

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»

В.В. Хованский, В.К. Дубовый, П.М. Кейзер

Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона

Часть 2

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2013

УДК 676.1:661.728 (075)

ББК 35.77я7

X-683

Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учебное пособие. - СПбГТУРП. СПб., 2013. Часть 2 – 70с.

В части 2 учебного пособия рассмотрены отечественные и импортные химические вспомогательные вещества для улучшения анионно-катионного баланса массы, удержания компонентов бумажной массы, для поверхностной проклейки бумаги и картона. Одновременно рассмотрены технология и особенности применения указанных выше вспомогательных химикатов.

Учебное пособие предназначено для студентов, бакалавров и магистров, обучающихся на химико-технологическом факультете.

Табл. 10. Ил. 26.

Рецензенты: доцент кафедры целлюлозно-бумажной промышленности СПбЛТУ, канд. техн. наук Е. Г. Смирнова;

доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии СПбГТУРП, канд. техн. наук Н. П. Мидуков.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

Редактор и корректор Т. А. Смирнова

Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2013 г., поз. 116.

Подп. к печати 10.10.13. Формат 60×84/16. Бумага тип. №1. Печать офсетная.

Печ. л. 4,5. Уч.-изд. л. 4,5. Тираж 100 экз. Изд. № 116. Цена "С". Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, СПб., 198095, ул. Ивана Черных, 4.

© Санкт-Петербургский государственный
технологический университет
растительных полимеров, 2013

© Хованский В.В., Дубовый В.К.,
Кейзер П.М., 2013

В.В. Хованский В.К. Дубовый П.М. Кейзер

**Применение химических
вспомогательных веществ
в производстве бумаги и картона**

Часть 2

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2013

Введение

В первой части учебного пособия рассматривались такие виды химических вспомогательных веществ как органические и неорганические связующие, антивспениватели, биоциды, а также вещества, придающие бумаге и картону термостойкость.

Во второй части учебного пособия рассматриваются химические вспомогательные вещества для удержания компонентов бумажной массы, химикаты для поверхностной проклейки, а также технология и особенности применения этих химических вспомогательных веществ.

7. Роль химических вспомогательных веществ в создании и управлении анионно-катионным балансом бумажной массы

В настоящее время перед бумажниками стоят две во многом взаимоисключающие задачи. С одной стороны, необходимо сокращать по требованию экологов удельный расход воды в производстве бумаги и картона. С другой стороны в бумажное производство все больше вовлекаются химические вспомогательные вещества, увеличивающие минерализацию оборотной воды, что снижает эффективность их применения для улучшения качества бумаги и картона.

Рассматривая тему применения химических функциональных средств в технологии бумажно-картонной продукции, следует остановиться на одной из характерных особенностей достигнутого этапа развития химии бумаги – это зависимость эффективности производства и качества продукции от катионно-анионного баланса бумажной массы. Как результат этого явления – применение технологии бумаги в кислой и слабощелочной среде. Видимые неоспоримые преимущества новой технологии обусловили проблему, так называемой, «катионной потребности» бумажной массы.

Поверхность волокна в водной среде приобретает отрицательный заряд, т.е. водно-волокнистая система обладает электроотрицательным потенциалом. Такие факторы как полидисперсность массы, размол, наполнение, биодеструкция волокна, замкнутость оборотной воды для бумажной массы из первичного волокна, те же

факторы, плюс большой спектр растворенных и взвешенных частиц для бумажной массы из макулатурного волокна, обуславливают присутствие в названных массах существенных долей мелкодисперсных взвешенных и коллоидных частиц.

Они, как и волокна, несут отрицательный заряд, но в отличие от волокна характеризуются значительно более развитой удельной поверхностью, способной адсорбировать весомую часть катионных продуктов. Эти частицы, по существу, адсорбенты катионных химикатов, относятся к неизбежным, но нежелательным ингредиентам бумажной массы и объединяются под термином «анионные загрязнения».

Количественно анионные загрязнения характеризуются выше названной «катионной потребностью», т.е. количеством катионных зарядов, необходимых для нейтрализации суммарного отрицательного заряда анионных загрязнений в бумажной массе. О катионной потребности бумажной массы судят по содержанию анионных загрязнений в единице объема подсеточной воды. В зависимости от вида массы (первичное или макулатурное волокно) катионная потребность может находиться в широких пределах – от десятков до нескольких сотен мг-экв./л. Теоретически обоснованы и практически подтверждены пределы 20-50 мг-экв./л.

Таким образом, анионно-катионный баланс бумажной массы управляется соотношением отрицательных и положительных потенциалов компонентов бумажной массы. На рис. 7.1 представлена примерная схема компонентов анионно-катионного баланса бумажной массы.

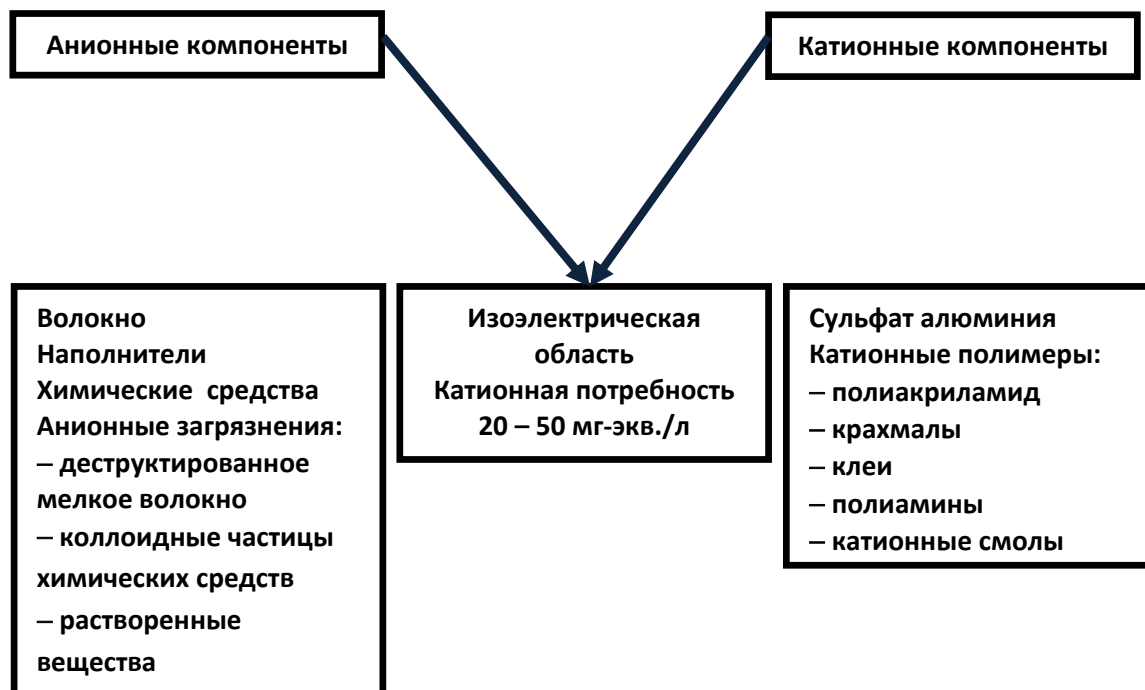


Рис. 7.1. Схема компонентов анионно-катионного баланса бумажной массы

Приведенная на рис. 7.1 схема, содержит перечень компонентов массы, возможных к применению в технологии бумаги и картона. Но бумажная масса всегда содержит анионные ингредиенты – волокно и анионные загрязнения, катионные ингредиенты – катионные полимеры и /или катионные мономеры и олигомеры.

