

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



ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

1•2010

УДК 676.22.664.1: 676.017.42

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ В ПРОЦЕССЕ РОСПУСКА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 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 Россия, Конногвардейский бульвар, 4А, под. 3, Санкт-Петербург, 190000 (Россия), E-mail: Vladimir.Khorkov@voith.com

Представлены экспериментальные данные по применению полиэлектролитов в процессе роспуска макулатуры с целью кондиционирования массы для последующего ее использования в композиции бумаги с оценкой качества образца отливки. Использование в качестве добавок катионного полиэлектролита (КПЭ), а также анионного полиэлектролита (АПЭ) в составе полиэлектролитного комплекса (ПЭК) позволяет получать образцы с высокими прочностными показателями, на 70% превышающие показатели бумаги без применения регулирующих процесс добавок.

Ключевые слова: макулатура, облагораживание, роспуск, полиэлектролиты, модифицированные полиэлектролиты, управление качеством бумаги.

Введение

Переработка макулатуры включает операцию ее облагораживания, которая приводит, по российской терминологии, к получению отбеленной целлюлозной массы [1]. Однако процесс облагораживания должен рассматриваться также и с точки зрения подготовки массы до кондиционного состояния, обеспечивающего бесперебойную работу всего технологического цикла изготовления продукции высокого качества из макулатурного сырья.

Не исключая все аспекты современной технологической схемы переработки макулатуры для получения облагороженной макулатурной массы, которая содержит три контура ее подготовки [2], разработана и химическая составляющая процесса облагораживания, включающая щелочную и кислотную стадии, например для получения из макулатуры санитарно-бытовых видов бумаги [3].

Влияние химических реагентов на процесс массоподготовки неоспоримо, однако их действие не всегда эффективно с точки зрения сохранения целлюлозного волокна, образования стоков с высокими параметрами наличия вредных веществ, изменением значений pH среды, требующим в дальнейшем корректировки, т.е. увеличения расходов на дополнительные реагенты. Постадийная химическая обработка макулатурной массы приводит к депонированию примесей в оборотной воде, требует операций промывки массы, что или скажется на качестве продукции, или резко увеличивает расходы свежей воды.

Многостадийная массоподготовка при облагораживании макулатурного сырья с получением качественной массы приводит к потерям волокна и наполнителя, которые составляют основную массу твердых отходов – скопов, что дополняет расходы на его переработку и захоронение [4].

Представляется перспективным проводить облагораживание макулатурной массы на начальной стадии массоподготовки, т.е. в процессе роспуска макулатуры с использованием реакционно-способных реагентов для ускорения роспуска и кондиционирования массы, что является определенной гарантией исключения проблем в технологии изготовления продукции.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

В работе в качестве добавок при роспуске макулатуры использовали катионный полиэлектrolит ВПК-402, латекс SB278 и анионный флокулянт «Магнафлок 338» на основе гидролизованного полиакриламида.

Роспуск проводили в лабораторных условиях на примере макулатуры марки МС-7Б и МС-5Б аналогично работе [1].

В таблице 1 представлены физико-механические характеристики лабораторных образцов бумаги для офсетной печати массой 55 г/м^2 , изготовленной на основе макулатуры МС-7Б при различных расходах катионного полиэлектrolита и температуры роспуска.

Образцы отливок бумаги, полученные с применением катионного полиэлектrolита (КПЭ), отличались более высокой прочностью, которая с увеличением содержания реагента изменялась нелинейно. Увеличение расхода КПЭ свыше 1 кг/т целлюлозы приводит к снижению прочности образцов отливок бумаги, вероятно, за счет вовлечения «анионного мусора» в состав бумаги в связи с его избытком в данной макулатурной массе. Перераспределение «анионного мусора» в композиции бумажной массе при роспуске макулатурного сырья в различных условиях приводит также к изменению показателя сорности бумаги, особенно заметное при увеличении до 60°C температуры роспуска.

Механизм действия катионных полиэлектrolитов является электростатическим [5]. Полиэлектrolиты с малой массой (10^5) нейтрализуют поверхностный заряд бумажной массы, включая также примесные частицы, и вызывают флокуляцию. Катионы с большой массой воздействуют электростатически и посредством образования мостиков, которые обуславливают прирост прочности бумаги.

Обсуждение результатов

Длинная молекула полиэлектrolита адсорбируется на диспергированных частицах бумажной массы отрицательными участками. Вытянутые в раствор неадсорбированные участки такой молекулы (хвосты, петли), будучи заряженными положительно, притягивают отрицательные частицы из дисперсионной среды. При избытке полиэлектrolита все частицы целлюлозной массы приобретают высокий положительный заряд, что может снизить эффективность его использования.

