствует течению неньютоновской нелинейной вязкопластичной жидкости [3].

В ходе исследования изучено влияние на реологические свойства дисперсных систем следующих факторов: размер частиц, расход ПАВ, дисперсионная среда, концентрация АХ.

Как свидетельствует рис. 2, при уменьшении размера частиц появляется возможность снизить касательные напряжения в зазоре коаксиальных цилиндров при одном и том же градиенте скорости.

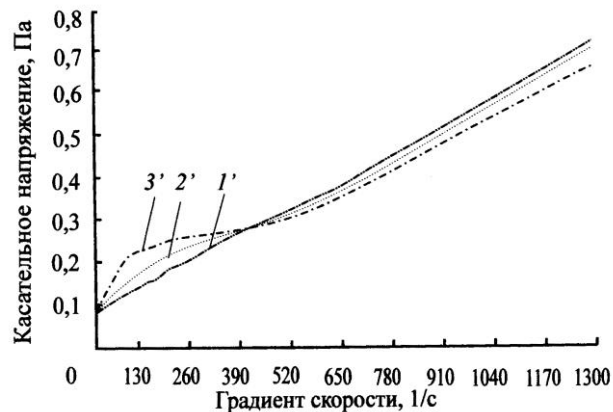


Рис. 3. Зависимость касательного напряжения от градиента скорости при разном расходе ПАВ в растворе едкого натра (концентрация NaOH – 14 %; размер частиц АХ –  $(2...7) \cdot 10^{-6}$  м; концентрация АХ – 10 %) (см. обознач. на рис. 2)

Рассматривая зависимость касательного напряжения от расхода ПАВ при размере частиц АХ  $(1 \dots 30) \cdot 10^{-5}$  м (рис. 2, реограммы 1–3), можно отметить, что при увеличении расхода ПАВ касательные напряжения снижаются при неизменном градиенте скорости. При расходе ПАВ менее 0,125 и более 0,500 % наблюдается сильное пенообразование и коагуляция. Аналогичное явление отмечено для дисперсной системы с меньшим размером частиц  $(2 \dots 7) \cdot 10^{-6}$  м (реограммы 1'–3'). Наблюдается постепенное снижение вязкости с выходом на линейную зависимость касательного напряжения от градиента скорости. Чем выше расход ПАВ, тем меньше усилий необходимо приложить для достижения линейной зависимости.

При изменении дисперсионной среды изменяются и реологические свойства дисперсных систем, о чем свидетельствуют реограммы 1'–3' (рис. 3). Использование раствора едкого натра (концентрация 14 %) в качестве дисперсионной среды позволяет повысить устойчивость дисперсной системы к разделению фаз и дает возможность снизить расход ПАВ. Вероятно, это связано с изменением рН среды и увеличением вязкости самой дисперсионной среды. Из приведенных на рис. 3 графиков следует, что реологическую кривую можно разделить на две половины. Первая половина при малых показателях градиента скорости соответствует нелинейно-вязкопластичным жидкостям (3"), вторая – линейным вязкопластичным жидкостям.

Анализ реологических кривых, приведенных на рис. 4, свидетельствует, что для исследуемых дисперсных систем также важна концентрация АХ. Чем выше концентрация субстрата, тем выше значения касательных напряжений при одном и том же градиенте скорости.