Убедительным объяснением главной причины, обусловившей проблему катионной потребности бумажной массы, является почти полное выведение из нее сульфата алюминия. Если обратиться к данным на рис. 7.2 наглядно демонстрирующих зависимость продуктов гидролиза сульфата алюминия от pH, то нетрудно убедиться в придании ими высокого положительного потенциала среды в широкой области pH – от 1 до 9.

Именно в эту область попадает интервал возможных значений pH 4,5-8,5 для бумагоделательной технологии. Учитывая, что сульфат алюминия является высокоэффективным коагулянтom и его расходы в массу при кислом способе производства составляют 10-20 кг/т продукции, то проблема анионных загрязнений не возникает. Однако, переход в нейтральную и слабощелочную область pH сопровождается снижением общего положительного потенциала форм гидролиза сульфата алюминия. Для его повышения требуется повышение содержания сульфата алюминия, расход которого может достигать 30 и более кг/т бумаги и картона. Наблюдаемый характер зависимости продуктов гидролиза алюминия не позволяет эффективно применять традиционные канифольные клеи при нейтральной технологии. В этой технологии больший вес приобрели новые канифольные продукты – высокосмоляные канифольные дисперсии анионного и катионного типа, требующие меньших расходов сульфата алюминия, либо более перспективного продукта – полиоксихлорида алюминия.

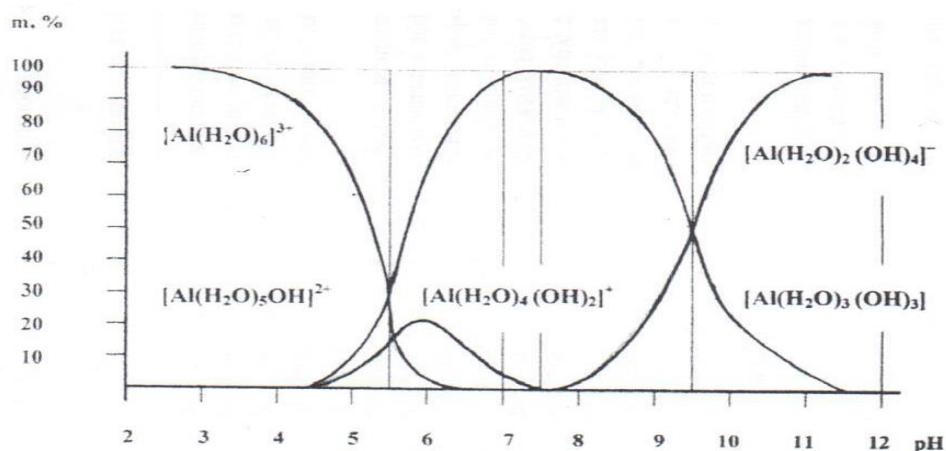


Рис. 7.2. Зависимость продуктов гидролиза сульфата алюминия в воде от значений pH

В современной нейтральной технологии, исключившей из массы катионные формы сульфата алюминия, отсутствуют коагулянты подобного катионного потенциала и диапазона действия, а новые катионные клеи, крахмалы, упрочняющие смолы, имея другую целевую функцию и соответствующие низкие расходы (0,1-10 кг/т), не могут полноценно компенсировать потребность массы в катионных ингредиентах. И учитывая высокую адсорбционную активность анионных загрязнений, данные катионные продукты расходуются на их нейтрализацию в ущерб прямому функциональному назначению. Таким образом, неотрегулированный фактор катионной потребности ведет к малоэффективному использованию целевых катионных продуктов, обуславливает их перерасход и снижение экономических показателей производства.

Для снижения негативного действия фактора катионной потребности массы рекомендуется применять так называемые фиксаторы – катионные полимерные продукты для компенсации отрицательного потенциала анионных загрязнений и закрепления их в формируемом бумажном полотне. Те же функции, по существу, выполняют различные системы удержания волокна, наполнителя, взвешенных и коллоидных частиц массы: бинарные, тройные и более сложные комбинации химических продуктов. Нетрудно заметить, что это дополнительно задаваемые в массу вспомогательные химические средства, которые имеют цель более полно обеспечить функциональное назначение основных химикатов – клеев, крахмалов, упрочняющих смол и др. А все дополнительное – это увеличение себестоимости и снижение экономических показателей. Очевидно, что общее повышение затрат на подобный комплекс составляет заметную величину в себестоимости 1т бумаги или картона и редкие производители могут пойти на подобные расходы. Естественно, отсутствие такой возможности снижает конкурентоспособность технологии и качества продукции.

Принципиально новым решением в снижении необходимого и достаточного набора химических средств является использование полимерных катионных смол комплексного действия во всем диапазоне pH бумагоделательного процесса. Это уже рассмотренные выше смолы «Ультрарез DS». А также фиксатор анионных загрязнений «Ультрафикс Р-127».

7.1. Отечественные и импортные химикаты для улучшения анионно-катионного баланса массы

ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз» выпускает три разновидности смолы DS: «Ультрарез DS-100», «Ультрарез DS-125», «Ультрарез DS-100», «Ультрарез DS-150».

Смолы DS отличаются содержанием сухих веществ. Для указанных марок смол содержание сухих веществ составляет 10,12,5 и 15 % соответственно.

Основные характеристики клеев приведены ниже в табл. 7.1.

Смола для повышения прочности бумаги и картона «Ультрарез DS» является водным раствором высокомолекулярной полимерной смолы и выпускается по ТУ 2453-008-70048729-2008 «Смола для упрочнения бумаги и картона «Ультрарез DS». Имеет санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.01.03.245П.089769.10.08 от 23.10.08 и разрешен в качестве проклеивающего агента в производстве бумаги и картона, используемых в контакте с пищевыми продуктами.

Таблица 7.1

Основные свойства смолы «Ультрарез»

Показатель	Норма для марки «Ультрарез DS-100»	Норма для марки «Ультрарез DS-125»	Норма для марки «Ультрарез DS-150»
Внешний вид	Бесцветная, либо с желтым оттенком вязкая однородная жидкость без посторонних включений.		
pH при 20° С	3,0 - 4,5	3,0 - 4,5	3,0 - 4,5
Содержание сухих веществ, %	10,0 ± 0,5	12,0 ± 0,5	15,0 ± 0,5
Динамическая вязкость при 25°С, мПа.с	300 - 2 500	700 - 5 500	3 000 – 10 000

Смола «Ультрарез DS» применяется с целью повышения механической прочности бумаги и картона в сухом состоянии, повышения удержания мелкого волокна, проклеивающих веществ и наполнителя. Применяется взамен катионного крахмала, что способствует снижению содержания растворенного крахмала в бумажной массе, осветлению и очистке оборотной воды.