Влияние расхода КПЭ при роспуске макулатуры МС-5Б при изготовлении образцов отливок массой 140 г/м^2 представлено в таблице 2.

В этом случае наблюдается устойчивое увеличение прочностных характеристик образцов отливок с увеличением расхода КПЭ, которое снижается при увеличении температуры роспуска. Можно предложить, что максимальное количество КПЭ расходуется на нейтрализацию избыточного заряда массы, а сорбированный КПЭ участвует в новой реакции связеобразования.

Композиция катионной полиэлектrolит-латекс не выявила преимуществ использования при роспуске макулатуры МС-5Б в связи с тем, что каждый компонент выполнял свою функцию по отдельности. При этом даже максимальный расход полиэлектrolита не решал задачу ионного осаждения латекса в связи с высокой адсорбционной насыщенностью, т.е. высокой стабилизацией, что отражалось на характеристиках образцов отливок картона.

Отсутствие признаков образования новой композиции в системе полиэлектrolит-латекс определило поиск другой композиции.

Таблица 1. Влияние расхода катионного полиэлектrolита при роспуске макулатуры марки МС – 7Б на показатели качества образцов отливок бумаги массой 55 г/м^2

№ п/п	Температура роспуска, $^\circ\text{C}$	Расход ВПК-402, кг/т	Разрывная длина, км	Белизна, %	Сорность, шт/м^2	Зольность, %
1	20	-	3,1	91	76	3,6
2	20	0,1	3,5	91,4	90	5,3
3	20	0,5	4,9	91,4	87	3,3
4	40	0,5	4,0	91,9	89	3,0
5	60	0,5	4,6	96,4	16	2,3
6	20	1,0	5,1	91,6	54	3,1
7	20	1,5	3,6	92,2	45	3,9
8	20	2,0	4,1	91,4	48	3,2

Таблица 2. Оценка совместного действия катионного полиэлектrolита и латекса при роспуске макулатуры МС-5Б на показатели качества отливок образцов картона массой 140 г/м²

№ п/п	Расход кг/т		Разрушающее усилие, Н	Абсолютное сопротивление продавливанию, кгс/см ²	Зольность, %
	ВПК-402	латекс			
1	—	—	9,0	4,0	0,73
2	—	5	9,0	3,8	0,74
3	0,1	—	10,8	4,6	0,72
4	0,1	5	10,5	4,5	0,72
5	0,5	—	10,5	4,7	0,74
6	0,5	5	9,6	4,3	0,72
7	0,5	5	9,5	4,3	0,72
8	0,5	5	10,0	4,4	0,74
9	1	—	10,0	4,7	0,74
10	1	5	9,8	4,3	0,76
11	1,5	—	11,9	5,7	0,73
12	1,5	5	10,9	4,6	0,73
13	2	—	11,8	5,8	0,72
14	2	5	11,4	4,4	0,72

В качестве добавки при роспуске макулатуры МС-1 и МС-7Б (1 : 1) в данном процессе использовали катионный полиэлектrolит ВПК-402 и анионный полиэлектrolит (АПЭ) «Магнофлок 338», при различных расходах обеспечивающих получение полиэлектrolитных комплексов (ПЭК) за счет реакций кооперативного взаимодействия функциональных групп полимеров.

При изменении соотношения исходных полиэлектrolитов при их смешении получают либо нестехиометрические водорастворимые, либо стехиометрические нерастворимы в воде ПЭК [6]. С целью исключения образования в локальном объеме распускаемой волокнистой массы добавку при роспуске вводили в виде меловой суспензии, т.е. с использованием модифицированного ПЭК-наполнителя.

Модифицирование мела полиэлектrolитами проводили путем последовательной обработки суспензии мела указанными реагентами при расходах, отнесенных к фазе мела. Расход мела при роспуске макулатуры постоянно оставался равным 10 кг/т макулатуры.

Высокий катионный заряд и относительно низкая степень полимеризации ($>10 \cdot 10^5$) катионного полиэлектrolита увеличивают скорость взаимодействия с гидрофильной поверхностью тонкодисперсного мела с перезарядкой его поверхности. Это, в свою очередь, предопределяет эффективность электростатического взаимодействия флокулянта анионного типа с модифицированной в результате адсорбции катионного полиэлектrolита поверхностью наполнителя. В результате такого взаимодействия за счет реализации кооперативного связывания сегментов поликатионов с полианионами образуются поверхностные ПЭК, формирующие поверхностные свойства твердой фазы. При этом введение в массу при роспуске макулатуры модифицированного ПЭК-наполнителя исключает возможное образование третьей фазы с неопределенными свойствами в связи с возможным достижением стехиометрических соотношений реагентом и появлением нерастворимых соединений в виде комплексов стехиометрического состава.

