

ISSN 0536 – 1036

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Лесной журнал

Основан в 1833 г.

К 180-летию «Лесного журнала»

2/332

2013



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.2

А.С. Смолин

С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

Смолин Александр Семенович, родился в 1939 г., 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



О РАЗВИТИИ ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА

Проанализированы направления развития технологии бумаги и картона. Показана перспективность использования вторичного волокна, эффективных химических реагентов, поверхностной обработки бумаги и картона.

Ключевые слова: вторичные волокна, межволоконные связи, материалы для гофрокартона, химические реагенты, поверхностная обработка.

Производство бумаги и картона – динамично развивающийся сектор химической переработки древесины и другого растительного сырья. Бумажно-картонные материалы благодаря низкой стоимости, экологической безопасности, возобновляемому сырью и эффективной технологии являются востребованными и конкурентоспособными в различных отраслях производства, *товарооборота, транспорта, социально-бытового и культурного потребления.*

Сравнительно низкая стоимость бумаги и картона связана с доступностью и дешевизной растительных материалов, *возобновляемость сырья определяется* постоянным приростом лесных и других растительных ресурсов, *экологическая безопасность обеспечивается* возможностью использования вторичного волокна и легким биоразложением отходов производства и потребления.

Уникальная способность растительных волокон к межволоконному связеобразованию, определяемая взаимодействием целлюлозы с водой и не требующая каких-либо дополнительных связующих, дает технологии производства бумаги и картона на основе растительных волокон неоспоримые преимущества перед любыми волокнами иного происхождения.

В настоящее время более половины всех растительных волокон, используемых в производстве бумаги и картона, составляют вторичные волокна (табл. 1) [4].

Таблица 1

**Изменение структуры мирового производства волокнистых полуфабрикатов
(% от общего объема) в 1980 – 2010 гг.**

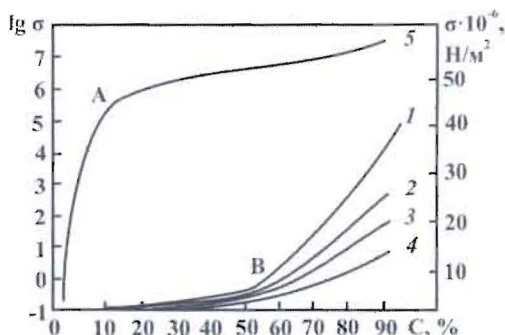
Полуфабрикат	1980	1990	2000	2010	2020*
Макулатура	28	32	44	48	51
Недревесная целлюлоза	3	4	4	4	4
Полуцеллюлоза из древесины	2	1	1	1	1
Механическая древесная масса	17	16	11	9	8
Химическая древесная целлюлоза	50	47	40	38	36

* Прогноз.

Большая часть макулатурного сырья (в России более 80 %) используется для производства картона различных марок. Широко применяется вторичное волокно в композиции санитарно-гигиенических видов бумаги и газетной бумаги. Главным условием расширения ассортимента продукции на основе вторичного волокна является облагораживание и отбелка макулатуры с использованием современных систем флотации и эффективных отбеливающих реагентов [5].

Следует отметить, что практически ни один вид бумаги и картона не выпускается в отсутствии длиноволокнистых полуфабрикатов. Современные воззрения на строение бумажного листа предполагают образование сетчатой структуры из длинных волокон, которые представляют армирующую конструкцию, обеспечивающую основной вклад в прочностные характеристики бумаги и картона. Коротковолокнистые полуфабрикаты, входящие в композицию бумажно-картонных материалов, заполняют ячейки армирующей сетки и играют роль активного наполнителя, т. е. материала, участвующего в связеобразовании и развитии прочности. При этом минеральные пигменты, в обязательном порядке присутствующие в композиции бумаги для печати, служат инертным наполнителем, препятствующим связеобразованию. Если с этих позиций рассмотреть образование листа на основе вторичного волокна, то механизм будет единообразным, так как макулатура любого происхождения всегда содержит длиноволокнистую фракцию, играющую армирующую роль. Более глубокий анализ позволяет предположить, что структура листа есть результат взаимопроникновения армирующей длиноволокнистой сетки и активно наполняющей коротковолокнистой сетки. В целом это взаимопроникновение реализуется в достаточно равномерную и прочную макроструктуру бумаги и картона из зачастую разнородных растительных волокон, основой которой наряду с самими волокнами являются межволоконные связи между однородными и разнородными волокнами. При этом, вероятнее всего, более значимы связи между однородными волокнами.

