

ELEKTROKINETYCZNA CHARAKTERYSTYKA WŁÓKNISTYCH MAS PAPIERNICZYCH

Lucyna Lasoń

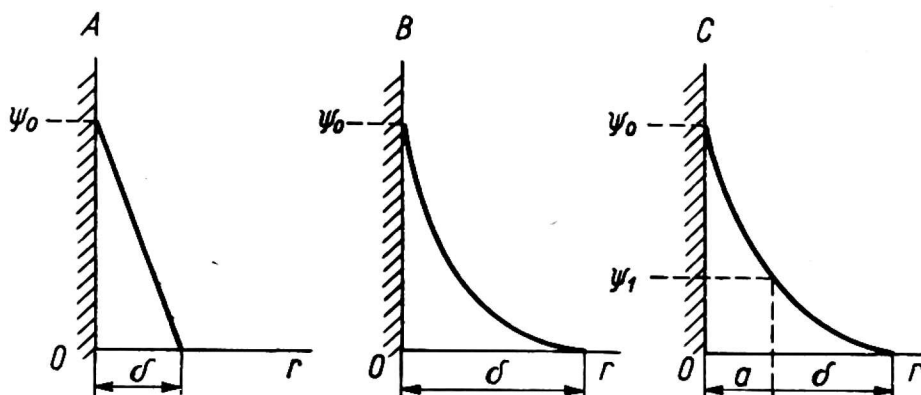
Instytut Papiernictwa i Maszyn Papierniczych Politechniki Łódzkiej

Zjawiska zachodzące na powierzchniach granicznych ciało stałe-ciecz odgrywają niezmiernie ważną rolę w wielu procesach technologicznych przemysłu celulozowo-papierniczego. Jedną z własności charakteryzujących stan powierzchni granicznych jest ładunek elektryczny nagromadzony na powierzchni fazy stałej. Podobnie jak w przypadku innych cząstek koloidalnych, na powierzchni włókien celulozowych w wodzie tworzy się ujemny ładunek elektryczny. W wyniku względnego ruchu włókien w stosunku do wody powstaje określony potencjał, zwany potencjałem elektrokinetycznym lub potencjałem Zeta. Potencjał ten wywiera znaczny wpływ na zachowanie się włókien w różnych procesach ważnych dla przemysłu papierniczego [2, 5, 6, 17].

MECHANIZM POWSTAWANIA POTENCJAŁU ELEKTROKINETYCZNEGO

Do wyjaśnienia wielu zjawisk koloidalnych przyczyniło się przedstawienie w 1879 r. przez H. Helmholtza struktury elektrycznej warstwy podwójnej, powstającej na granicy fazy stałej i ciekłej. Kolejne badania nad strukturą tej warstwy, prowadzone równoległe przez Gouy'a i Chapmana, a następnie przez Sterna i Grahame'a, doprowadziły do podania przyjętego obecnie modelu warstwy [8, 19, 22].

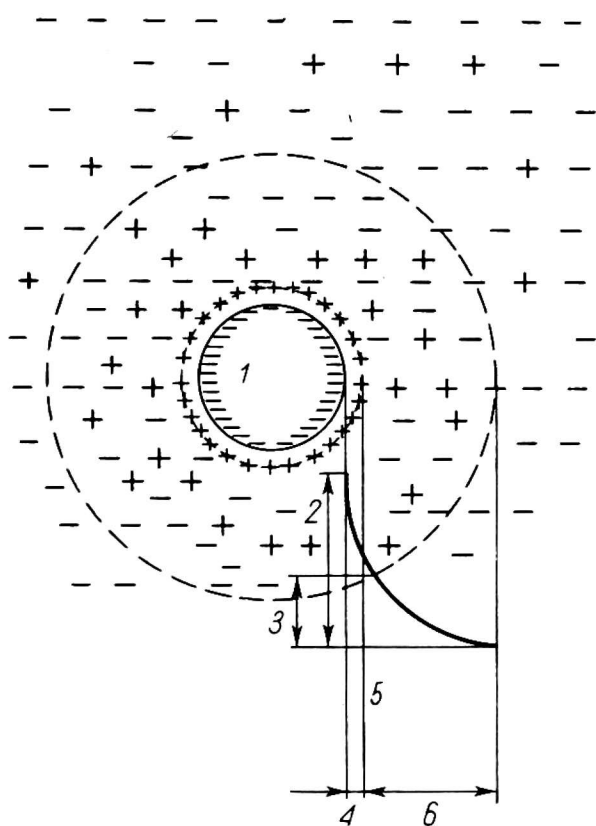
Strukturę elektrycznej warstwy podwójnej podanej przez Helmholtza, Gouy'a i Sterna przedstawiono na rysunku 1. Model prezentowany przez Helmholtza traktował warstwę podwójną jako kondensator płaski o bardzo niewielkiej odległości między okładkami δ . Gouy'a i Chapman dowiedli, że pomiędzy fazą stałą a roztworem ma miejsce powolny spadek potencjału, wskazujący, że warstwa podwójna sięga w głąb roztworu. W ujęciu Sterna, podwójna warstwa elektryczna składa się z ładunku powierzchniowego fazy stałej, który jest równoważony przez warstwę jo-



