

ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (on-line)



ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

1•2010

УДК 676.22.664.1:676.017.42

ДЕЙСТВИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА ПРОЦЕСС РОСПУСКА МАКУЛАТУРНОГО СЫРЬЯ

© А.А. Комиссаренков¹, В.Г. Хорьков^{2*}

¹Санкт-Петербургский государственный университет растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198092 (Россия)

²Фойт Пэйпер Текнолоджи Раша, Конногвардейский бульвар, 4А, под. 3, Санкт-Петербург, 190000 (Россия). E-mail: Vladimir.Khorkov@voith.com

Рассмотрено влияние химических реагентов на процесс роспуска макулатурного сырья с точки зрения протекания реакций роспуска как суммы процессов, связанных со смачиванием, набуханием макулатуры, адсорбцией реагентов, приводящей к барьерному эффекту отталкивания волокон, а также *redox* реакций, устраняющих клейкость макулатурной массы.

Ключевые слова: макулатура, роспуск, НИПАВ, гидроразбиватель.

Введение

Сохранению формы и структуры бумаги при ее погружении в воду способствует наличие межволоконных сил связи в листе, главным образом водородных связей. Высокая гидрофильность волокон и составляющих их макромолекул целлюлозы обуславливает активное проникновение воды в поры и капилляры структуры бумаги. При этом волокна начинают процесс набухания, связи между ними ослабевают, что способствует разволокнению материала [1].

Предельное насыщение материала водой завершается при условии гидратации доступных гидроксильных групп. Однако дальнедействующие силы сохраняют набухшую форму листа. Механическое воздействие на подготовленный к роспуску материал приводит к его сепарации, т.е. разделению на отдельные волокна.

Практика роспуска макулатурного сырья и технологического брака обращает внимание до настоящего времени на процесс механического воздействия на набухший целлюлозный материал, применяя различное основное оборудование в виде гидроразбивателей, а также дополнительные аппараты, разрушающие мелкие нераспустившиеся пучки и узелки макулатуры (энтштиперы, супратоны, фибратоны, рифайнеры) [2].

Коллоидно-химические представления о разрушении бумажного листа в воде позволяют предположить о возможном влиянии реагентов на процесс роспуска. Такое влияние возможно за счет изменения плотности заряда микромозаичной структуры бумажного листа на ранней стадии взаимодействия материала с водой, а также за счет увеличения скорости набухания волокон.

Цель работы состояла в проверке влияния добавок ряда реагентов при роспуске макулатуры МС-7Б на эффективность процесса, оценивая его только по остаточному содержанию нераспустившихся узелков и пучков, которые, вероятно, связаны ранее использованными функциональными реагентами.

Экспериментальная часть

В качестве добавок при роспуске применяли реагенты, способные изменить набухаемость и смачиваемость макулатуры, а также снижать электростатический эффект на микромозаичных неоднородностях целлюлозного волокна за счет окислительно-восстановительных сорбционных процессов. Перечень реагентов и их краткая характеристика приведены в таблице 1.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Таблица 1. Реагенты, использованные при роспуске макулатуры

№ п/п	Наименование реагента	Основные характеристики товарного продукта	Концентрация рабочего раствора, %
1	Сиалит-30	Коллоидный силикат натрия с массовой долей диоксида кремния 30%; силикатный модуль 51,6; pH=10; плотность 1,2 г·см ⁻³	3
2	Неонол АФ9-10, Синтанол АЛМ-10	Алкилполиэтиленгликоливые эфиры на основе первичных жирных спиртов	0,1
3	Жидкое стекло	Натриевое жидкое стекло с массовой долей диоксида кремния 30%; силикатный модуль 3,3; плотность 1,45 г·см ⁻³	3
4	NaKМЦ	Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, растворимость 97%; pH=9	2
5	S-Bond	Катионированный крахмал, СЗ=0,056; 30% р-р; pH=4,8; степень клейстеризации при 95 °С =77 сек	2
6	Аквапел-320	Алкилкетендимер (АКД), содержание сухого вещества 20%; плотность 0,993 г·см ⁻³	10
7	Сентодор	Смесь аминов: 1. Алкилдиметиламмоний хлорид 2. Октилдецилдиметиламмоний хлорид 3. Диактилдиметиламмоний хлорид 4. Дицетилдиметиламмоний хлорид 1-2-3-4=20-15-6-9%	50
8	Пероксид водорода	Массовая доля основного вещества 37,6%; плотность 1,45 г·см ⁻³	