Результаты эффективности действия добавок на основе мела, модифицированного ПЭК в процессе роспуска макулатуры МС-1 и МС-7Б (1 : 1), по оценке физико-механических свойств бумаги для офсетной печати массой 55 г/м² приведены в таблице 3.

В этом случае наблюдаются стабилизация и увеличение прочностных характеристик бумаги с высокой зольностью, особенно заметное по показателю «разрывная длина» (рис. 1).

Увеличение расхода КПЭ на фоне постоянного расхода АПЭ приводит к линейному увеличению прочности бумаги на 68% при других устойчивых показателях (рис. 1, кривая 1).

Изменение расхода АПЭ при постоянном расходе КПЭ также приводит к увеличению прочности бумаги, но в меньшей степени. Прирост показателя «разрывная длина» равен 43%. Влияние суммарного расхода реагентов при постоянном соотношении КПЭ/АПЭ=1 также прослеживается слабо и не имеет аддитивного характера.

Эти обстоятельства указывают на специфическое действие таких комплексов в процессе роспуска и качества образцов отливок бумаги, полученных с применением модифицированных гетерогенных добавок.

Специфика роспуска макулатуры и формирование свойств бумаги могут зависеть от соотношений компонентов ПЭК, а также условий их приготовления [6].

Это обстоятельство подтверждается данными рисунка 2, где влияние комплексов типа «гость-хозяин» наглядно проявляется по показателю «разрывная длина».

Таблица 3. Влияние полиэлектролитных комплексов (ПЭК) различного состава на основе ВПК-402 и «Магнофлок 338» в фазе мела на показатели бумаги для офсетной печати массой 55 г/м² после роспуска макулатуры МС-1А и МС-5Б (1 : 1)

№ п/п	Расход ВПК-402, кг/т	Расход «Магнофлока», кг/т	Расход мела, кг/т	Разруш. усилие, Н (кгс)	Относительное удлинение, %	Стойкость поверхности по Деннису	Белизна, %	Непрозрачность, %	Сорность, число соринок на 1 м ² , шт.	Зольность, %
х.п	0	0	0	22 (2,3)	0,7	5	92	88	126	10,9
1	0	0	10	21 (2,2)	0,6	5	93	91	110	11,8
2	0,5	0,1	10	27 (2,8)	0,8	7	92	93	117	12,2
3	0,5	1	10	32 (3,3)	0,7	7	93	94	102	12,1
4	0,5	1,5	10	31 (3,2)	0,8	7	92	94	113	12,0
5	0,5	2	10	30 (3,1)	0,9	6	92	93	130	11,5
6	0,1	0,5	10	30 (3,1)	0,7	6	94	91	121	11,9
7	1	0,5	10	31 (3,2)	0,8	8	93	92	131	12,0
8	1,5	0,5	10	33 (3,4)	0,7	8	92	93	129	12,1
9	2	0,5	10	35 (3,6)	0,7	8	91	94	127	12,2
10	0,1	0,1	10	24 (2,5)	0,7	7	93	93	125	11,9
11	0,5	0,5	10	30 (3,1)	0,8	8	93	93	122	12,0
12	1	1	10	32 (3,3)	0,9	8	92	92	122	11,8
13	1,5	1,5	10	31 (3,2)	1,0	9	90	94	130	12,2
14	2	2	10	31 (3,2)	0,9	8	93	93	138	11,9

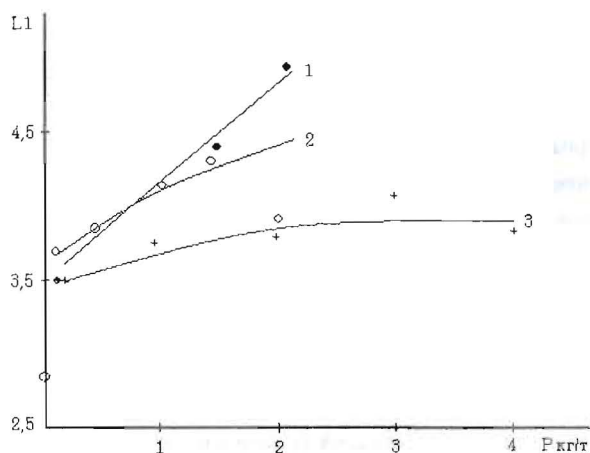


Рис. 1. Изменение показателя бумаги «разрывная длина» (L_1 , км) в зависимости от расхода ПЭК на основе ВПК-402 и «Магнофлок 338» (P , кг/т) в составе модифицированного мела при расходе 10 кг/т при изменяющихся содержаниях компонентов ПЭК. 1 – ВПК-402; при постоянном расходе Магнофлок 338 – 0,5 кг/т; 2 – «Магнофлок 338»; при постоянном расходе ВПК-402 – 0,5 кг/т; 3 – Общий расход компонентов ПЭК; при соотношении ВПК-402/«Магнофлок 338» = 1