Смола «Ультрарез DS» является сополимером акриламида и катионного мономера. По суммарному заряду является катионной, однако проявляет амфотерные свойства, так как кроме катионных групп содержит и анионные группы. За счет катионных групп молекулы смолы активно взаимодействуют с анионными компонентами бумажной массы, хорошо адсорбируются на волокнах целлюлозы. Анионные же группы смолы взаимодействуют с другими химикатами, проявляющими катионные свойства. Используя эти механизмы, можно добиться более разностороннего действия смолы в такой сложной и многокомпонентной системе, как бумажная масса, как макулатурная бумажная масса. Назначение смолы «Ультрарез DS», как уже говорилось, это повышение прочности бумаги и картона в сухом состоянии, как при катионном крахмале. Однако, катионный

крахмал имеет ряд недостатков и не позволяет решить многие проблемы бумажников, возникающие при работе с загрязненной макулатурной массой и при высокой замкнутости водооборота. В частности катионный крахмал недостаточно эффективно очищает оборотную воду от анионных загрязнений, замедляет обезвоживание бумажной массы на сеточном столе, его эффективность резко снижается после насыщения оборотной воды растворимыми солями, сам крахмал может быть причиной развития бактерий. Отчасти это связано с тем, что катионный крахмал имеет низкую плотность катионного заряда в своей полимерной цепочке (лишь 1-2 % гидроксильных групп крахмала замещены на катионные), а также и с тем, что сам является прекрасной пищей для бактерий.

Смола «Ультрарез DS» во многом лишена указанных недостатков – имеет более высокую плотность катионного заряда, менее чувствительна к загрязненной воде и практически несъедобна для бактерий. Упрочняющий эффект смолы значительно может быть усилен, если она работает в специально подобранной системе, где вспомогательные добавки как катионные, так и анионные образуют комплексную систему, усиливают действие смолы и дают целый ряд дополнительных преимуществ в сравнении с крахмалом. Справедливости ради следует добавить, что не только катионный крахмал слабо работает в загрязненной системе. Малоэффективен также катионный полиакриламид, не нашли практического применения в макулатуре и комплексные системы, основанные на силиказоле.

Преимущество смолы в комплексной системе выражается в том, что достигается эффективная коагуляция растворенных и взвешенных веществ, снижается мутность крахмала и как важный совокупный результат достигается резкое улучшение обезвоживания массы на сеточном столе, повышается сухость полотна после прессования, снижаются энергозатраты на сушку, то есть растет производительность бумагоделательного оборудования.

Немаловажно, что при этом достигается экономия клея АКД, дополнительно растет прочность бумаги и картона, снижается биозагрязненность потока и повышается чистота оборотной и сточных вод.

В качестве вспомогательных химикатов для смолы «Ультрарез DS» в комплексной системе удержания используется катионный фиксатор «Ультрафикс Р-127», небольшая добавка глинозема, полиакриламид.

Смола «Ультрарез DS» работает в широкой области рН от 4,5 до 9,0, не обладает свойствами влагопрочности и термореактивности, т.е. эффект влагопрочности отсутствует, а эффект упрочнения достигается сразу на накате БДМ.

ЗАО «Завод клеевых эмульсий «СКИФ» выпускает одну марку катионного фиксатора «Ультрафикс Р-127». Технические характеристики «Ультрафикс Р-127» представлены в табл. 7.2.

Катионный препарат для фиксации анионных загрязнений «Ультрафикс Р-127» или просто Фиксатор выпускается по ТУ 2227-007-70048729-2008 «Препарат для фиксации анионных загрязнений». Имеет санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.01.03.222.П.069904 от 11.08.08 г. разрешен для использования в бумаге и картоне, имеющем контакт с пищевыми продуктами.

Таблица 7.2

Марки и технические характеристики «Ультрафикс Р-127»

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Однородная жидкость без посторонних включений от светло-желтого до желтого цвета
Динамическая вязкость, мПа·с	750 ± 250
Массовая доля сухих веществ, %	$27,0 \pm 1,0$
рН 10 %-го водного раствора	$6,0 \pm 1,5$

Фиксатор является водным раствором синтетического катионного полимера с высокой плотностью катионного заряда. Предназначен для добавки в бумажную массу на основе целлюлозы или макулатуры с целью фиксации анионных загрязнений, присутствующих в бумажной массе. При добавлении фиксатора происходит коагуляция растворенных и взвешенных анионных веществ, снижение катионной потребности бумажной массы, улучшаются процессы удержания и проклейки в бумаге и картоне.

Катионные фиксаторы анионных загрязнений широко используются за рубежом. ЗАО «Завод клеевых эмульсий «СКИФ» освоил выпуск высокоэффективного препарата аналогичного назначения для ЦБП России.

Широкое использование макулатуры, высокая замкнутость оборотной воды, применение крахмалов приводит к тому, что в бумажной массе и оборотной воде содержится много растворенных и взвешенных загрязняющих веществ, при этом создаются благоприятные условия для развития бактерий и других микроорганизмов, способствующих порче и дальнейшему повышению степени загрязненности бумажной массы продуктами биодеструкции. Подавляющее большинство этих веществ несут анионный заряд и объединяются под общим термином «анионные загрязнения». Эти

вещества органического происхождения. Они включают в себя продукты деструкции целлюлозного волокна, крахмала, растворимых и взвешенных примесей, содержащихся в макулатуре, а также гуминовые кислоты и другие растворенные примеси, которые могут поступать с речной водой.

Анионные загрязнения из-за малого коллоидного размера имеют очень развитую поверхность, окружают волокна и создают вокруг них барьер из коллоидных частиц. Этот барьер препятствует формированию полноценных водородных связей между волокнами и препятствует осаждению на волокнах частиц проклеивающих и вспомогательных химикатов. Кроме того, имея очень развитую поверхность, коллоидные и взвешенные частицы адсорбируют на себя значительную долю упрочняющих и проклеивающих химикатов.

Количество анионных загрязнений принято характеризовать так называемой катионной потребностью бумажной массы. Катионная потребность определяется как количество стандартного катионного полимера, необходимого для нейтрализации общего анионного коллоидного заряда в единице объема бумажной массы (точнее, воды от бумажной массы). Катионная потребность выражается в единицах мг-экв./л, где миллиграмм-эквиваленты относятся к количеству стандартного катионного полимера, имеющего в молекулярной структуре стандартное количество катионных групп четвертичного аммония.

Анализ макулатурной бумажной массы нескольких предприятий показал, что в исследованных образцах промышленной макулатурной массы катионная потребность колеблется от минимального уровня 90 мг-экв./л до 170 мг-экв./л. Свежая макулатурная масса, приготовленная на свежей воде, имела катионную потребность около 60 мг-экв./л и эта величина в процессе хранения увеличивалась. Небеленая сульфатная целлюлоза имела катионную потребность около 30 мг-экв./л.

Можно добавить, что оптимальной величиной катионной потребности целлюлозной массы считается 20-30 мг-экв./л, т.е. небольшая величина, соответствующая слабо отрицательному заряду бумажной массы. Для макулатурной массы эта величина будет несколько больше.

Считается, что именно при оптимальной величине катионной потребности целлюлозной массы достигаются наилучшие условия для формирования межволоконных связей в бумаге, наиболее высокое удержание химикатов, наименьшие отложения на прессах и оборудовании и другие преимущества.