Роспуск макулатуры марки МС-7Б проводили в лабораторном гидроразбивателе вертикального типа без направляющих планок с нижним расположением ротора диаметром 95 мм. Частота вращения ротора составляла 820 об/мин.

Концентрация макулатурной массы при роспуске составляла 2,1% в объеме ванны гидроразбивателя, равном 16,5 дм³. Время роспуска оставалось постоянным и равным 1 ч.

Эффективность режимов роспуска макулатуры с применением различных реагентов оценивали весовым методом по содержанию нераспустившихся пучков волокон, высушенных при 105 °С, до постоянной массы. Сепарацию и выделение пучков волокон осуществляли на лабораторной сортировке [3].

Обсуждение результатов

В таблице 2 приведены данные о влиянии различных добавок на кинетику роспуска и основные характеристики распущенной макулатурной массы.

Применение в качестве интенсификаторов роспуска коллоидного силиката натрия, а также НПАВ не показало их преимуществ в данном процессе в сравнении с кинетикой роспуска без добавок по показателю остаточного содержания нераспущенных узелков целлюлозного материала (табл. 2, поз. 1, 2). Однако следует отметить, что процесс роспуска макулатуры без химических добавок имеет функцию, близкую к экспоненциальной, т.е. после 60 мин роспуска дальнейшего повышения качества не наблюдается. Такой асимптотический характер процесса роспуска без введения химических добавок характерен для затухающего процесса. В этом случае, вероятно, требуется для завершения роспуска макулатурной массы, содержащей пучки волокон, увеличить число оборотов ротора гидроразбивателя, изменить его конструкцию или применять дополнительную аппаратуру типа энтштиппер для разрушения этих пучков.

Добавки реагента Сиалит-30 изменяют положение кинетических кривых роспуска макулатуры в зависимости от расхода реагента. Анализ этих кривых указывает на то, что при большем времени роспуска можно получить более качественную макулатурную массу без значительного количества пучков нераспущенного волокна.

Следует отметить, что использование указанных реагентов требует оптимизации расхода добавок, так как прямой зависимости эффективности действия этих добавок на содержание пучков целлюлозы в массе не прослеживалось. Это может быть связано также с адсорбцией коллоидного кремнезема в точках склейки целлюлозных волокон, образующих узелки, количество которых может изменяться от вида макулатуры.

Использование НПАВ при роспуске макулатуры приводит к улучшенному смачиванию массы и, как следствие, выделению большого количества ингредиентов из состава макулатуры, что повышает значение pH массы. В этом случае можно предположить о протекающем процессе облагораживания макулатурной массы с использованием НПАВ в качестве добавки [3].

Таблица 2. Оценка влияния реагентов на характеристики процесса роспуска макулатуры