Рис. 1. Зависимость прочности бумаги σ из целлюлозы, размолотой до 30°ШР, от сухости (С): 1 – сульфатная небеленая хвойная; 2 – сульфатная беленая хвойная; 3 – сульфитная беленая хвойная; 4 – сульфатная беленая лиственная; 5 – логарифмическая кривая



Прочность бумажного полотна определяется прочностью как самих волокон, входящих в композицию материала, так и межволоконных связей. В процессе размола, благодаря развитию поверхности и повышению гибкости и пластичности волокон, увеличивается площадь контактов, что ведет к росту межволоконного связеобразования. Одновременно возникает и развивается отрицательный эффект деструкции волокон, что снижает их прочность. Изменение прочности бумаги и картона в процессе размола есть результат взаимодействия этих процессов, разнонаправленно влияющих на конечный результат.

Формирование структуры листа и развитие его показателей прочности происходит на бумаго- и картоноделательных машинах (БДМ и КДМ) в процессе обезвоживания. Зависимость прочности листа от сухости материала приведена на рис. 1. Анализ логарифмической зависимости 5 позволяет сформулировать ряд положений, характеризующих образование связей между волокнами и природу этих связей [6].

Резкий подъем прочности на участке кривой от начальной концентрации ($\sim 0,1$ %) до сухости 9...10 % связан с фазовым переходом, проявляющимся на сетке БДМ в виде «сухой линии». До перегиба на кривой при сухости 9...10 % (т. А) волокнистая система имела двухфазный характер. Прочность этой системы определялась неустойчивыми тиксотропными связями флокуляционного типа. На участке от начальной концентрации до «сухой линии» удаляется до 95 % всей воды, присутствующей в бумажной массе. При сухости 9...10 % завершается формирование волокнистого фильтрующего слоя, начинается освобождение межволоконных пространств от воды, в бумажное полотно начинает проникать воздух. Образуется трехфазная система, в которой получает развитие граница раздела фаз воздух–вода. С этого момента межволоконные связи зависят от сил поверхностного натяжения воды, влияние которых увеличивается с развитием межфазной границы.

По мере удаления воды силы поверхностного натяжения обеспечивают сближение волокон и увеличение прочности системы. При достижении сухости 55...60 % межволоконные прослойки воды практически исчезают,

вода сохраняется в виде мономолекулярных или близких к ним по толщине слоев, а также внутри волокон. С этого момента начинается интенсивное образование межволоконных водородных связей (т. В), что в конце сушильной части приводит к получению прочного бумажного листа. По мере удаления внутриволоконной влаги увеличивается и прочность самих волокон, поскольку относительно сухое волокно прочнее гидратированного, так как образующие волокно фибриллы представляют менее подвижную связанную внутриволоконную структуру.

Основным направлением развития технологии бумаги и картона является увеличение использования вторичного волокна. При этом значительная часть макулатуры расходуется на производство материалов для гофрокартона.

Составные части тарного картона (лайнер и флутинг) производятся как из свежего волокна (крафт-лайнер и полуцеллюлозный флутинг), так и из вторичного волокна (тест-лайнер и макулатурный флутинг). Известно, что вторичные волокна имеют сниженные бумагообразующие свойства, причем это снижение прогрессирует в результате цикличности использования макулатуры. Основными причинами снижения показателей прочности являются ороговение поверхностных слоев волокна в процессе контактной сушки и термовоздействий гофроагрегата, термодеструкция полисахаридов, деструкция волокон в процессе роспуска и размола, присутствие деградированных химических реагентов, главным образом, крахмала. Установлено, что снижение прочности материала в процессе циклического использования вторичного волокна, главным образом, связано с уменьшением сил межволоконного взаимодействия и, в меньшей степени, со снижением прочности самих волокон (табл. 2) [2].