Целью добавки фиксатора является частичная или полная нейтрализация заряда анионных загрязнений, их коагуляция и устранение указанных барьеров вокруг волокон. Благодаря очищению межволоконного пространства от анионного мусора химикаты получают доступ к волокнам и действие проклеивающих, упрочняющих и других химикатов заметно усиливается.

Все виды катионных химикатов, добавляемых в бумажную массу при нейтральной проклейке бумаги и картона, взаимодействуют с анионными загрязнениями и частично нейтрализуют их. В числе этих катионных химикатов катионный крахмал, катионные смолы, катионный полиакриламид, оксихлорид алюминия, глинозем (которые тоже иногда используются) и собственно, фиксаторы.

Почему именно фиксатор типа «Ультрафикс Р-127» имеет преимущество перед всеми перечисленными катионными химикатами. Ответ весьма прост – потому, что он обладает максимальной плотностью катионного заряда и способен нейтрализовать и коагулировать те анионные загрязнения, которые не под силу другим катионным химикатам. Например, в катионном крахмале лишь около 3-5 % ангидроглюкозных единиц (элементарных звеньев крахмала) содержит катионную группу четвертичного аммония, а в фиксаторе «Ультрафикс Р-127» 100 % элементарных звеньев содержат катионные группы.

При исследованиях сравнительной эффективности катионных химикатов оказалось, что при дозировке в макулатурную массу:

-1 кг/т «Ультрафикс Р-127» снижал катионную потребность массы на 12-14 мг-экв./л;

-1 кг/т глинозема снижал катионную потребность массы на 3,5 мг-экв./л;

-1 кг/т катионного крахмала снижал катионную потребность массы на 1,5 мг-экв./л.

Из этих данных видно, насколько эффективнее подавляет анионные загрязнения специализированный химикат «Ультрафикс Р-127» в сравнении с другими химикатами.

На одном из предприятий, уже использовавшем катионный крахмал для удержания клея АКД, но имевшем проблемы с повышенным расходом клея, после подачи катионного фиксатора «Ультрафикс Р-127» расход клея АКД снизился практически в 2 раза.

Способ подачи фиксатора анионных загрязнений не представляет существенных трудностей. Его подают в бумажную массу в промежутке от машинного бассейна до БПУ при обычном расходе 1,0-1,5 кг/т. Перед подачей разбавляют водой. Конкретную точку дозировки и расход целесообразно уточнять на месте.

Основные выводы и решения для снижения содержания анионных загрязнений в технологическом потоке массы (снижение катионной потребности массы):

а) переход на нейтральную технологию бумаги и картона, особенно в вариантах исключения применения сульфата алюминия, создал проблему высокой катионной потребности массы; снижение этого показателя до приемлемых величин выполняется фиксаторами анионных загрязнений; для этой цели в рекомендуемых нами технологиях применяются «Ультрафикс Р-127» и катионные смолы «Ультрарез DS»;

б) фиксатор анионных загрязнений «Ультрафикс Р-127» подается в очищенную массу после роспуска макулатуры либо в массу после размола, либо перед насосом композиционного бассейна; расход по товарному продукту 1,0-1,2 кг/т;

в) учитывая, что волокнистая масса является электроотрицательной с большим содержанием анионных включений, а основные химические продукты являются катионными, то применение фиксатора анионного «мусора» оправдано, так как резко снижает их содержание и экономит химические продукты, которые без фиксатора неэффективно расходовались бы на эти включения.

8. Химические вспомогательные вещества для удержания компонентов бумажной массы фирмы «БАСФ»

Химикаты и теория процесса удержания в наибольшей степени разработаны фирмой «БАСФ». При этом эксперты этой фирмы дают развернутое определение процесса удержания и принципов действия химикатов, применяемых для данной цели.

8.1. Понятие удержания

Решающий процесс производства бумаги – отделение твердой фазы от жидкой. Производитель бумаги применяет для этого сетку, на которой оседают твердые компоненты бумажной массы, в то время как жидкая часть – вода – проходит через ячейки сетки. Разделение обеих фаз, конечно, неокончательное, так как твердые частицы на сетке еще содержат воду, а подсеточная (отфильтрованная) вода содержит массу твердого материала, особенно мелкие волокна и наполнители. Чем меньше твердых материалов содержит отфильтрованная вода, значит, тем больше они удерживаются на сетке, тем выше удержание. Различают понятия «общее удержание» («over all» – англ.) и удержание «первого пропуска» («first pass retention» - англ.) рис. 8.1.

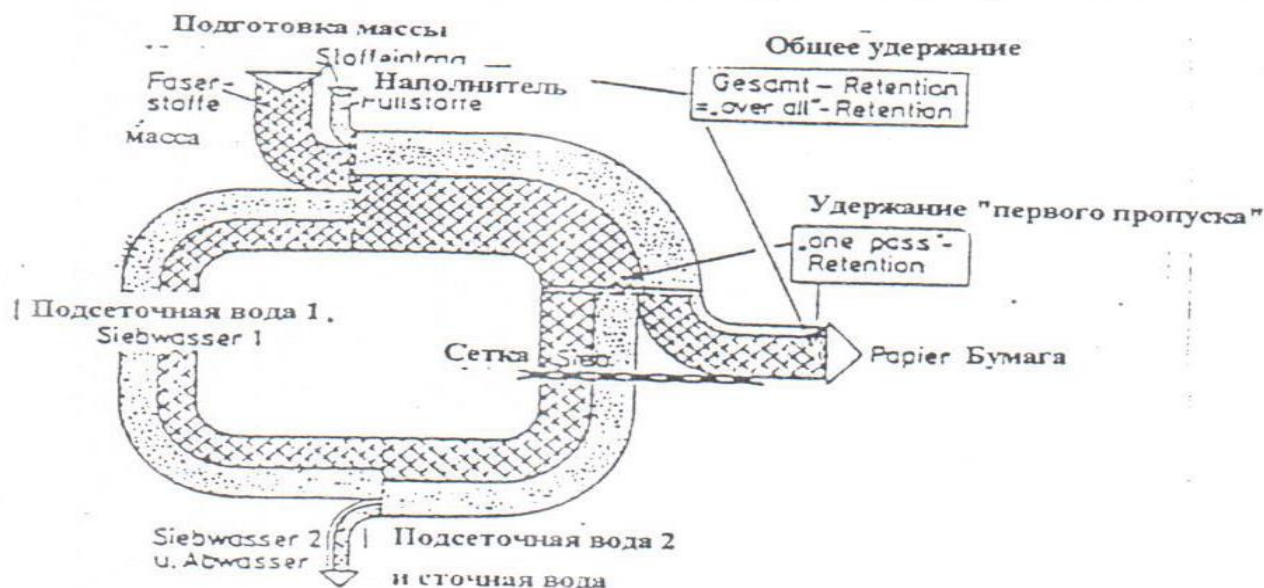


Рис. 8.1. «Общее» удержание и удержание «первого пропуска»

Последнее подсчитывают по формуле из концентрации твердых веществ суспензии напорного ящика и подсеточной воды:

$$y = \left(1 - \frac{C_{\text{фильтр. вода}}}{C_{\text{напорный ящик}}} \right) \times 100, \%,$$

где y – удержание;

C – концентрация.

