

Особенности применения талька в целлюлозно-бумажной промышленности

В. В. Назаренко,
ЗАО «ГЕОКОМ»

Тальк – природный гидратированный силикат магния, имеет широкое применение в промышленности, что обусловлено его выдающимися свойствами и высоким потенциалом их дальнейшего улучшения. Промышленные сорта талька в определенной степени ассоциированы с хлоритом (это – талькоподобный магнезиальный алюмосиликат со слоистой слюдообразной структурой, название – от греческого «зеленый»), карбонатами кальция и магния. При этом степень такой ассоциации обуславливает отнесение талька к хлоритному или карбонатному типам, которые имеют много общего, но и определенные отличия. Поэтому производители талька очень внимательно относятся к его продвижению в зависимости от контролируемых сырьевых ресурсов/месторождений, соответствующим образом выстраивая и обосновывая свои системы приоритетов. Две крупнейшие компании мира наиболее активно разрабатывают прикладные направления использования талька, оказывая определяющее влияние на тенденции формирования талькового рынка.

Компания **Mondo Minerals** – производит основную часть талька флотацией талькомагнезита и поэтому рекомендует использование именно та-

ких видов талька – карбонатного типа. При этом бумажная промышленность Финляндии — видимо, значительный потребитель.

Компания **Luzenac** – ведущий мировой производитель талька (более 1,3 млн т в 2006 г.) — успешно оперирует весьма разнообразным тальковым сырьем, показывая также преимущества талька хлоритного типа в различных сферах использования, в том числе для борьбы со смоляными затруднениями в целлюлозном производстве.

Бумажная промышленность выдвигает существенно специфичные требования к применяемому тальку, как правило, не имеющие аналогии в других сферах приложения. При этом ведущими продуцентами талька обосновывается целесообразность его включения:

- как наполнителя бумаги и компонента покрытий, придающего специальные свойства — низкую абразивность и газопроницаемость, улучшение оптических характеристик, дренажа, гладкости, принтабельности, лоска и т. д.;

- как адсорбента смолистых и гидрофобных органических примесей*, во все технологические стадии и производства (целлюлозное, бумажное, переработка макулатуры):

- в которых осуществляются механические воздействия на целлюлозную или бумажную массу, температурные, электрические или pH-изменения сре-

ды и, как следствие, — возможно высвобождение/экстрагирование смол или утрачивание и вторичное приобретение ими липких свойств и способности к агломерированию и отложению на участках производственного тракта, на сетках и оборудовании, в готовой продукции;

- при этом существенно снижает липкость адсорбирующих тальк смоляных агломератов (это вариант, при котором последние превышают величину частиц талька) или, с другой стороны, тальк адсорбирует коллоидную часть смолистых соединений и органорастворимых примесей, уменьшая их способность к альтернативному агломерированию и отложению на оборудовании, передаточных устройствах и т. д.;

- из технологических, в том числе рециркуляционных процессов, выводятся также другие гидрофобные агенты (производные клеящих веществ, крахмалов, латексов, пеногасителей и др.), что позволяет более эффективно бороться с формированием отложений в производственных системах и, что не менее важно, своевременно выводить из технологического цикла накапливаемые вредные вещества, имеющие не минеральную природу. Это особенно важно при переработке вторичных бумажных материалов;

- тальк химически инертен, не абразивен и, совместно с адсорбируемыми им веществами, может или выводиться из цикла на промежуточных

*По оценкам [1], в 2001 г. свыше 300 тыс. т талька использовалось в мире в этом направлении.

этапах процесса, или дополнительно выполнять вторичную функцию – являться наполнителем, так как удерживается на 50-80% в волокнах целлюлозы (бумаги) и тем полнее, чем более развитую и катионноактивную поверхность имеет. Это – значимый дополнительный эффект, во-первых, экономический, учитывая соответствующее увеличение выхода товарной продукции в отличие от использования химикатов для борьбы со смоляными затруднениями и совокупную разницу цен, и, во-вторых, технологический, так как и на последующих стадиях переработки бумажного материала тальк-наполнитель остается, при возникновении соответствующих условий, прекрасным адсорбентом смол и гидрофобных примесей;

- рекомендованные нормы и точки дозировки: 0,2-1% в производствах сульфатной и сульфитной целлюлозы (точки подачи – на стадиях промывки бурой массы, между ступенями отбелики, бассейны с массой); 1-4% при производстве бумаги (гидроразбиватели, бассейны с массой); 1-3% при переработке макулатуры и производстве картона (гидроразбиватели, смеси-тельные бассейны, перед диспергированием, после отбелики).