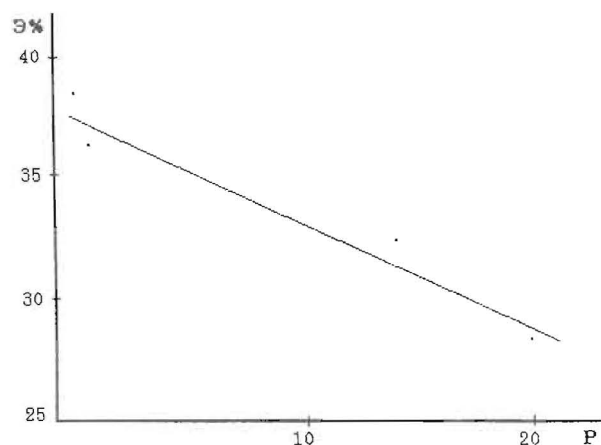
№ п/п	Реагент (основное вещество)	Расход реагентов % а.с.в	рН исх суспензии	рН после роспуска	°ШР	Остаточное количество пучков, % а.с.в. за время роспуска, мин		
						20	40	60
1	Сиалит-30 (SiO ₂)	—	8,0	8,4	27	0,94	0,62	0,52
		0,06	8,2	8,4	26	1,00	0,80	0,70
		0,12	8,4	8,4	25	1,00	0,80	0,60
		0,30	8,4	8,4	23	1,10	0,80	0,70
		0,60	8,5	8,5	22	1,10	1,00	0,70
2	Неонол АФ9-10	0,001	8,6	8,6	28	1,00	0,90	0,60
		0,005	8,5	8,5	27	1,00	0,70	0,50
		0,01	8,8	8,8	26	1,10	0,88	0,74
		0,10	8,6	8,6	23	1,10	0,90	0,66
3	Сиалит-30/неонол АФ9-10 Смесь 1 : 1	0,12-const						
		0,001	8,4	8,4	20	0,78	0,60	0,54
		0,01	8,6	8,6	24	1,08	0,66	0,58
		0,01	8,6	8,6	28	0,98	0,66	0,52
4	Жидкое стекло (SiO ₂)	0,03	8,4	8,4	28	1,04	0,80	0,62
		0,12	8,6	8,6	25	0,86	0,62	0,40
		0,30	8,4	8,4	23	1,22	0,82	0,62
5	Na-КМЦ	0,1	8,6	8,6	27	0,72	0,60	0,46
		0,5	8,6	8,6	31	0,76	0,46	0,38
6	Крахмал катионный СЗ-0,056	0,1	8,2	8,2	25	1,00	0,76	0,60
		0,5	8,2	8,2	25	0,66	0,50	0,38
7	Сентодор	0,05	8,2	8,2	25	1,00	0,62	0,42
		0,20	8,2	8,2	25	1,00	0,62	0,40
		0,50	8,0	8,0	25	1,00	0,56	0,36
8	Аквапел 320	0,05	8,0	8,0	24	1,10	0,72	0,54
		0,1	8,0	8,0	24	1,04	0,78	0,56
		0,5	8,6	8,6	25	1,06	0,76	0,60
9	Аквапел 320/Сентодор	0,05-const						
		0,05	8,6	8,6	27	0,90	0,44	0,30
		0,50	8,6	8,6	31	0,86	0,38	0,22
10	Сиалит-30/H ₂ O ₂	0,12-const						
		0,18	8,4	8,4	29	0,88	0,60	0,44
		0,88	9,4	9,4	27	0,90	0,58	0,38
		2,6	8,7	8,7	25	0,76	0,42	0,30
		2,6* (без SiO ₂)	9,4	9,4	23	1,08	0,78	0,52

Совместное действие смеси двух реагентов Сиалит-30 при расходе 1,2 кг макулатуры и Неонола АФ9-10 при расходе до 0,1 кг/т макулатуры повышает эффективность роспуска макулатуры в сравнении с использованием реагентов отдельно (табл. 2, поз. 3). При использовании в качестве НПАВ смеси Неонол АФ 9-10 – Селитанал АЛМ-10 (1 : 1) при общем расходе 0,1 кг/т макулатуры эффективность процесса дополнительно увеличивается, что указывает на особые свойства такой системы, проявляющейся, вероятно, в качестве смачивателя и диспергатора. Действие таких добавок может быть связано с перераспределением атаки реагентов на точки склейки волокон целлюлозы, что приводит к смачиванию участков склейки и разделению волокон.

Для оценки влияния компонентов смеси дополнительно распускали макулатуру с применением смеси Сиалит-30 и Синтанол АЛМ-10, проявившей большой эффект из рассмотренных НПАВ.