Rys. 1. Model elektrycznej warstwy podwójnej wg: A — Helmholtza, B — Gouy'a, C — Sterna; (ψ_0 — potencjał Nerhsta)

nów kompensujących, składających się z dwóch części: adsorpcyjnej a i dyfuzyjnej δ .

Włókno celulozowe w zawiesinie wodnej posiada ładunek ujemny, spowodowany dysocjacją grup karboksylowych znajdujących się na powierzchni włókna lub adsorpcją grup wodorotlenowych z wody [3, 11]. Elek-



Rys. 2. Schemat podwójnej warstwy elektrycznej: 1 — cząstka elektroujemna, 2 — potencjał Nerhsta, 3 — potencjał elektrokinetyczny, 4 — warstwa adsorpcyjna, 5 — powierzchnia graniczna, 6 — warstwa dyfuzyjna

tryczna warstwa podwójna, powstająca na granicy faz włókno-ciecz zgodnie z modelem Sterna, składa się z nieruchomej warstwy adsorpcyjnej i ruchliwej warstwy dyfuzyjnej, rozciągającej się w głąb fazy ciekłej (rys. 2).

Warstwa adsorpcyjna, ściśle przylegająca do powierzchni włókna, posiada ładunek przeciwny do ładunku włókna, natomiast warstwa dyfuzyjna, o dowolnym ładunku, składa się ze stosunkowo ruchliwych jonów,

które znajdują się w stanie równowagi. Warstwę adsorpcyjną można uważać na nieruchomą zarówno w kierunku normalnym, jak i równoległym do powierzchni włókna [1].

Jeśli w takim układzie jak wyżej zostanie spowodowany względny ruch faz, to ciecz nie przesuwana się wzdłuż powierzchni fazy stałej, lecz wzdłuż płaszczyzny granicznej, która tworzy się na granicy warstw adsorpcyjnej i dyfuzyjnej. Różnica potencjałów powstająca pomiędzy powierzchnią graniczną i swobodnym roztworem nazywana jest potencjałem elektrokinetycznym lub potencjałem Zeta.

Zwiększając stężenie elektrolitu w roztworze powodujemy zmniejszenie potencjału elektrokinetycznego włókna. W przypadku gdy stężenie jonów w warstwie adsorpcyjnej jest na tyle duże, żeby potencjał w płaszczyźnie granicznej zmaleł do wartości potencjału roztworu, potencjał elektrokinetyczny przyjmuje wartość równą zeru, co oznacza osiągnięcie tzw. punktu izoelektrycznego. Jeżeli stężenie jonów dalej rośnie, potencjał elektrokinetyczny zmienia znak na przeciwny.

Na wielkość ładunku włókien celulozowych wpływają różnorodne czynniki [17]. Juriew [12] na podstawie pomiarów potencjału przepływu wykazał, że potencjał Zeta masy celulozowej siarczynowej rośnie ze wzrostem jej stopnia roztworzenia. Na podstawie badań McKenziego [16] można stwierdzić, że potencjał Zeta masy celulozowej zależy w znacznej mierze od sposobu jej otrzymywania. Jak wynika z badań McKenziego, Pozina i wsp. [20], na wartość potencjału Zeta masy celulozowej i na charakter zmian tego potencjału wpływają różne jony oraz rodzaj drewna, z którego otrzymano masę.