Важнейшие свойства талька, которые должны быть реализованы по возможности максимально при предварительной подготовке товарного продукта, — требуемые гидрофильно-гидрофобный баланс, уровень поверхностной энергии, потенциал катионноактивности, величина и анизотропия частиц.

Гидрофильно-гидрофобный баланс. Тальк (и хлорит) – силикатный минерал, имеет слоистую структуру. Существенная гидрофильность краевых участков частиц предполагает возможность диспергирования талька в воде с максимальным дезагломерированием для выставления потенциально высокой поверхности контакта для последующих взаимодействий. К тому же гидрофильная при-

рода целлюлозных волокон обуславливает предпочтительность аналогичных наполнителей. С другой стороны, существенная гидрофобность плоских поверхностей частиц талька обуславливает его олеофильность и способность к так называемым «гидрофобным взаимодействиям», в которых значение приобретают не ионные связи, а стремление к минимальной энергии конформации одинаково заряженных частиц с близкой поверхностной энергией. Такая минимальная энергия реализуется в агломерировании тальком гидрофобных органических составляющих в гидрофильной системе бумажного производства, их последующем регулируемом удалении. Увеличение гидрофобности талька после интенсивного размолла – это доказанный [2] результат создания большого количества неполярных основных поверхностей. Основные, т. е. имеющие щелочную среду, поверхности тальковых частиц состоят из атомов кислорода, связанных компенсированными силоксановыми группами. Значит, если с увеличением степени помола талька растет pH (факт, отмеченный также ГЕОКОМ), то, следовательно, осуществляется деляминирование талька – преобладающее разделение по слоям, сопровождающееся и некоторым увеличением гидрофобности. Края тальковых частиц – кислые, что приписывается силанольным группам и другим катионам, которые имеют тенденцию принимать электроны в процессе кислотно-щелочных взаимодействий. Таким образом, с увеличением тонины помола талька при увеличении анизотропии частиц растет его основность, гидрофобность и способность адсорбировать кислые органические соединения. Кислотно-щелочные взаимодействия между жидкой фазой и твердыми поверхностями вносят также вклад в полную работу прилипания [2], которую можно экстраполировать на взаимодействия тальковых частиц и целлюлозных волокон при

создании надлежащих условий. Двойственная природа талька, сочетание его гидрофильного и гидрофобного начал — это возможность эффективной нейтрализации гидрофобных примесей, доставляющих особые проблемы при вторичной переработке бумажных материалов. При этом синтетические нейтраллизаторы, как правило, менее эффективны. Их принцип действия основан на диспергировании гидрофобных загрязнителей и выводе их со сточными водами (паллиативное решение и не имеет перспектив в экологическом аспекте) либо на последующем регулируемом осаждении флокулянтами, что является дорогостоящим этапом при надлежащем уровне эффективности. В закрытых системах такие дисперсанты вообще недопустимы, так как смолы будут накапливаться, а применение дополнительных флокулянтов становится проблематичным из-за недопустимости их возможного попадания в основные производственные циклы. Если загрязнители не удаляются вышеуказанными способами, то бумагоделательные машины должны периодически останавливаться для горячей мойки, чистки оборудования – это препятствует ведению современных высокоскоростных методов производства и стабилизации качества готовой продукции.

Уровень поверхностной энергии. Здесь определяющее значение приобретают природные особенности талька конкретного депозита. Изоморфные замещения в кристаллической решетке, внедрение и участие сопутствующих минералов в тальковом продукте – это основные факторы «от природы». Применение аддитивов на стадии переработки талька (при обогащении, измельчении, классификации и т. п.) может оказывать существенное влияние на пассивацию активных центров на поверхности частиц. Это – нормальное решение, например, при использовании талька для лакокрасочного

производства, но снижает функциональные возможности талька в ЦБП. Свободные поверхностные энергии важны, так как определяют силу взаимодействий, стабильность водных коллоидов, динамику коагуляции, устойчивость агломератов, липкость и клеящие силы. И, разумеется, свободные поверхностные энергии – это совокупность между энергиями основных и краевых поверхностей частиц. Свободная поверхностная энергия основной поверхности (+) обычно меньше свободной поверхностной энергии краев (-) и может далее регулироваться модифицированием. Считается [4], что наиболее эффективно обеспечение дзетта-потенциала поверхности +30+80 мВ. Здесь учтено, что коллоидные дисперсии смолы, извлекаемой из древесной и термомеханической целлюлозы, имеют размер частиц от 0,2 до 2 мкм с примерным диапазоном электроотрицательности от -10 до -30 мВ.