Расход Сиалита-30 изменялся от 0,5 до 5 кг/т макулатуры, а расход Силитанола АЛМ-10 – от 0,5 до 5 кг/т макулатуры.

На рисунке представлена функция влияния массных соотношений указанных реагентов на эффективность роспуска макулатуры. В этом случае имеется только тенденция снижения эффективности роспуска с увеличением массного соотношения, так как абсолютные значения эффективности процесса изменяются в пределах 10%.



Изменение эффективности процесса розпуска макулатуры (Э, %) от массового соотношения реагентов Сиалит-30/Синтанол АЛМ 10 (Р)

Специфическая адсорбция компонентов смеси не требует больших расходов и резких изменений массовых соотношений реагентов.

С целью более сильного воздействия на матрицу макулатурного сырья в процессе розпуска на стадии набухания за счет увеличения щелочности массы в качестве добавки вводили жидкое стекло (табл. 2, поз. 4). Действие этого реагента практически не отличалась от действия Сиалита-30, несмотря на избыточное содержание гидроксида натрия (10%). При этом добавка жидкого стекла мало сказывается на значении pH волокнистой суспензии после розпуска, но изменяет кинетику процесса. При расходе реагента, равном 0,12% к а.с.в. (по SiO_2), наблюдается практически линейная зависимость снижения содержания нераспустившихся пучков от времени реакции розпуска. В данном случае под реакцией розпуска следует понимать сумму процессов, связанных с набуханием макулатуры, адсорбцией отрицательно заряженных коллоидов и возникновением барьерного эффекта отталкивания волокон друг от друга.

Более родственная целлюлозному материалу структура NaKMnO_4 обуславливает более высокую адсорбцию препарата на целлюлозном материале. В связи с этим обнаруживается и достаточно сильное влияние Na-KMnO_4 на процесс розпуска. Увеличение расхода добавки от 0,1 до 0,5% к а.с.в. приводит к увеличению эффективности процесса от 11,5 до 26,9% в сравнении с розпуском без добавок, одновременно с изменением степени помола массы (табл. 2, поз. 5).

Катиноактивные вещества на процессе розпуска макулатуры влияют в большей степени, чем анионоактивные препараты (табл. 2, поз. 6, 7).

Сильнокатионированный крахмал степенью замещения 0,056 при расходе 0,5% к а.с.в. приводит к уменьшению пучков при розпуске макулатуры до 0,38 %, что на 26,9% меньше, чем без добавки реагента. В данном случае адсорбция крахмала на волокнах целлюлозной массы приводит к возникновению электрической составляющей отталкивания модифицированных волокон целлюлозы друг от друга. При незначительном расходе реагента только часть волокон имеет положительный заряд, что приводит к обратному розпуску эффекту слипания волокон.

При организации розпуска макулатуры с применением катионного крахмала расход реагента требуется оптимизировать.

Сильнокатионные реагенты на основе четверичных аммониевых солей при расходах от 0,05 до 0,5% к а.с.в. повышают эффективность розпуска макулатуры на 19,2–30,8% в сравнении с розпуском без добавок. Механизм действия реагента аналогичен катионному крахмалу без учета влияния конформаций макромолекул крахмала, т.е. носит исключительно электростатический характер. В связи с сильнокатионным зарядом качественный эффект при розпуске проявляется уже при расходе 0,5 кг/т макулатуры.

Реакционноспособный алкилкетендимер может взаимодействовать с OH-группами целлюлозных волокон с образованием бета-кетозэфирной связи, что приводит к экранированию участка целлюлозы гидрофобным радикалом жирнокислотного остатка. В этом случае проявляется незначительный эффект флотации массы без качественного снижения концентрации нераспустившихся пучков волокон.

Смесь, состоящая из гидрофобизирующего компонента (АКД) и аминных препаратов (сентозор), проявляет особый эффект разволокнения макулатуры до содержания пучков волокон, равного 0,22%. Это обстоятельство может быть связано с действием образовавшегося комплексного соединения, подобного полиэлектролитным комплексам [5]. Такие соединения способны участвовать в процессе нейтрализации мозаичных зарядов на целлюлозных волокнах и, возможно, в реакции солюбилизации клеящих частиц макулатурной массы, что изменяет их липкость.