Основной задачей производителей материалов для гофрокартона является приближение качества тест-лайнера к показателям крафт-лайнера. Эта

Таблица 2

Влияние циклического использования сульфатных хвойных целлюлозных полуфабрикатов на собственную прочность волокна и межволоконные силы связи в листе

Номер цикла	L_0 , м	$F_{св}$, МПа	SV , МПа
0	10440/8030	1,31/1,20	1,75/1,73
1	10170/7880	0,94/0,82	1,38/1,32
2	8850/7680	0,89/0,68	1,31/1,13
3	8750/7540	0,78/0,62	1,16/1,05
4	8670/7330	0,75/0,61	1,13/1,03
5	8460/6320	0,69/0,59	1,09/1,00

Примечания. 1. L_0 – нулевая разрывная длина; $F_{св}$ – силы связи по С.Н. Иванову; SV – когезионная способность по Кларку. 2. В числителе приведены данные для небеленой целлюлозы, в знаменателе – для беленой.

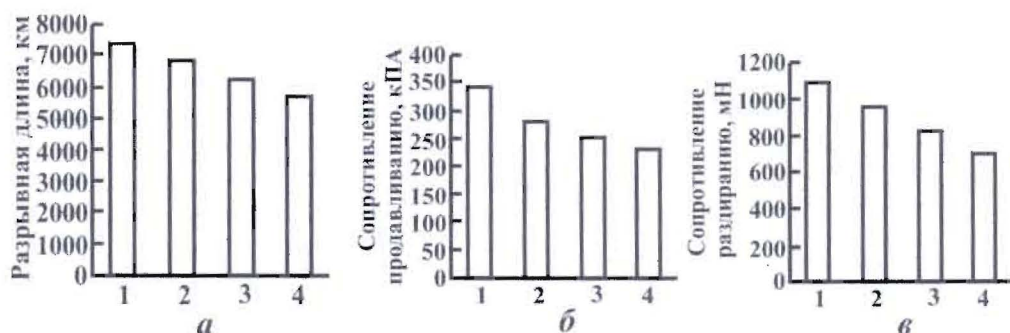


Рис. 2. Изменение прочности показателей макулатурной массы при различных обработках: 1 – МС-5Б + амилаза + крахмал; 2 – МС-5Б + крахмал; 3 – МС-5Б + амилаза; 4 – МС-5Б

комплексная проблема в определенной степени решается путем использования эффективных технологий подготовки макулатурной массы, включающих энергосберегающие системы размола и сортирования, фракционирование и флотацию вторичных волокон, применение ферментов (рис. 2) [3], а также повышение технического уровня основного оборудования потоков производства, в том числе топ-формеры в сеточных частях при производстве многослойного картона, компактные прессовые части с прессами с широкой зоной захвата, пленочные клеильные прессы. В числе эффективных мер повышения качества материалов на основе вторичных волокон следует отметить дозированное использование в композиции свежих длиноволокнистых полуфабрикатов и современных систем упрочняющих химических реагентов полимерного характера.

Эффективные системы химических реагентов получили широкое развитие в период перехода производства бумаги и картона на нейтральный и слабощелочной процессы проклейки материалов. Изменение принципов фиксации мелочи, наполнителей, клеевых частиц сопровождалось широким использованием катионных полимеров. В то же время проявилась проблема катионной потребности, усложнившей использование эффективных катионных реагентов (рис. 3) [7].



Рис. 3. Нейтрализация катионной потребности

Использование современных систем удерживаемости, наряду с применением высокодисперсных карбонатных наполнителей, позволяет производить высокозольные печатные виды бумаги. В сочетании с мелованием бумага для печати может рассматриваться как волокнисто-минеральный композит. Перспективным направлением развития картона-лайнера, в том числе, на макулатурной основе является создание производств картона с верхним белым слоем – наиболее востребованного материала для получения высококачественной гофротары. Для реализации этого направления, помимо современного картоноделательного оборудования, необходим комплекс химических реагентов, обеспечивающих требуемую белизну и гладкость белого покровного слоя.