Потенциал катионоактивности, что подразумевает меру способности талька к ионным взаимодействиям в зависимости от температуры, электропроводности, pH среды и других факторов. Анионные коллоиды и примеси, способствующие смоляным затруднениям, имеют органическую природу, низкую поверхностную энергию, коагулябельны, олеофильны, с разной степенью окисления и полимеризации. Это – жирные и смоляные кислоты, в том числе имеющие гидрофильные ионные группы, соли кислот, стерины, ди-триглицериды, терпены, воски, углеводороды и сложные нейтральные составы [3]. Разная ионная обстановка, pH, температура обуславливают различия конкретных производств к уровню коллоидной терпимости. Дестабилизация коллоидов – источник коагуляции смол и осаждения в трубопроводах, на сетках, оборудовании бумажных производств. В условиях особого внимания бумажников к этому вопросу, будут полезны следующие

комментарии. Немодифицированные частицы талька всегда почти электронейтральны, но имеют специфическое распределение зарядов на поверхности: считается, что на плоских участках преобладают положительно заряженные центры, компенсированные отрицательным зарядом граней. Уменьшение коэффициента формы частиц (путем измельчения талька со снижением анизотропии) с увеличением площади граней сопровождается некоторым увеличением электроотрицательности, несмотря на определенное перераспределение зарядов. Известно, что некоторое повышение положительного потенциала обеспечивается специальным модифицированием поверхности, желателен, на участках с противоположным зарядом, т. е. на гранях. Понятно, что до перезарядки анионные участки граней не будут адсорбировать анионные примеси по механизму ионных взаимодействий. Эти же участки ответственны за гидрофильность естественных тальков. Катионизация может сдвигать баланс в сторону повышения гидрофильного начала тальковых частиц. Соответствующие разработки компании Luzepac обосновывают приоритет катионных участков талька для борьбы с анионными загрязнителями, а плоских поверхностей, придающих щелочность, гидрофобность и олеофильность, — для адсорбции прочих, в том числе не ионных примесей, имеющих гидрофобные свойства. Таким образом, при обоснованном регулировании этого баланса возможна нейтрализация тальком липких смоляных выделений, их коагуляция и вывод из процесса на промежуточных стадиях или в составе готовой продукции с предотвращением крупных агломератов, которые проблематичны для оборудования и бумаги. В ситуации, при которой разные участки ввода тальков характеризуются разными pH и температурами ведения процессов, нельзя не учитывать зависимость ионных свойств от этих факторов среды. Со-

ответственно, целесообразно применять адекватные модификации различных видов талька.

Размер и анизотропия частиц. Условия образования талька определяют прежде всего существенные кристаллографические особенности сырья конкретных месторождений, отличия в химическом составе. И если последние поддаются максимальному регулированию при переработке сырья и часто не являются критичными для бумажной промышленности, то этого нельзя сказать о морфологии частиц. Измельчение талька в промышленности осуществляется щадящими методами с тем, чтобы наилучшим образом реализовать природные предпосылки – кристаллы преимущественно разрушаются по плоскостям спайности и участкам напряжения кристаллической решетки, т. е. с повторением слоистой структуры. Принято различать макрокристаллические и микрокристаллические разновидности, переходные типы. Наиболее ценной является пластинчатая/чешуйчатая форма частиц с высоким уровнем потенциальной размерной анизотропии (высоким характеристическим отношением): например, ГЕОКОМ производит микронизированные марки МИТАЛ сортов «96», «97» и «99» с коэффициентом формы более 50. Собственно величина частиц и границы фракционирования товарного талька определяются требованиями, предъявляемыми со стороны конечного использования. Считается (Luzepac), что эффективность талька в борьбе со смолами достигает максимума при площади поверхности частиц около 15 м²/г. Видимо, этот размер частиц и их концентрация более полно способствуют перехвату коллоидных примесей и их регулируемому адсорбированию. Высокий уровень анизотропии частиц при их определенном размере (площадь поверхности до 10 м²/г) содействует улучшению механического улавливания талька (считается основным механизмом удержания

не модифицированного талька) волокнами, улучшении дренажных свойств при минимизации ухудшения механических характеристик бумаги при таком наполнении. Использование надлежащим образом диспергированных наиболее микроразмерных (свыше $25 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокоанизотропных частиц талька в покрывающих слоях бумаги – это значительный ресурс повышения белизны, непрозрачности бумаги и др.