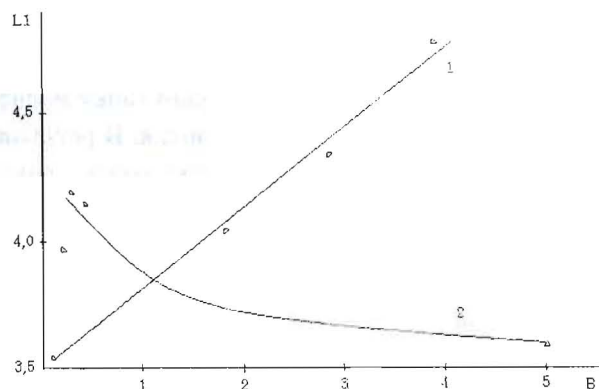


Рис. 2. Изменение показателя бумаги «разрывная длина» (L_1 , км) в зависимости от соотношения компонентов ПЭК (ВПК-402/«Магнофлок», B) в составе модифицированного мела. 1 – при постоянном содержании «Магнофлока», 0,5 кг/т; 2 – при постоянном содержании ВПК-402, 0,5 кг/т

В случае использования мела модифицированного ПЭК, значимыми при роспуске макулатуры и формировании свойств бумаги являются электростатический и стереохимический факторы. Электростатический фактор связан с пропорциональным увеличением заряда мела модифицированного по мере увеличения соотношения КПЭ/АПЭ (рис. 2, кривая 1). Влияние стереохимического фактора в комплексе на поверхности мела проявляется также при увеличении соотношения КПЭ/АПЭ при постоянном содержании КПЭ в твердой фазе (рис. 2, кривая 2). В этом случае, вероятно, изменяется конформация комплекса, т.е. образуется «разреженный» наноразмерный слой ПЭК, умеренно участвующий в процессе связеобразования. Косвенным подтверждением процесса могут служить данные обратных величин КПЭ/АПЭ, т.е. 0,5 и 0,2, для которых «разрывная длина» была практически постоянной и составляла $3,55 \pm 0,5$ км.

Наличие свободных функциональных групп в ПЭК на поверхности мела, иерархия положения полиэлектролитов в системе «гость-хозяин» определяют возможность образования мостиковых связей за счет дополнительного участия хвостиков и петель анионного полиэлектролита на внешнем слое ПЭК.

При низком содержании КПЭ в ПЭК преимущественно процессом в формировании свойств бумаги из макулатуры может быть стереохимический фактор в связи с уменьшением электростатической составляющей процесса связеобразования.

Изменение соотношения КПЭ/АПЭ и порядок обработки мела полиэлектролитами приводят на стадии изготовления бумаги их макулатурного сырья к эффекту упрочнения образцов отливок по различным механизмам связеобразования.

Выводы

1. Применение реагентов в начале процесса переработки макулатуры позволяет полностью использовать реакционный потенциал добавки, которая действует не только как кондиционер в период роспуска, его влияние также распространяется на конечный результат технологического процесса изготовления бумаги.

2. Действие полиэлектролитов в процессе роспуска обеспечивает облагораживание макулатурной массы, что приводит к повышению качества продукции.

3. Управление процессом изготовления бумаги возможно при использовании в качестве добавки полиэлектролитных комплексов, иммобилизованных на поверхности мела путем изменения отношения реагирующих веществ с образованием композиций типа «гость-хозяин», а также расхода добавок.

Список литературы

1. Пузырев С.С., Тюрин Е.Т., Волков В.А., Ковалева О.П. Облагороженная макулатурная масса: технология, свойства, применение // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. №7. С. 64–67.
2. Pfalzer L., Secondary is not second best // Pulp and Paper Asia. 2000. №4. P. 22–23.
3. Ackermann C., Putz H.-J., Gottsching L. Effect of pulping conditions on deinking of wood-containing recovered paper grades // Pulp and Paper Canada. 1999. №4. P. 37–41.
4. Дулькин Д.А. Утилизация осадков и макулатуры, не используемой в бумажном производстве // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. №6. С. 50–55.
5. Хесселинк Ф. Адсорбция полиэлектролитов из разбавленного раствора // Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: пер с англ. / под ред. Г. Парфита, К.М. Рочестера, М., 1986. С. 435–477.
6. Кабанов В.А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74. №1. С. 3–23.

Поступило в редакцию 29 июня 2009 г.