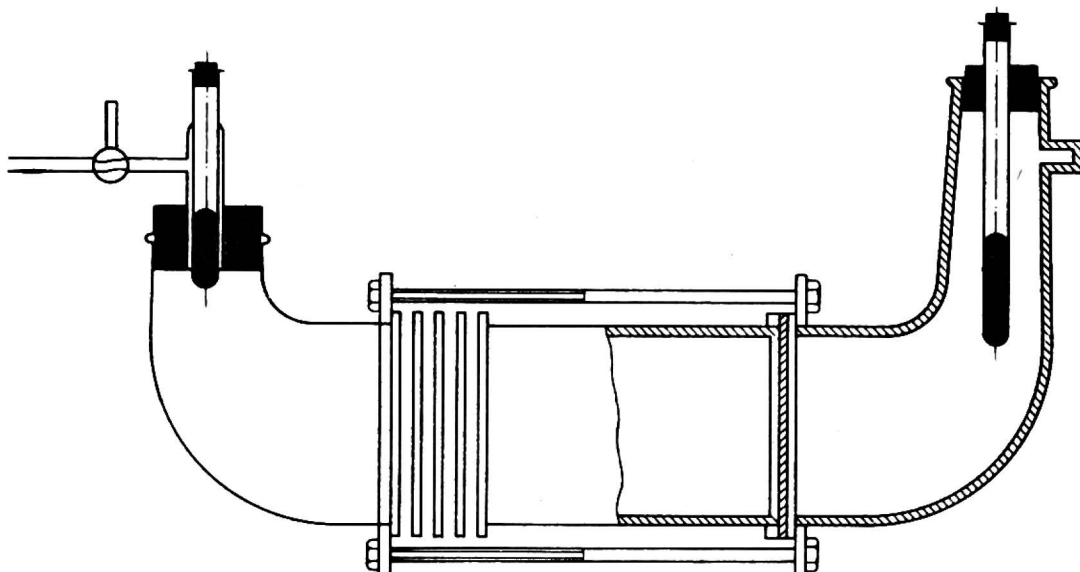
Czynnikiem powodującym wzrost potencjału Zeta jest suszenie; wzrost ten jest większy dla masy celulozowej mielonej aniżeli dla nie mielonej. Również stopień krystaliczności celulozy, jak wykazali Onabe i Nakano (cyt. [17]), wywiera wpływ na potencjał Zeta. Pomiar potencjału Zeta można stosować jako dodatkową metodę przy badaniu zmian własności włókien w procesach roztwarzania, bielenia i obróbki mechanicznej.

METODY POMIARU POTENCJAŁU ELEKTROKINETYCZNEGO

Istotą zjawisk elektrokinetycznych jest względny ruch na granicy faz stałej i ciekłej. Metody pomiaru potencjału Zeta włókien celulozowych polegają na wymuszeniu statycznego przesunięcia ruchomej części warstwy podwójnej i są oparte na takich zjawiskach jak: potencjał przepływu, elektroosmoza, elektroforeza, czy ciśnienie elektroosmotyczne.

Najbardziej dotąd rozpowszechniona metoda polegała na oznaczaniu potencjału przepływu. Była ona szczegółowo badana przez Masona [15], Jurjewa [11], Lafye'a i Jacquelina [14], Poppela [19] i in. W metodzie tej sporządza się z włókien porowatą przegrodę w postaci korka i umieszcza

ją w celce pomiarowej (rys. 3) między dwiema elektrodami odwracalnymi (najczęściej Ag - AgCl). Perforowane elektrody platynowe służą do określenia oporności diafragmy, a elektrody chlorosrebrowe — do pomiaru potencjału przepływu. Przez porowatą warstwę z włókien przeciska się ze znaczną szybkością ciecz pomiarowa i mierzy powstałą różnicę potencjałów lub przepływający prąd.



Rys. 3. Celka pomiarowa aparatu do oznaczania potencjału Zeta — metoda potencjału przepływu

W Instytucie Papiernictwa i Maszyn Papierniczych PŁ skonstruowano aparat tego typu opierając się na koncepcji Juriewa [11]. Pomiar potencjału Zeta tą metodą jest pracochłonny i długotrwały (czas wykonania oznaczenia — ok. 24 godz); jego zaletą jest stosunkowo duża dokładność wyników oznaczeń.