Сложность в подборе технологии применения химических вспомогательных веществ (ХВВ) в мокрой части БДМ и КДМ проистекает из-за их влияния одновременно на несколько взаимосвязанных процессов, происходящих в сеточной части машин, а именно: формирование макроструктуры, обезвоживание и удерживаемость компонентов бумажной массы. Кроме того, ряд реагентов из числа тех, что используются для интенсификации работы сеточной части машины, влияют и на свойства готовых материалов, выступая в роли связующих и проклеивающих химикатов [1].

Организация межволоконных связей в водно-волоконистых системах и в структуре бумаги и картона во многом зависит от электроповерхностных характеристик волокон. Поэтому достаточно эффективным является использование катионных полиэлектролитов. Дальнейшим развитием применения активных полимерных реагентов является метод создания полислоев на волокнах из катионных полиэлектролитов с последующим связыванием анионными полиэлектролитами. При этом образуются полиэлектролитные комплексы, работающие в качестве связующих и удерживающих реагентов. Практическое применение нашли полиэлектролитные комплексы на основе модифицированного катионного крахмала и карбоксиметилцеллюлозы (рис. 4) [8].

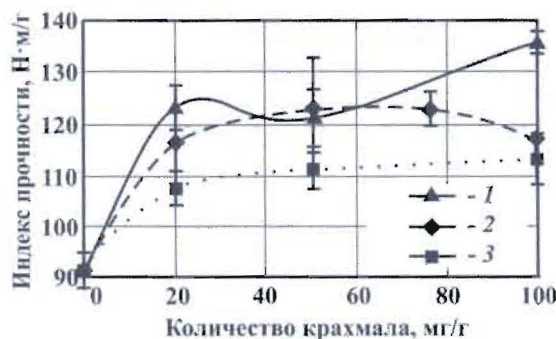
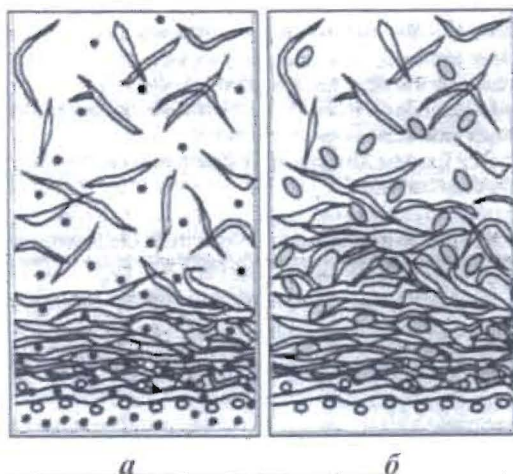


Рис. 4. Влияние полиэлектролитных комплексов на прочность бумаги: 1 – ШР 35, катионный крахмал СЗ = 0,05/КМЦ; 2 – ШР 35, катионный крахмал 0,05; 3 – ШР 35, катионный крахмал 0,015

Рис. 5. Принцип удержания (фиксирования) обычными ХВВ (а) и с помощью волокон-носителей (б)



Более отдаленная перспектива развития существует в использовании наноцеллюлозных волокон как носителей различных химических вспомогательных веществ, крахмальных и проклеивающих материалов и наполнителей. При этом значительно возрастает удерживаемость и, соответственно, эффективность используемых химических реагентов (рис. 5) [9].