Если нужно знать удержание определенного компонента бумажного материала, например, удержание наполнителя, то концентрации в подсеточной воде и напорном ящике нужно умножить на долю этих компонентов соответствующего содержания твердого вещества:

$$y = \left(1 - \frac{C_{\text{фильтр.}} \times a_{\text{фильтр. вода}}}{C_{\text{напорный ящик}} \times a_{\text{бумажная масса}}} \right) \times 100, \%$$

где a – содержание золы, %.

Но эти формулы не совсем правильны, поскольку из определенного объема концентрации напорного ящика возникает тот же объем отфильтрованной воды. При этом не учитывается, что бумажное полотно после отделения подсеточной воды содержит еще много воды, которая должна «уйти» в сушильной части и прессах. Так как, с другой стороны, отфильтрованная вода представляет основную часть воды, которую нужно удалить, и так как определение удержания «первого пропуска» всегда предпринимается при одних и тех же условиях, ошибка в формуле может не учитываться. Для наглядности:

если принять, что концентрация бумажной массы в напорном ящике составляет 1 % и что бумага входит в мокрые прессы с содержанием воды 80 %, при удержании 50 % это означает, что примерно 98 % воды удаляется до сушильной части. Из этого следует, что значения удержания, вычисленные по вышеуказанной формуле, отличаются примерно на 1 % от действительных значений, но это тоже неточное определение, если отделяемая в этой части вода используется отдельно от подсеточной воды.

Под общим удержанием, важным с экономической точки зрения, подразумевают выраженное в процентах отношение количества выработанной на накате машины бумаги к количеству внесенных в напорный ящик твердых веществ. Так как для общего удержания обеспечение циркуляции воды, связь с другими бумагоделательными машинами и регенерация воды играют большую роль, его нахождение в каждый момент невозможно и не представляет интереса для характеристики продуктивности бумагоделательной машины.

В то время как волокна из суспензии бумажной массы, в общем, относительно хорошо могут быть удержаны на сетке, мелкие волокна и наполнители легко проходят через сетку и через ячейки в образующемся на сетке слое. Отметим, что мелкие волокна и наполнители дешевле, чем свежий волокнистый материал, и имеют большое влияние на качество бумаги. Их оптимальное удержание оказывает большое влияние на экономичность бумагоделательной машины и на качество бумаги. Так как они легко попадают в сточные воды и могут их загрязнять, а их применение экономит сырьевые материалы, удержание имеет большое влияние на экологические характеристики бумажного производства.

Улучшение удержания означает, что в бумаге может фиксироваться больше наполнителя, что может означать бóльшую белизну, бóльшую непрозрачность, лучшую пригодность для печати, меньшие расходы волокна, но и меньшую прочность полотна. Через повышение содержания наполнителя получают значительно меньшую двусторонность бумаги, так как распределение наполнителя по толщине – в направлении Z – становится более равномерным. Бóльшее удержание означает, что при одинаковом составе концентрация твердых веществ в суспензии напорного ящика может стать меньше, и следствием является более равномерная продукция и лучшее формование полотна. Меньшая концентрация массы напорного ящика означает меньшую подверженность твердых веществ к высаждению, а если удержание лучше, то это относится именно к веществам, подверженным выпадению в осадок. Меньшая концентрация абразивных веществ – наполнителей в бумажной массе ведет к меньшему

износу сеток, а если меньше абразивных материалов, это ведет и к меньшей закупорке сеток. Вследствие меньшей концентрации твердых веществ в подсеточной воде облегчается работа установки локальной очистки и регенерации веществ, и уменьшается нагрузка на установки для очистки сточных вод.

На рис. 8.2 представлены преимущества применения хорошего средства удержания.

О степени удержания можно судить с учетом некоторых условий. Здесь главную роль играют в первую очередь тип машины, сырье, вода, качество бумаги и ее масса 1 квадратного метра. Легко увидеть, что при производстве однослойного картона с массой 300 г/м² удержание ниже 90 % - плохое, в то время как 40 %-ное удержание при производстве туалетной бумаги может быть очень хорошим показателем.



Рис. 8.2. Схема действия одного средства удержания

Чем быстрее сетка БДМ движется над обезвоживающимися элементами, тем меньше времени на отделение воды. Поэтому скорость процесса разделения на «твердое – жидкое» определяет скорость движения сетки, скорость и производительность БДМ. Это означает, что обезвоживание на сетке БДМ имеет большое экономическое значение. К

тому же освобождение воды фильтрованием через сетку дешевле, чем прессованием или выпариванием в сушильной части машины.

Обезвоживанием на БДМ можно управлять с помощью открытой поверхности сетки и с помощью перепада давления над и под сеткой. Чем больше оба этих значения (особенно открытая поверхность сетки), тем требуемое твердо-жидкое разделение происходит хуже, тем меньше удержание, тем проблематичнее процесс производства бумаги и тем хуже качество. Если открытая площадь сетки большая, через ячейки проходят в первую очередь мелкие волокна и наполнители, которые также важны для хорошей пригодности бумаги к печати и которые представляют собой дешевое сырье. Повторное использование большей части подсеточной воды на разбавление композиции позволяет обогащать мелкими волокнами и наполнителем массную суспензию напорного ящика и, как результат, дает большее содержание этих субстанций в готовой бумаге, но лучше сразу обеспечить стабильное оптимальное для качества удержание этих веществ в бумаге.

В последние десятилетия машиностроителям и производителям сеток с помощью новых методов производства бумаги, элементов обезвоживания и сеточных конструкций – нужно вспомнить о таких понятиях как «дуоформер» и «многослойная сетка» - удалось повысить удержание и обезвоживание до такой степени, которую раньше нельзя было вообразить. Несмотря на это, возможно и необходимо достичь тех же целей с помощью применения соответствующих химических вспомогательных материалов - средств удержания. Такие продукты, улучшающие удержание наполнителей и тонких волокон и ускоряющие обезвоживание через сетку БДМ, применяются несколько лет.

8.2. Химическая природа средств удержания

Средства удержания разделяют на различные классы:

- неорганические средства удержания;
- средства на основе органических природных материалов;
- синтетические органические, растворимые в воде полимеры.

Неорганические средства удержания

В первую очередь это соли алюминия. С помощью открытия в 1807 году Иллигом смоляной проклейки в производство бумаги был введен сульфат алюминия, который в бумажной промышленности называется глиноземом, но сначала начали применять квасцы - сульфат калия-алюминия. Сульфат алюминия имеет свойство удержания.

Важнейшие причины применения сульфата алюминия – осуществление смоляной проклейки и улучшение свойств быстроходных БДМ, т.е. уменьшение провала осадка через фиксацию смолы и других вредных и клеящих веществ на волокнистых материалах и наполнителях.