Задачи для конкретных производственных систем могут иметь отличия, и требуемая глубина улучшения отдельных свойств тальков также должна им соответствовать, чтобы не трансформироваться в негатив при решении других задач. Так, гидрофобный характер талька – это соответствие в борьбе с органическими загрязнителями, но, с другой стороны, усложняет диспергирование талька и его седиментационную устойчивость в водных средах, ослабляет привлекательность к целлюлозе, что объясняет явление пыления бумаги и выпуска талька [3]. Ассоциируемый с тальковыми рудами хлорит – более гидрофильный минерал, также успешно применяющийся для аналогичных целей. Становится понятным, что стремление к созданию универсальных марок тальков, в равной мере приспособленных к решению специфических задач ЦБП, практически не достижимо. Более оправданно создание специализированных марок тальков, максимально адаптированных для решения поставленных задач, с параллельным мониторингом процесса использования.

О тальке специальном МИТАЛ®

В производственной программе ГЕОКОМ три вида гранулированного талька белого цвета для применения:

– **МИТАЛ®** как катионноактивный адсорбент смол (главное назначение) и гидрофобных примесей:

МИТАЛ® 07-96КС (тальк хлоритного типа), **МИТАЛ® 07-92КС** (тальк карбонатного типа);

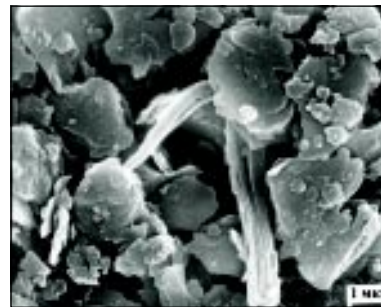
– **МИТАЛ®** как наполнитель бумаги, имеющий также высокий уровень обоих перечисленных выше свойств, с тенденцией к максимальному удержанию в бумажной массе и как носитель специальных свойств: **МИТАЛ® 07-96В**;

– **МИТАЛ®** как высокодисперсный с повышенным удержанием компонент покровных слоев высококачественной бумаги со специальными свойствами (гладкостью, лоском, непрозрачностью): **МИТАЛ® 03-99В** — микротальк весьма высокой яркости и белизны, карбонатный тип; **МИТАЛ® 03-96В** — микротальк высокой яркости и белизны, хлоритный тип. Оптико-колористические свойства обоих марок **МИТАЛ®** помогают поддерживать на высоком уровне оптические параметры бумажной продукции.

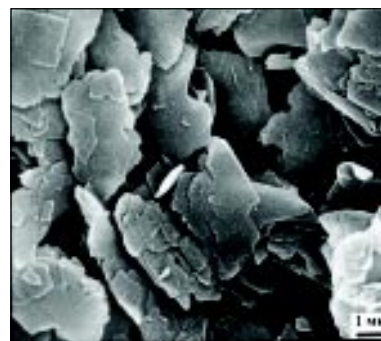
В данном применении ГЕОКОМ использует два типа исходного сырья:

Тальк хлоритного типа (сорт «96») – имеет природное соотношение талька и хлорита как $50 \div 70:50 \div 30$, высокопластинчатую структуру, весьма низкую абразивность, регулируемые катионноактивные/сорбционные свойства, высокую белизну и низкую желтизну. Следует также подчеркнуть важное преимущество хлоритов в экологическом аспекте: международно-признанные ПДК (по OSHA — $5 \text{ мг}/\text{м}^3$, по ACGIH — $10 \text{ мг}/\text{м}^3$) в воздухе рабочих зон в 5 раз выше, чем для собственно талька.