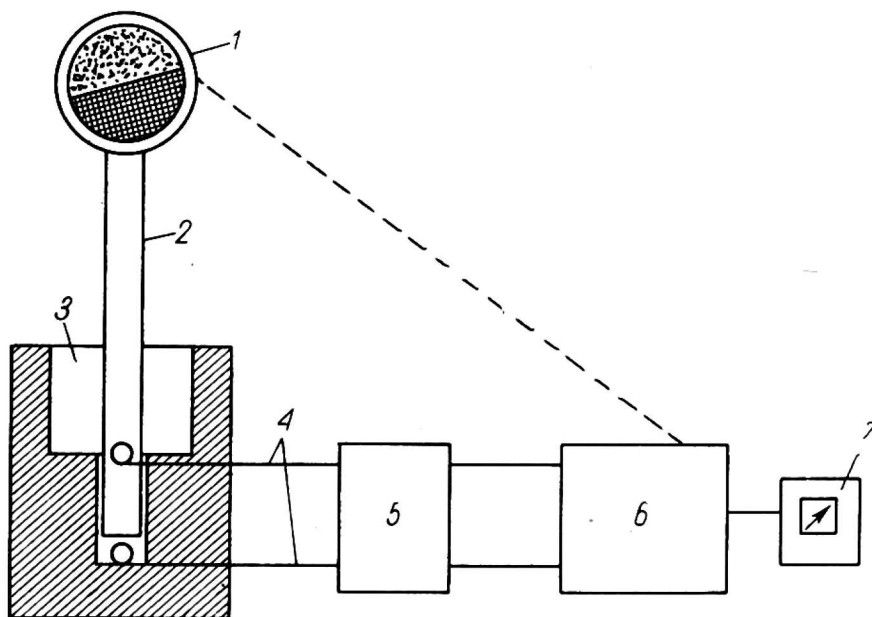
Do wykonywania szybkich pomiarów skonstruowano aparat SCD (Streaming Current Detector — miernik przepływu prądu), oparty również na zasadzie oznaczania potencjału przepływu [13, 14, 18]. Posiadany przez nasz Instytut tego typu aparat firmy Associates Inc. (USA) składa się z dwóch zasadniczych części: głowicy pomiarowej i elektronowego miernika prądu. Głowica pomiarowa jest teflonowym walcem z wydrążonym osiowo ślepym otworem, w którym umieszczone są dwie srebrne elektrody oraz luźno dopasowany tłok (rys. 4). Przesuwający się rytmicznie tłok powoduje przepychanie cieczy tam i z powrotem poprzez szczelinę pomiędzy otworem i tłokiem. Ruch cieczy wytwarza prąd zmienny. Natężenie tego prądu I , po uprzednim przejściu przez synchroniczny prostownik, odczytuje się w mierniku elektronowym. Wartości I mierzone w aparacie SCD są związane z potencjałem Zeta ζ następującą zależnością [7]:

$$I = K \zeta D;$$

gdzie:

- I — natężenie prądu przepływu,
 K — stała uwzględniająca geometrię i szybkość tłoka,
 D — stała dielektryczna próbki.

Pomiary dokonywane za pomocą SCD są stosunkowo szybkie i nieskomplikowane.



Rys. 4. Blokowy schemat działania aparatu SCD: 1 — silnik synchroniczny, 2 — tłok, 3 — zbiornik na próbkę, 4 — elektrody, 5 — wzmacniacz, 6 — prostownik synchroniczny, 7 — miernik

Innym posiadanym przez Instytut aparatem do oznaczania potencjału Zeta jest przyrząd firmy Zeta-Meter (USA). Służy on do określania ruchliwości elektroforetycznej cząstek rozproszonych w cieczy, co pozwala na wyliczenie wartości potencjału Zeta.

Metoda elektroforezy nadaje się do badania tylko układów koloidalnych. Z tego względu najczęściej stosowano ją w badaniach klejów, wypełniaczy, a następnie także przesączu zawiesiny włókien [4]. Strazdins stwierdził [23], że wszystkie rodzaje włókien celulozowych mają na powierzchni prawie jednakową gęstość ładunku, dlatego też wyniki pomiarów cząstek koloidalnych w przesączu powinny odpowiadać wynikom badań włókien.

Aparat ZETA-METER składa się z następujących elementów pomiarowych [9, 10]:

- z mikroskopu stereoskopowego,
- plastikowego, przezroczystego ogniwa elektroforetycznego z platynowo-irydową i molibdenową anodą oraz platynowo-irydową katodą,
- specjalnego oświetlenia, wytwarzającego cienki strumień intensywnego, białoniebieskiego światła do oświetlania koloidu,

— zespołu oświetlacza (precyzyjny woltomierz, miliamperomierz, elektryczny sekundomierz).