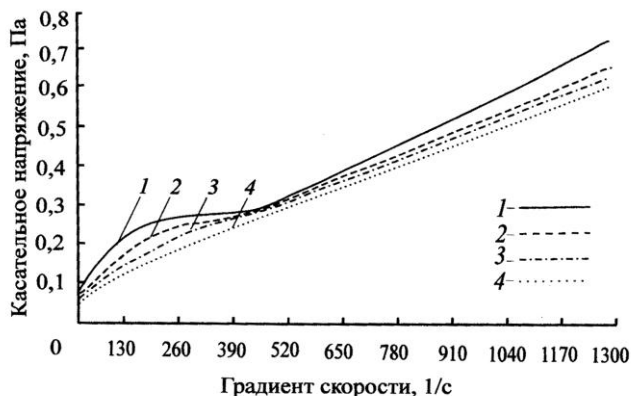


Рис. 4. Зависимость касательного напряжения от градиента скорости при разной концентрации АХ в растворе едкого натра (концентрация NaOH – 14 %; размер частиц АХ –  $(2...7) \cdot 10^{-6}$  м; расход ПАВ – 0,250 мас. %):  
1 – 10,00 %; 2 – 5,00; 3 – 2,50; 4 – 1,25 %

На основании полученных реологических характеристик дисперсных систем можно сделать вывод о целесообразности использования ПАВ для создания агрегативно-устойчивых дисперсных систем с АХ для более эффективного его использования на предприятиях ЦБП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 999421 СССР. Устройство для подсчета частиц [Текст] / Дрикер Б.Н., Костромитин А.Л., Ремпель С.И (СССР). – Оpubл. 1982, Бюл. № 29.
2. А. с. 1327943 СССР, МКИ В 01F 3/12. Суспензия для варки целлюлозы [Текст] / Сафонов Ю.К., Горохов В.В., Личутина Т.Ф. // (СССР). – Заявл. 19.11.85; опубл. 1987, Бюл. № 29.
3. *Бабурин, С.В.* Реологические основы процессов ЦБП [Текст] / С.В. Бабурин, А.И. Киприянов. – М.: Лесн. пром-сть, 1983. – 192 с.
4. Заявка 61-97492 Япония. Водный высококонцентрированный раствор агента для варки целлюлозы [Текст] / Ааике Кадзуми, Накаяма Мицуко // Кавасаки касэй когё к.к. – № 59-219275; заявл. 18.10.84; опубл. 15.05.86.
5. Пат. 2816473 ФРГ. Dispersion zur Verwendung bei der Zellstoffgewinnung [Text] / Schnegg P., Blank H.U., Klag G. – Anm. 15.04.78; off 25.10.79.
6. Пат. 57-177080 Япония. Способ приготовления вспомогательного средства для варочного раствора [Текст] / Сакаи Кадзуаки, Сато Дзэбен, Тиба Кадзухино, Таки Тосио // Кавасаки касэй когё к.к. – Заявл. 24.04.81; опубл. 30.10.82.
7. Пат. 4574032 США. Process for delignification of lignocellulosic material in the presence of anthraquinone in solution with white and black liquors [Text] / Ringley M. – Anm. 18.03.82; off. 04.03.86.
8. Пат. DE 3905311 ФРГ. Anthraquinone. Tensid Gemische, ihre Herstellung und Verwendung [Text] / H. Blank. – Anm. 21.02.89; off 23.08.90.

9. *Ростов, Б.М.* О физико-механических свойствах антрахинона [Текст] / Б.М. Ростов, Ю.К. Сафонов, Н.Е. Свирепов. – Деп. ВНИИ целлюлоз. бум. пром-сти ВНПО ЦБП. – Л., 1985. – С. 144–152.

10. *Borchers.* Technische und wissenschaftliche Entwicklung des Einsatzes von Anthrachinon beim Sulfat – und beim Natron-zellstoffverfahren [Text] / Borchers // Zellst. Und Papier. – 1980. – 29, N 2. – S. 85–86.

11. *Storgard-Envall, C.* Dissolving reactions of anthraquinone at high temperature [Text] / C. Storgard-Envall, D.R. Dimmel // J. Wood Chim. and Technol. – 1986. – Vol. 6, N 3. – P. 367–388.

Уральский государственный  
лесотехнический университет

Поступила 1.06.04

*A.V. Vurasko, A.Ya Ageev*

**Rheological Characteristics of Dispersion System Alkali-Surface  
Active Agent-Anthraquinone**

It has been established that use of surface active agent increases the stability of anthraquinone dispersions.

---