В самостоятельный и весьма значимый раздел технологии вырастает поверхностная обработка бумаги и картона. Нанесение на бумагу и картон с одной или обеих сторон проклеивающих материалов, полимерных, пигментных, специальных композиций решает целый ряд экономических и технологических проблем, в том числе расширение ассортимента продукции, улучшение барьерных и печатных характеристик при снижении себестоимости продукции, повышение экологической безопасности производства. Преимущества поверхностной обработки значительно возросли с появлением высокопроизводительных клеильных прессов пленочного типа с нанесением материалов покрытий на валы пресса через специальные головки и последующей передачи покрытия на поверхность бумаги и картона (рис. 6). Использование

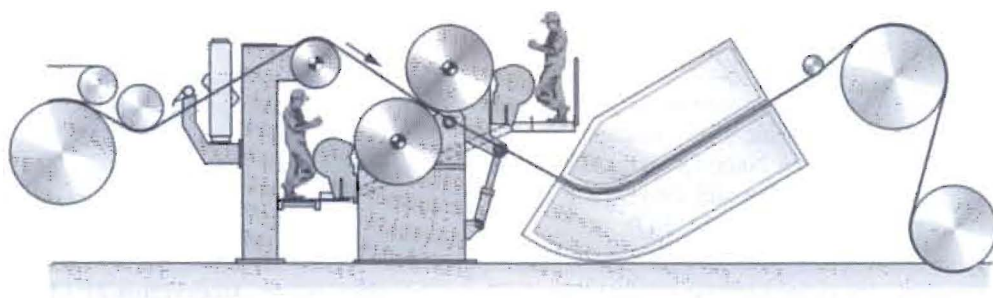


Рис. 6. Пленочный клеильный пресс

плеченных клеильных прессов позволило повысить концентрации наносимых покрытий и значительно снизить нагрузку на досушивающую часть машин. Появилась возможность нанесения крахмальных композиций с концентрацией до 18 %, меловальных паст – до 60 %.

Таким образом, основными направлениями развития технологии бумаги и картона в настоящее время являются:

увеличение объемов использования вторичного волокна и повышение качества материалов на основе макулатуры;

повышение эффективности химических реагентов, используемых в технологии бумаги и картона;

поверхностная обработка бумаги и картона с использованием современного наносающего оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изменение начальной влагонепроницаемости бумажного полотна в присутствии катионных электролитов / Е.С. Николаев [и др.] // Химия растит. сырья. 2010. № 4. С. 167–172.
2. Кулешов А.В., Смолин А.С. Влияние цикличности использования макулатурного волокна на бумагообразующие свойства // Лесн. журн. 2008. № 4. С. 131–139. (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Кулешов А.В., Смолин А.С. Характеристика макулатурного волокна после ферментативного удаления крахмала // Лесн. журн. 2009. № 9. С. 115–120. (Изв. высш. учеб. заведений).
4. Проект «Лиственница». Сочетание периодической и непрерывной сульфатной варки как путь повышения конкурентоспособности интегрированного предприятия / Э.Л. Аким [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. № 9. С. 20–27.
5. Смолин А.С., Кулешов А.В., Ванчаков М.В. Вторичные волокнистые материалы из отходов производства и потребления картонно-бумажной продукции // Росс. хим. журн. 2011. Т. LV. № 1. С. 50–56.
6. Смолин А.С. Межволоконные связи и макроструктура бумаги и картона: автореф. дис. д-ра техн. наук СПб., 1999. 23 с.
7. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Ярко П. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов // Химия растит. сырья. 2009. № 1. С. 177–189.
8. Смолин А.С., Шабиев Р.О. Комплексные исследования электроповерхностных явлений в гидросuspensionях растительных волокон // Лесн. журн. 2011. № 6. С. 124–133. (Изв. высш. учеб. заведений).
9. Schlosser H. Nano Disperse Cellulose und Nano Fibrillierte Cellulose – neue Produkte für die Herstellung und Veredelung von Papier und Karton // Wochenblatt für Papierfabrikation. 2008. № 6. S. 252–263.

Поступила 21.12.12

A.S. Smolin

Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers

The Development of Paper and Cardboard Technology

The article analyzes development trends of paper and cardboard technology; it shows prospects of using recycled fiber, effective chemicals and surface treatment of paper and cardboard.

Key words: recycled fiber, interfiber bonding, materials for corrugated cardboard, chemicals, surface treatment.