Jeżeli na cząsteczkę koloidową umieszczoną w ogniwie elektroforetycznym, zawieszoną w nieruchomej cieczy, oddziałuje jednorodne pole elektryczne, to w zależności od znaku i wartości potencjału Zeta cząsteczka ta przesuwa się z określoną prędkością w kierunku anody lub katody. Szybkość wędrówki pojedynczych cząsteczek określa się obserwując drogę cząstek pod mikroskopem stereoskopowym.

POMIARY POTENCJAŁU ELEKTROKINETYCZNEGO W BADANIACH PROCESÓW WYTWARZANIA PAPIERU

Trwałość układów koloidowych, czy też tendencja do flokulacji zawiesin stosowanych w papiernictwie (zazwyczaj są to bardzo złożone układy, zawierające zawiesinę włókien, koloidowy klej żywiczny, zawiesinę wypełniacza, elektrolit lub polielektrolit) jest związana z wartością potencjału elektrokinetycznego. Dla przykładu: jeżeli potencjał Zeta zmniejsza się, wówczas maleją siły odpychające od siebie cząsteczki koloidowe i większe znaczenie zaczynają mieć siły przyciągania. W punkcie izoelektrycznym, w którym wartość potencjału Zeta równa się zeru, nie działają żadne siły odpychające, dzięki czemu cząstki zagęszczają się i flokulują. Ponieważ na ogół wymaga się albo maksymalnej stabilizacji dyspersji, albo maksymalnej flokulacji, znajomość ładunku elektrycznego cząstek rozproszonych w cieczy ma duże znaczenie praktyczne.

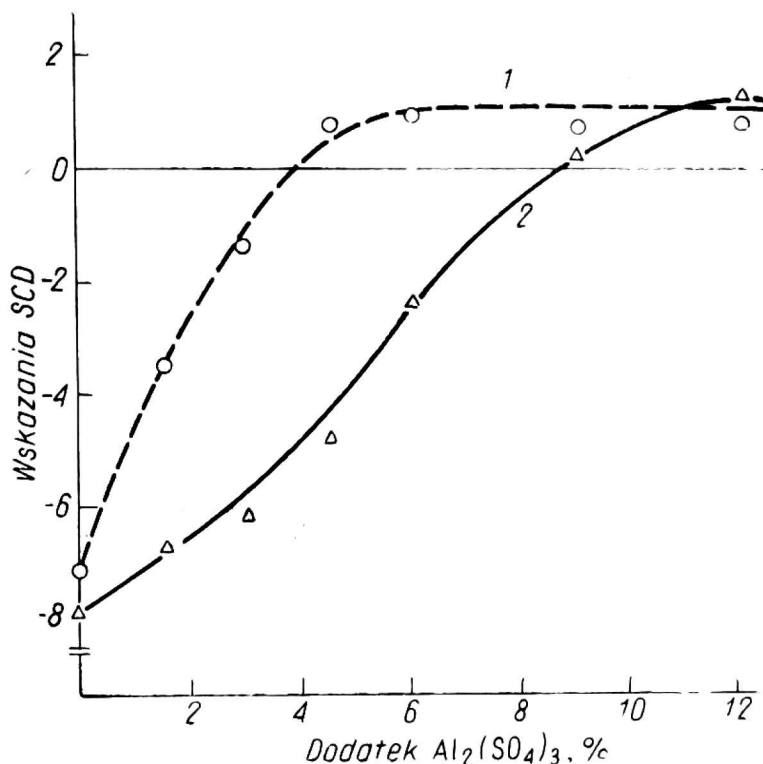
Pomiary potencjału Zeta są pomocne, a czasami wręcz niezbędne, do oceny i kontroli takich procesów, jak zaklejanie (powierzchniowe i w masie), wypełnianie, formowanie wstęgi papieru, barwienie, oczyszczanie wody produkcyjnej i obiegowej oraz inne.