Введение в макулатурную массу в качестве интенсификатора роспуска пероксида водорода приводит к линейному снижению содержания пучков массного брака в макулатурной массе (табл. 2, поз. 10). В реакции окисления клеевых остатков в макулатурной массе в нормальных условиях прореагировало 88% H_2O_2 , остаточное содержание пероксида водорода, равное 1,1 г/дм³, делает невозможным прямое использование массы при изготовлении бумаги и требует дополнительной операции разложения окислителя.

В случае применения смеси, состоящей из коллоидного силиката натрия и такого же количества пероксида водорода, остаточное содержание окислителя составляло 0,051 г/дм³. В новых условиях роспуска макулатуры с применением стабилизатора разложения H_2O_2 прореагировало более 99% реагента с увеличением эффективности процесса по содержанию нераспустившихся целлюлозных пучков на 42,3% в сравнении с экспериментом без добавки Сиалита-30.

Снижение расхода окислителя приводит к закономерному увеличению доли нераспустившихся пучков волокон макулатурной массы. Остаточное вредное содержание окислителя в массе после роспуска в значительной степени зависит от соотношения коллоидного силиката натрия и пероксида водорода. При соотношении, близком к 1 : 1, в дисперсионной среде H_2O_2 не обнаружено, а эффективность действия такой бинарной добавки, в сравнении с данными без добавок реагентов, выше на 15,4%.

Данная система, содержащая коллоидный силикат натрия и перексид водорода, с практической стороны является наиболее эффективной, позволяющей использовать ее при роспуске высокопроклеенных образцов макулатуры и технологического брака. Эта композиция была апробирована в промышленных условиях при роспуске технологического брака, содержащего в составе бумаге амидоэпихлоргидридную смолу. Данные производственного роспуска приведены в таблице 3.

Полученная масса при уменьшенном расходе H_2O_2 , но при дополнительном введении силиказоля, не содержащая избыточного количества окислителя, может быть направлена в основной технологический процесс.

Таблица 3. Производственные испытания роспуска технологического брака

Показатели процесса	Вариант роспуска	
	1	2
Масса загрузки, кг	586	569
Расход H_2O_2 38%, дм ³	18	7
Расход сиалит-30, 30%, дм ³	—	5
Остаточная концентрация H_2O_2 , г/дм ³	0,6	—
Концентрация массы, %	6,4	6,2
Время роспуска, час	2	2
Степень помола, °Шр	71	70
Длина волокон, дг	22	19

Выводы

1. Изучено влияние различных химических реагентов в качестве добавок при роспуске макулатурного сырья по показателю остаточного содержания нераспустившихся узелков и пучков целлюлозных волокон и предложены различные варианты прямого или косвенного действия на эффективность процесса.

2. Показано, что выбранные бинарные композиции на основе катаноактивных веществ и гидрофобизирующих веществ, а также композиции, включающие пероксид водорода и коллоидный силикат натрия, обеспечивают низкий процент остаточных узелков нераспустившихся волокон и технологичность процесса.

Список литературы

1. Клак Дж. Технология целлюлозы. М., 1983. 456 с.
2. Papermaking Science Technology (a series of 19 books covering the Current Technology and future trends) Book 7 Recycling Fiber and Deinking. Chapter 9, 1998.
3. А.с. №718519 (Россия) Прибор для определения степени розпуска волокнистых материалов / А.А. Гаузе, В.П. Беяков, О.А. Терентьев, Ю.М. Федоров. 1980.
4. Хорьков В.Г., Комиссаренков А.А. Облагораживание макулатурной массы в процессе розпуска вторичного сырья // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. №9. С. 44–48.
5. Кабанов В.А. Полиэлектrolитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74. №1. С. 5–23.

Поступило в редакцию 29 июня 2009 г