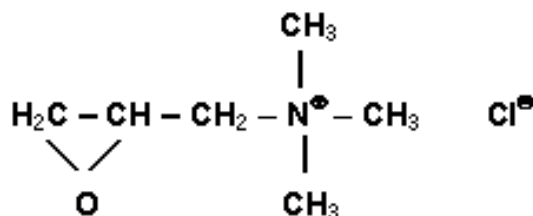
В отличие от некоторых других средств удержания действие сульфата алюминия лежит в нормальных для производства бумаги величинах $\text{pH} = 4 - 8$. Он действует при этом не как естественный водный раствор, а как положительно заряженный коллоид. Свойства этого коллоида зависят не только от pH , но и от природы аниона в соли алюминия. Сейчас в качестве вещества, содержащего ионы алюминия, часто применяют «полиалюминийхлорид», где речь идет об основном хлориде алюминия. Расход солей алюминия составляет обычно от 0,5 до 3 % по отношению к сухому бумажному полотну. Из-за гидролиза солей алюминия величина pH бумажной массы довольно сильно зависит от их буферной способности. Поэтому применение солей алюминия, в которых алюминий представлен как катион, всегда связано с понятием «кислое производство бумаги». Также применяющийся алюминат натрия способствует повышению pH бумажной массы при одновременном образовании свежих, сильно адсорбированных и удерживаемых коллоидов алюминия.

Определенные неорганические продукты в сочетании с другими химикатами действуют как средства удержания. Так, например, как средство удержания применяется коллоидная кремниевая кислота в комбинации с катонным крахмалом, если главная цель этой комбинации – упрочнение структуры бумаги.

Сочетание щелочно-активированного бентонита с неионогенным высокомолекулярным полиакриламидом также ведет к улучшению удержания и обезвоживания. Бентонит состоит из способного к набуханию минерала монтмориллонита, который сам по себе обладает несущественным действием удержания.

Средства удержания на основе органических природных материалов

Это, в первую очередь, катионизированный крахмал, который применяется как «упрочнитель в сухом состоянии». Наблюдаемое во многих случаях повышение удержания – положительный побочный эффект. Катионный крахмал служит как средство удержания или закрепления определенных химикатов преимущественно анионного характера. Как катионизирующее средство для крахмала применяется в первую очередь 2,3-эпоксипропил (1) триметилхлорид аммония.



Кроме того, описано катионизирование с помощью хлорэтилдиметилхлорида аммония. Можно назвать и другие катионизированные полисахариды, например катионный гуар в качестве средства удержания. Основная область применения таких производных из природных материалов – упрочнение структуры бумаги.

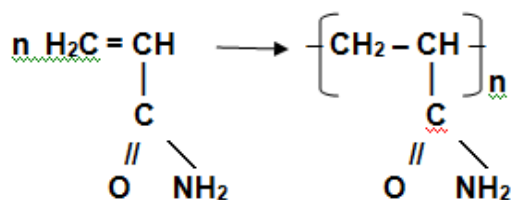
Синтетические органические растворимые полимеры

Специалисты, когда речь идет о средствах удержания, имеют в виду органические растворимые полимеры, при синтезе которых возможно достижение свойств оптимального действия удержания и обезвоживания. Полимерные микромолекулы обладают положительными или отрицательными зарядами и могут быть незаряженными. Наряду с зарядом решающее значение имеют молекулярная масса полимеров и возможные их видоизменения в водном растворе.

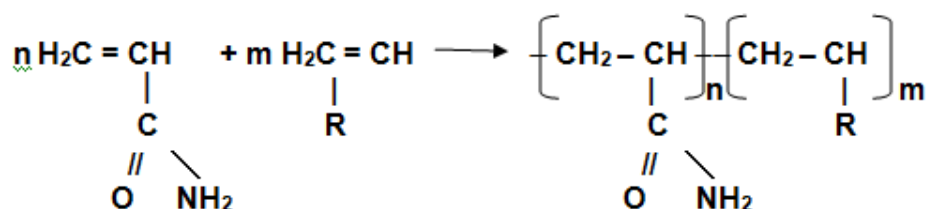
По химическим компонентам синтеза большинство средств удержания группируется в классы: полиакриламид, полиамин, полиэтилен, полиэтилэнимин, полиамидоамин, полиэтиленоксид. Некоторыми поставщиками рекомендуются полиионены и производные от полипирролидина.

Полиакриламид (ПАА)

Эти вещества давно известны и широко применяются в бумажной промышленности. Неионогенные полиакриламиды производятся через гомополимеризацию акриламида под действием радикальных механизмов.

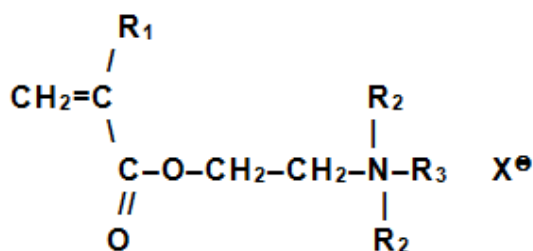


Ионные полиакриламиды – сополимеризаты из акриламида и других анионных и катионных винилмономеров или производятся полимеризацией из неионогенного полиакриламида.



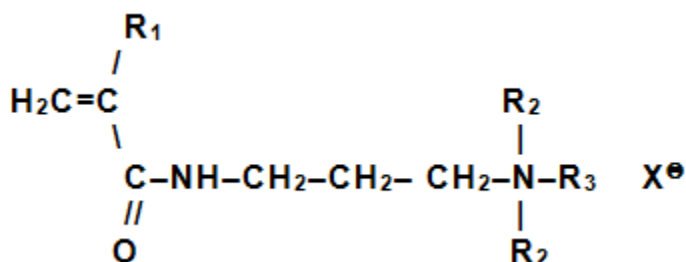
Для производства анионных полиакриламидов применяют акриловые кислоты или акрилат натрия как мономеры для сополимеризации.

Для катионных полиакриламидов можно сополимеризовать акриламид с разными катионными производными акриловой кислоты. Сюда относятся в первую очередь линейные эфиры (а–ж) акриловой или метакриловой кислоты диалкиламиноэтанол, как например, диметиламиноэтилакрилат (а), диметиламиноэтилметакрилат (б) и диэтиламиноэтилакрилат (в), а также четвертичные производные метилхлорида или диметилсульфата, например, акрилоэтилтриметилхлорид аммония (г), акрилолэтилдиэтилметилметосульфат аммония (д), метакрилолэтилтриметилхлорид аммония (е) или метакрилолэтилтриметилэтосульфат аммония (ж).



	R ₁	R ₂	R ₃	X
а	H	CH ₃	-	-
б	CH ₃	CH ₃	-	-
в	H	C ₂ H ₅	-	-
г	H	CH ₃	CH ₃	Cl
д	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ OSO ₃
е	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
ж	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ OSO ₃

В меньшей степени применяются катионные амиды (з–к) акриловых метакриловых кислот для ввода положительного заряда в цепь полиакриламида. Примерами являются диметиламинопропилметакриломид (з), акриламидопропилтриметилхлорид аммония (и), метакриламидопропилтриметилхлорид аммония (к).