Aby bliżej naświetlić znaczenie zjawisk elektrokinetycznych dla przebiegu procesów stosowanych w technologii papieru, poniżej przedstawiono fragment prowadzonych w Instytucie szczegółowych badań nad wpływem potencjału Zeta na zatrzymanie wypełniacza w papierze. Jako czynnik zmieniający potencjał Zeta zastosowano w tych badaniach zmienne ilości siarczanu glinowego oraz różnych środków retencyjnych (Polymint SN, Cartaretin F). W celu uzyskania pełniejszej oceny wpływu potencjału elektrokinetycznego na zatrzymanie wypełniacza w papierze, porównano oznaczenia potencjału Zeta charakteryzuje zawiesinę papierniczej masy celulozowej oraz zawiesinę masy i wypełniacza.

Do badań użyto masę celulozową siarczanową bieloną, zmieloną do 30°SR oraz kaolin, dodawany w stałej ilości: 30% w stosunku do b.s. masy. Potencjał Zeta oznaczano za pomocą aparatu SCD. Zatrzymanie wypełniacza obliczano jako stosunek zawartości popiołu w masie pozostawionej po przefiltrowaniu przez sito 150 µm.

stałej na sicie Minidriniera [21] do jego zawartości w masie przed formowaniem.

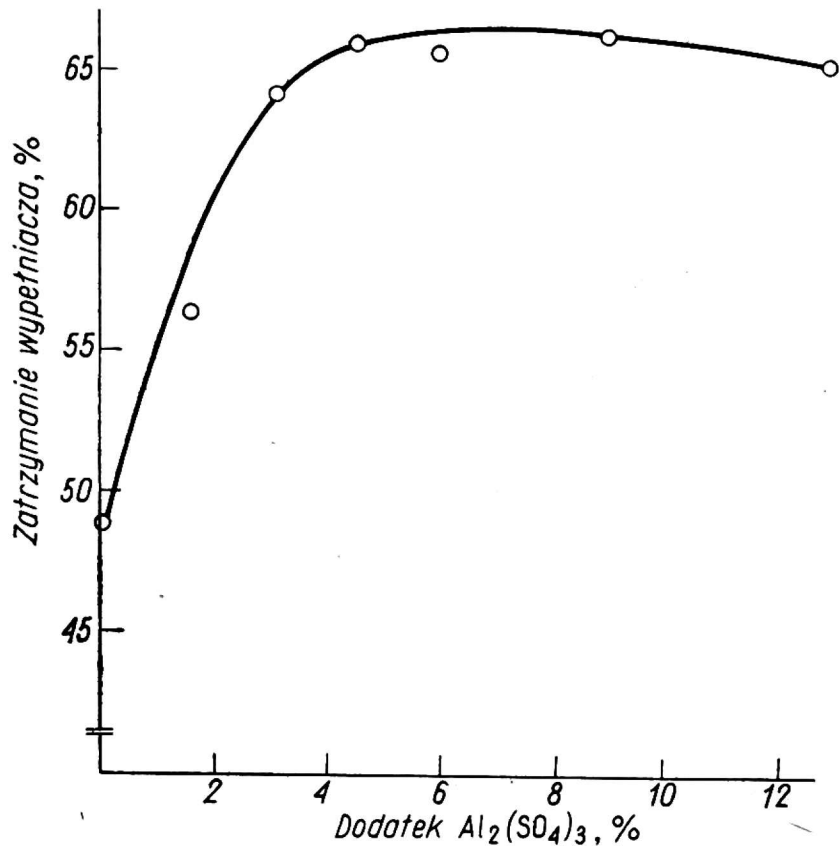
Wyniki prowadzonych badań, dotyczące zależności między potencjałem elektrokinetycznym a zatrzymaniem wypełniacza, omówiono i zilustrowano (rys. 5—7) na przykładzie zastosowania dodatku siarczanu glinowego.