Тальк карбонатного типа (сорт «99») – это лучший из линейки ГЕОКОМ ярко-белый тальк, имеющий особо высокопластинчатую структуру, регулируемые катионноактивные свойства и другие положительные качества. **МИТАЛ®03-99В** рекомендуется как компонент покровных слоев бумаги высших сортов, который может успешно заменять лучшие белые каолины и др. и лишь дополнительно – как адсорбент смол (здесь целесообразна



СЭМ-фото 1 МИТАЛ®03-96В (x30000)



СЭМ-фото 2 МИТАЛ®03-99В (x30000)

менее белая разновидность – сорт «92»). Использование **МИТАЛ®** сорта «99» как компонента пигментирующего покрытия высококачественной белой бумаги обеспечивает хорошее совмещение с оптическими отбеливателями, разумную экономию белых пигментов, придает бумаге гладкость, мягкость, матовость, непрозрачность, улучшает печатные и другие свойства.

Тальк **МИТАЛ®** не имеет примесей асбестообразующих пород и свободного кварца, содержание железа общего – менее 0,2%, по FeO, растворимому в соляной кислоте, — менее 0,05%. Также очень низким является присутствие других хромофоров, реактивных примесей.

В **таблице** приведены основные параметры марок **МИТАЛ®** и некоторых импортных видов талька, применяемых в ЦБП.

Показатели	ГЕОКОМ МИТАЛ®				LUZENAC Mistron 75-6GRK	MONDO MINERALS Finntalc	
	07-96 КС/В	03-96В	07-92КС	03-99В		P05	F03
Минеральный состав	Тальк+ Хлорит	Тальк+ Хлорит	Тальк	Тальк	Тальк+ Хлорит	Тальк	Тальк
Химический состав, %: SiO ₂	40-55	40-55	60-61	60-61	48	60	60
MgO	30-35	30-35	30-32	30-32	30	31	31
Al ₂ O ₃	10-15	10-15	<0,5	<0,1	10,5	0,5	0,5
Fe ₂ O ₃	0,1-0,2	0,1-0,2	<0,4	<0,1	2,0	2,2	2,1
Твердость по Моос	1-2	1-2	1	1	1-2	1	
Потери при прокаливании (1000°C, 1ч)	10-13	10-13	6-8	5-7	9-11	6,1	6-7
Влажность гранул, % (ISO 787/2)	14-16	16-20	14-16	16-20	14-16	6-8	6-8
pH (ISO 787/9)	9-10	9-10	9-10	9-10	9	8-10	9
Цветовые предпочтения, %:							
близина по CIELab (ISO 787/1, C/2°)	96±1	96±1	93±1	98,5±1	82	91	94
яркость по ISO 2470 (R ₄₅₇)	89±2	89±2	85±1	95±1	62	78	85
яркость по DIN 53163 (R _y , C/2°)	90±2	90±2	85±1	96±1	60	79	85
Средний медианный диаметр частиц, мкм (Микросайзер-201А, метод «лазерной дифракции света»)	7±1	3±0,5	7±1	3±0,5	7,2 (3,5*)	4,9 (2*)	3,4 (1,1*)
Удельная площадь поверхности, м ² /г (BET ISO 4652)	10	15	11	16	8,5	9,5	13,5

*Паспортные данные заводов-изготовителей для прибора Sedigraph-5100 (метод «отложения осадка»).

В условиях разнообразия требований и условий для ввода тальков, значение приобретают методы их опробования. Следует подчеркнуть, что существуют определенные сложности для тестирования тальков в модельных условиях смоляных и ионных загрязнений, так как степень вводимых упрощений может быть избыточной относительно конкретных целлюлозно-бумажных производств.

Экспресс-метод ГЕОКОМ для анализа талька как адсорбента смоляных примесей в форме микрочастиц: определяется (например, на фотоколориметре КФЭК-2 при длине волны 540 нм) изменение остаточной оптической плотности фильтра золя олеиновой кислоты разной концентрации после диспергирования равного количества (по сухому веществу) анализируемых

тальков при определенной величине pH (кислая схема pH=4,5-5, щелочная схема pH=6,5-6,8). Перемешивание осуществляется на магнитной мешалке в течение 60 мин при скорости 700 об/мин. По результатам лабораторного тестирования тальков в ГЕОКОМ следует, что:

- увеличение дисперсности микропалька способствует увеличению его поглотительной способности. Предел не достигнут даже в наиболее микронизированной форме из состава исследованных образцов. Соответственно, можно полагать, что для не агломерированных форм смолы (микрочастицы) – как в случае золь олеиновой кислоты, по крайней мере, тальк хлоритного типа с большой площадью поверхности (более 15 м²/г) лучше адсорбирует такие примеси. Можно ожидать, что макрочастицы смоляных

включений также будут эффективно нейтрализованы таким тальком. Однако по соотношению цена:качество более приемлемы среднесперсные марки МИТАЛ®;

- марки МИТАЛ® со специальной модификацией поверхности имеют более высокие поглотительные способности, их поведение существенно зависит от pH-среды. Соответственно, лучшие результаты демонстрируют функционализированные марки;

- преимущества тальков хлоритного типа перед тальками карбонатного типа даже в немодифицированном исполнении обусловлены, видимо, геохимической особенностью хлоритов в ассоциации с тальком. Для хлоритов участие ионов Al³⁺ в комплексном анионном радикале увеличивает его отрицательный заряд и требует соответствующей

щей компенсации. Поэтому нарушение связей в таких слоистых минералах (с использованием специальных методов микронизации) обеспечивает рост поверхностных потенциалов, чем, по-видимому, и объясняется сопоставимо большая катионная активность тальков хлоритного типа, которая максимально реализуется при модифицирующей обработке.

Экспресс-метод ГЕОКОМ для анализа талька как адсорбента гидрофобных органических примесей при переработке макулатуры включает:

1. Диспергирование изучаемой вторичной бумажной массы (например, старых журналов – наиболее проблемный вариант) с концентрацией 300 г/л в воде при температуре 30-40°C с помощью высокоскоростного смесителя в емкости из ла-

2. В начале процесса смешения добавляются анализируемые тальки в повторяемых концентрациях.

3. рН-среды регулируется в соответствии с требованиями конкретных производств.

4. После завершения диспергирования сливается бумажная суспензия, высушивается емкость, растворителем снимается осадок на стенках емкости и с мешалки. После удаления растворителя осадок взвешивается с поправкой на содержание сухого остатка растворителя. Минимальный осадок – лучшая работа талька.

Микронизированный высокоанизотропный тальк – перспективный материал для решения проблем смоляных затруднений и адсорбирования гидрофобных примесей в процессах бумажного производства. Особая функциональность обеспечивается модифицировани-

ем талька. Здесь в дополнение к природному потенциалу реализуется эффективный механизм управляемого улучшения свойств. Неорганические добавки, тальк имеют приоритет перед ионными диспергаторами особенно в экологическом аспекте. Осознание ответственности за состояние окружающей среды – нормальная эволюция.

Список литературы.

1. **Biza P.** A modern Solution for Pitch and Stickies Control. – Paper Technology. April, 2001.
2. **Yildirim I.** SURFACE FREE ENERGY CHARACTERIZATION OF POWDERS. – Dissertation Blacksburg, Virginia, 2001.
3. **Фляте Д. М.** Свойства бумаги. – М., Лесная промышленность, 1976.
4. US Patent 4964955 – Method of reducing pitch in pulping and papermaking operations.








**ИСТ
ИНДАСТРИАЛ
СЭППОРТ**

Персональное сопровождение клиента

Экстренные заявки

Таможенная очистка

Экспресс-доставка

Прямые поставки с заводов-изготовителей Китая и Тайваня.

ОБОРУДОВАНИЕ, ЗАПЧАСТИ, РАСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

<ul style="list-style-type: none"> Гофровалы Клеевые валы Сегментные ножи Дисковые ножи Поперечные ножи Сушильные сукна Заточные диски Мотор-редукторы Одежда БДМ Пневмо-подушки Резиновые манжеты 	<ul style="list-style-type: none"> Компоненты гидростанций Электромагнитные муфты Ремни (плоские, клиновые) Паровые головки, шланги Клеевые насосы Сальники, уплотнители Полиуретановые бандажы Оборудование для изготовления ротационных штампов и т.д.
---	--

ООО "ИСТ ИНДАСТРИАЛ СЭППОРТ"

Адрес: 344039, г. Ростов-на-Дону,
ул. Юрская 14, оф. 8

E-mail: eisupport@mail.ru

Телефон: +7 (863) 227-34-56
(моб.) 8 905 430 34 43

www.eisupport.ru