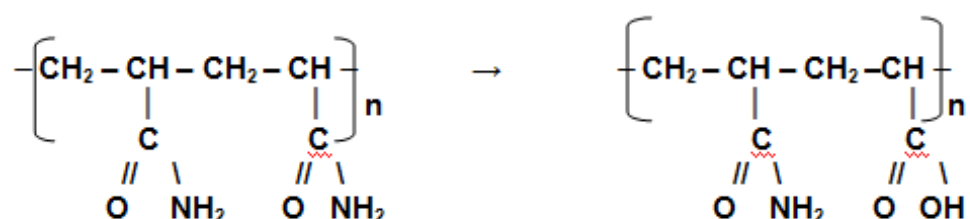


	R ₁	R ₂	R ₃	X
з	CH ₃	CH ₃	-	-
и	H	CH ₃	CH ₃	Cl
к	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl

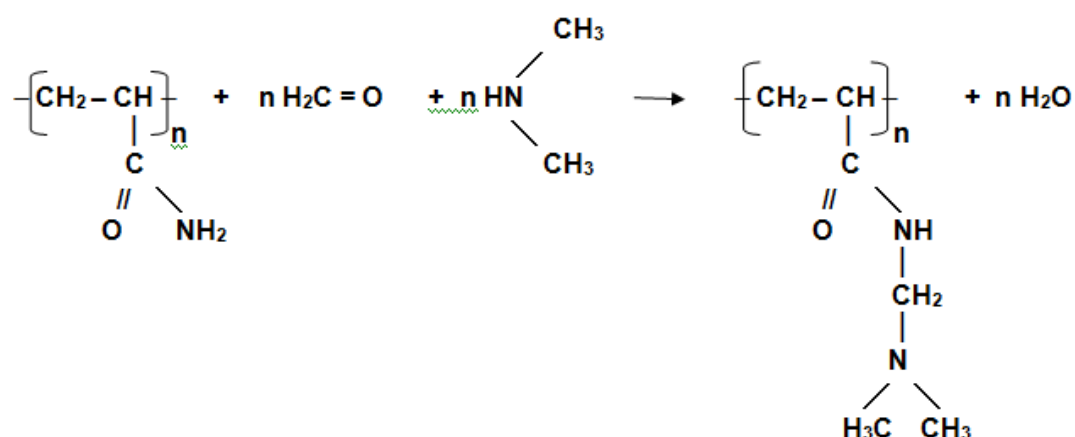
Нужно заметить, что в практике часто применяются продукты, состоящие на 90 – 100 % из катионных мономеров, именуемые катионными полиакриламидами.

Для бумажной промышленности предлагаются катионные полиакриламиды с содержанием от 20 до 70 % катионных звеньев, и в зависимости от молекулярного веса мономера плотность заряда полимера находится между 0,75 и 3,5 mV/ грамм.

Анионные полиакриламиды могут быть произведены через контролируемый гидролиз полиакриламидов до желаемой плотности заряда.



Для синтеза катионного полиакриламида из гомополимеров в реакции полимеризации Эйнгорна происходит превращение (конверсия) с диметиламином и формальдегидом.



Молекулярный вес

Степень удержания с применяемыми полиакриламидами очень зависит от их молекулярного веса. При одинаковом заряде она повышается с повышением молекулярного веса. Поэтому действующие полиакриламиды должны иметь очень большой молекулярный вес. Многие классические методы определения молярной массы, такие, как например, метод определения точки кристаллизации или точки насыщения

пара, для высокомолекулярных полимеров неприменимы. Имеется немного методов для точного измерения; к тому же, если опираться на нормальное распределение молекулярного веса, доля низкомолекулярных частей становится необоснованно весомой. Даже разработанные для макромолекулярных субстанций методы непригодны, если масса молекул велика из-за их быстрого изменения в растворителе – воде, влияния электростатического заряда и отсутствия приспособленных субстанций – веществ-эталонов. К примеру, метод квазиэластичного светорассеяния неприменим при длинных цепочках молекул, а при использовании метода предельной вязкости должна быть специальная оптика. Относительно хорошие результаты относятся к методу классического светорассеяния, но и при этом существует опасность ошибочных интерпретаций. Таким методом были найдены для катионных полиакриламидов молярные массы на 4 – 5 миллионов молекул.

Водные растворы полиакриламидов с очень большими молярными массами имеют такую большую вязкость, что могут использоваться только при концентрациях ниже 2 %. Поэтому средства удержания на основе полиакриламидов производятся в основном как твердые продукты или как водно-масляные эмульсии и в такой форме предлагаются на рынок.

Полиакриламид – твердые продукты

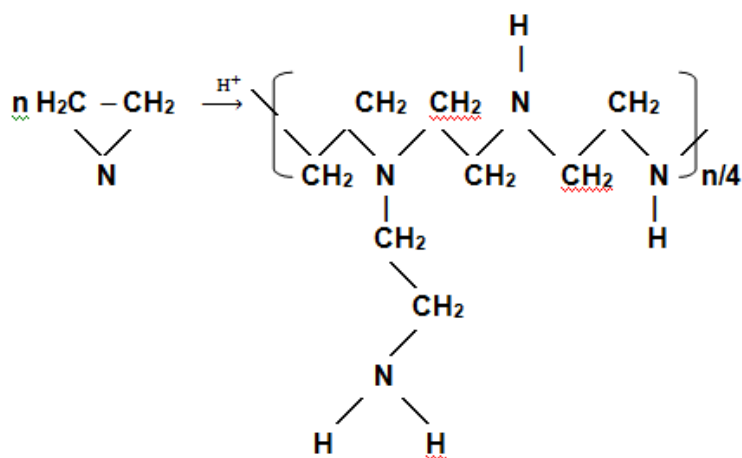
Производство сухих продуктов происходит в водном растворе или в эмульсии в несмешивающемся с водой растворителе, причем вода и органический растворитель после полимеризации освобождаются через выпаривание. Твердые полиакриламиды поступают в продажу как порошки или в гранулах, которые относительно медленно растворяются в воде. Нужно обратить внимание на то, чтобы в бумагу не попадали набухшие нерастворимые частички, иначе это приведет к обрывам полотна или появлению дырочек и пятен в бумаге. Для постоянной дозировки полиакриламидов в твердой форме нужны фильтрующие установки и установки для растворения, причем затраты на них могут превышать затраты на покупку самих средств удержания, однако они быстро окупаются за счет достигаемого эффекта на машинах.

Эмульсии полиакриамида

Полимеризация происходит в кипящем парафине, в водно-масляных эмульсиях. Полиакриламид находится в готовом продукте как маленькая набухшая частичка, которая при смешивании с достаточным количеством воды очень быстро растворяется, для разбавления требуется подача смачивателя, чтобы эмульсионные капельки перевести из масляной в водную фазу. Такой смачиватель может быть подан прямо при разбавлении,

либо уже при приготовлении в эмульсию. Имеющиеся сегодня в продаже водно-масляные эмульсии имеют содержание полимеров 35-30 % и, таким образом, являются альтернативой твердым продуктам. Применение эмульсий полиакриламида требует специальных установок дозировки и другой техники, которые также нужны, как и для полиакриламидов-твердых продуктов, однако скорость и простота приготовления растворов, компактность оборудования являются неоспоримыми преимуществами при применении эмульсионных полиакриламидов.