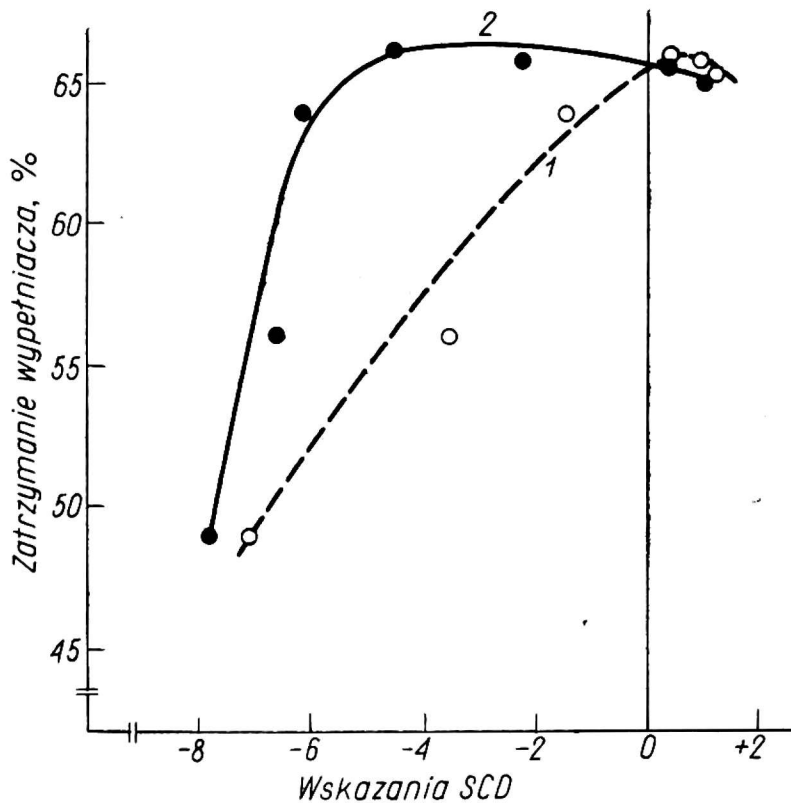
Rys. 5. Wpływ dodatku $Al_2(SO_4)_3$ na potencjał Zeta: 1 — masy celulozowej, 2 — układu: masa celulozowa z wypełniaczem

Na rysunku 5 przedstawiono zmiany potencjału Zeta zawiesiny samej masy celulozowej oraz masy z dodatkiem wypełniacza, w zależności od ilości dozowanego siarczanu glinowego. Ujemny elektrokinetyczny potencjał zarówno masy włóknistej, jak i masy z wypełniaczem, maleje do zera w miarę wzrostu ilości $Al_2(SO_4)_3$, a po osiągnięciu punktu izoelektrycznego zmienia znak na dodatni. Masa celulozowa osiągnęła potencjał elektrokinetyczny równy zero przy dodatku siarczanu glinowego wynoszącym ok. 4% w stosunku do b.s. masy, natomiast masa z wypełniaczem — przy dodatku $Al_2(SO_4)_3$ prawie dwukrotnie większym. Przebieg zmian potencjału Zeta zawiesiny kaolinu w zależności od dodatku $Al_2(SO_4)_3$ wyraził się wykresem przechodzącym pomiędzy krzywymi 1 i 2 na rysunku 5 (dla jasności obrazu został on pominięty).

Wpływ wielkości dodatku siarczanu glinowego na zatrzymanie wypełniacza okazał się znaczny (rys. 6). W badanym zakresie zmian dodatku siarczanu glinowego retencja wypełniacza wzrosła od 49 do 66%, osiągając ten



Rys. 6. Wpływ dodatku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na zatrzymanie wypełniacza



Rys. 7. Zależność między potencjałem Zeta: 1 — masy celulozowej i 2 — układu: masa celulozowa z wypełniaczem a zatrzymaniem wypełniacza w przypadku dozowania $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

poziom przy ilości siarczanu glinowego wynoszącej ok. 40% w stosunku do b.s. masy. Dalszy wzrost dodatku siarczanu glinu nie wpływał w istotny sposób na zmianę retencji wypełniacza.

Na rysunku 7 przedstawiono zatrzymanie wypełniacza w zależności od potencjału elektrokinetycznego masy celulozowej i całego układu. W miarę spadku potencjału Zeta układu, zatrzymanie wypełniacza rośnie, osiągając maksymalną wartość przy potencjale wynoszącym 5 jednostek SCD. Tę wartość potencjału zapewnia dodatek $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ w ilości 4,0% w stosunku do b.s. masy. Jednocześnie, przy tej ilości dodanego siarczanu glinu masa celulozowa osiągnęła punkt izoelektryczny. Analizując zatrzymanie wypełniacza w zależności od potencjału elektrokinetycznego zawiesiny samej masy włóknistej, można stwierdzić, że maksimum retencji uzyskano wówczas, gdy masa celulozowa znajdowała się w punkcie izoelektrycznym.

Uzyskane zależności pomiędzy potencjałem elektrokinetycznym a zatrzymaniem wypełniacza, zarówno w przypadku stosowania siarczanu glinu, jak i polielektrolitów organicznych pozwalają stwierdzić, że retencja wypełniacza jest ściśle uzależniona od wartości potencjału masy celulozowej. Maksymalne zatrzymanie wypełniacza jest osiągane w punkcie izoelektrycznym masy włóknistej.

LITERATURA

1. Adamson A. W.: Chemia fizyczna powierzchni. PWN, Warszawa 1963.
2. Arno J. N., Frankle W. E.; Sheridan J. K.: Tappi 57, 97 1974.
3. Balodis V.: Appita 21, 96, 1967.
4. Carolane K. C.: Appita 15, 3, 1961.
5. Davison R. W.: Tappi 57, 85, 1974.
6. Frankle W. E., Penniman J.: Paper Trade J. 157, 30, 1973.
7. Gerdes W. F.: A New Instrumental — The Streaming Current Detector, projekt firmy The Dow Chemical Company Freeport, Texas (USA).
8. Huber O., Weigl J.: Wbl. Papierfabr. 97, 359, 1969.
9. Instrukcja obsługi miernika „Zeta-Meter” produkcji USA.
10. Jacobson A. N., Schmut R.: Tappi 47, 210A, 1964.
11. Juriew W. I., Pozin S. S.: Materiały CNIBB 38, 58, 1950.
12. Juriew W. I., Pozin S.S., Skurichina G. M.: Izv. Vyss. Uceb. Zaved., Lesnoj Żurnal 1, 147, 1958.
13. Kenaba D. L., Kindler W. A., Mayer H. J.: Tappi 50, 381, 1967.
14. Lafaye J. F., Jacquelin G.: Paperi ja Puu 50, 155, 1968.
15. Mason S. G.: Tappi 33, 413, 1950.
16. McKenzie A. W.: Appita 23, 82, 1968.
17. Melzer J.: Papier 26, 305, 1972.
18. Melzer J.: Papier 28, 10A, V33, 1974.
19. Poppel E.: Zellstoff Papier 23, 55, 1974.
20. Pozin S. S., Łaszmanowa S. M., Juriew W. I.: Izv. Vyss. Uceb. Zaved., Lesnoj Żurnal 13, 131, 1970.

21. Prospekt firmy Allied Colloids — Percol and Magnafloc.
22. Sennet P., Olivier J. P.: Ind. Engng. Chem. 57, nr 8, 33, 1965.
23. Stazdins E.: Tappi, 53, 80, 1970.

Л. Ласоњ

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЛОКНИСТОЙ БУМАЖНОЙ МАССЫ

Резюме

Представлен механизм образования электрокинетического потенциала волокнистой массы в водных суспензиях, а также методы его измерения с особым учетом методов применяемых в Институте бумаги и бумагоделательных машин Лодзинской Политехники:

— метода состоявшего в определении потенциала течения (с применением аппарата своей конструкции, принцип работы которого основан на концепции проф. Юрьева, а также с применением аппарата Streaming Current Detector (SCD), производство США),

— метода основанного на принципе определения электрофоретической подвижности (с применением аппарата Zeta-Meter, производство США).

Подчеркнуто, что влияние электрокинетического потенциала в процессе производства бумаги значительно. Знание этого показателя дает возможность выявить и предусмотреть ряд явлений происходивших в процессах формирования полотна бумаги, наполнения, проклейки, окрашивания бумаги и др. Этот вывод иллюстрирован примером исследований влияния электрокинетического потенциала на удержание наполнителя в бумаге.

L. Lasoń

ELECTROKINETIC CHARACTERISTIC OF FIBROUS PAPER PULPS

Summary

Mechanism of electrokinetic potential formation and methods of its measurement, with special reference to methods used in the Institute of Papermaking, Technical University, Łódź, are discussed in the paper. These are:

— method consisting in the determination of flow potential (determination by means of own apparatus constructed on the conception of Dr. Juriev, as well as by the Streaming Current Detector (SCD) made in U.S.A.);

— metod based on the principle of electrophoretic mobility determination by means of Zeta-Meter apparatus made in U.S.A.

It is emphasized that the effect of electrokinetic potential in papermaking processes is a very broad one. Thorough understanding of this index is making it possible to elucidate and foresee a number of phenomena occurring in such processes as: sheetmaking, filling, sizing, colouring of paper etc. The above statement is confirmed by the example of investigation of the effect of electrokinetic potential on filler retention in paper.