Полиэтиленимин (ПЭИ)

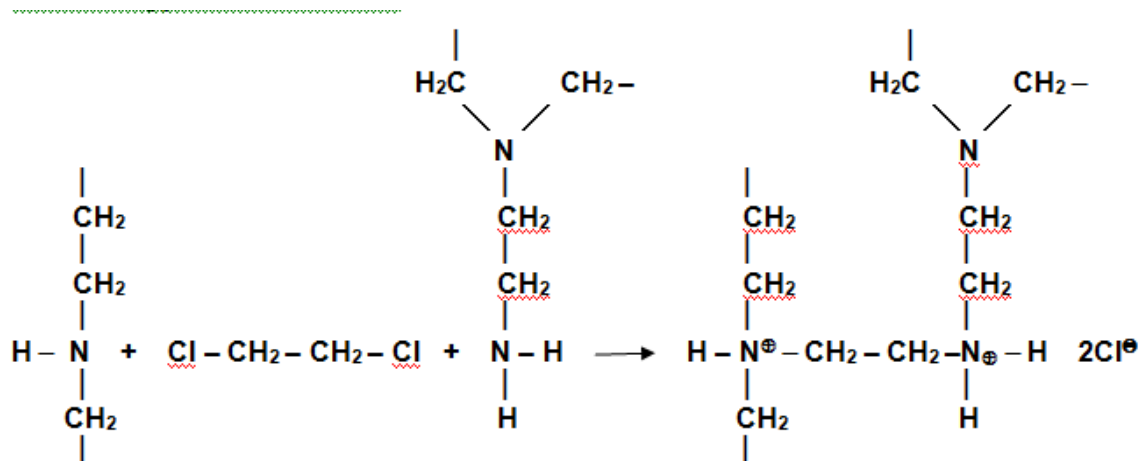


Полиэтиленимин и его производные известны давно как средства удержания и обезвоживания. Полимер получают с помощью открытого кислотно-каталитического соединения высокореактивного этиленимина в водном растворе. В зависимости от условий реакции, от природы и количества кислого катализатора получают полимеры различной молекулярной массы. Как и у всех средств удержания действие повышается с ростом молекулярной массы полимера, поэтому стремятся при этом классе продукта возможно к большей молекулярной массе. Но так как при полимеризации этиленимина могут образовываться побочные молекулы, существует опасность, что при слишком большой молекулярной массе возникнет нерастворимый гель. Из формулы видно, что полиэтиленимин содержит первичную, вторичную и третичную аминогруппу в соотношении 1:2:1.

Из-за малой молекулярной массы азиридина-этиленимина, составляющей около 43г, полиэтиленимин в полиэлектролите при постоянном протонировании в кислой среде достигает максимально возможной плотности заряда около 23,3 мVal/г, которая, естественно, при повышении pH снижается.

Высокомолекулярный полиэтиленимин поступает в продажу в качестве водного сильнощелочного раствора при концентрации 30-50 %. Кроме воды и полимеров, в продукте содержатся небольшие следы катализатора.

Из низкомолекулярных полиэтилениминов с помощью механизма образования сетки образуются высокомолекулярные производные. Если применяют 1,2- замещенные электрофильные производные типа 1,2-дихлорэтана как образователя-сшивателя сеток, то получают полимеры, которые менее отличаются структурой от чистых гомополимеризатов, но имеют другие боковые цепи.



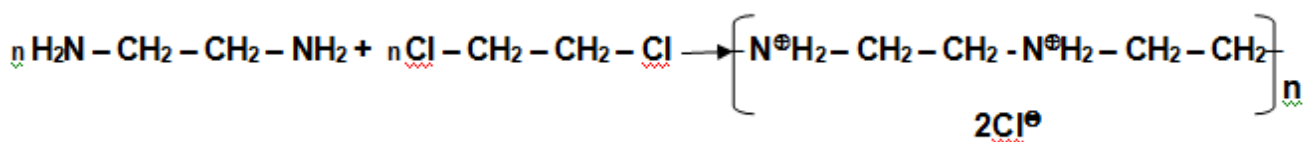
О влиянии различных аминогрупп друг на друга неизвестно ничего. Такие продукты определяют по их повышенному содержанию хлорид-ионов.

Для разработки действующей структуры полиэтиленимина были созданы полимеры с дополнительными многофункциональными группами, повышенной молекулярной массой, пониженной плотностью заряда. Основой для таких производных полиэтиленимина служат содержащие адипиновую кислоту поликонденсаты, так называемые полиамидоамины.

Для повышения молекулярной массы продукты реакции могут быть использованы дальше. Конечные щелочные растворы частично нейтрализуются кислотой и поступают в продажу как 12-25 %-ные растворы. Несмотря на высокую концентрацию, продукты имеют незначительную вязкость, которая позволяет их легко разбавлять и применять.

Полиамин

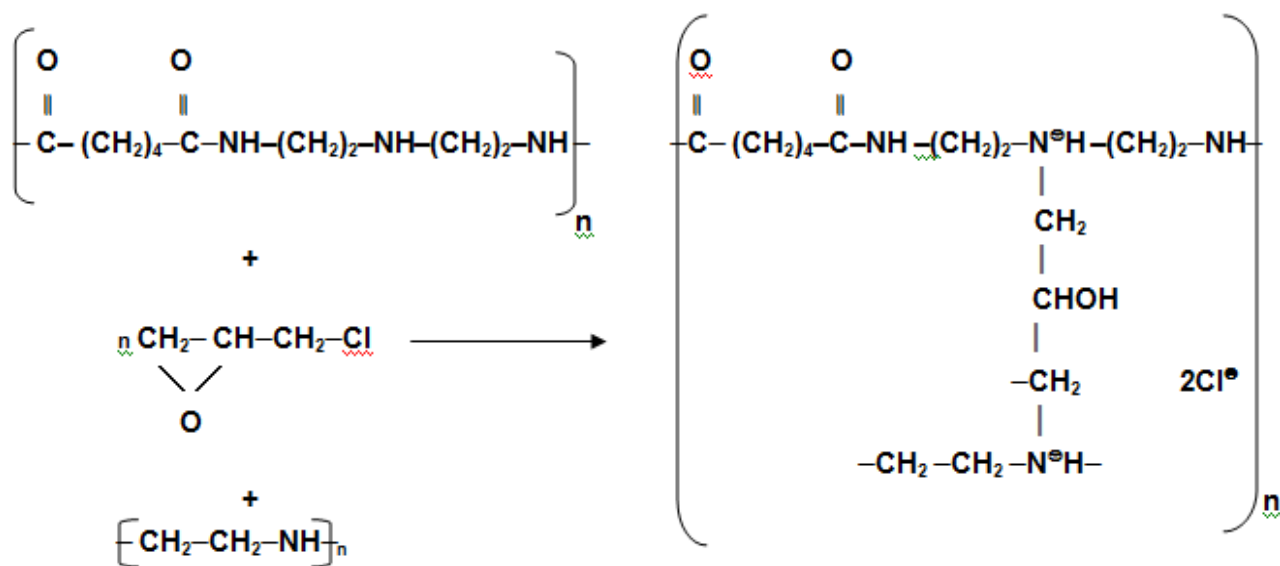
Когда речь идет о полиаминах, имеются в виду аминокондесаты из коротких цепей хлоросодержащих соединений, образующих поперечные связи. Проще всего представить продукты конденсации из этилендиамин и дихлорэтана.



Вместо этилендиамина могут применяться олигомеры типа диэтилентриамина; триэтилентетрамина и их наивысшие гомологи, а также аммиак.

Из реакции синтеза можно предположить, что структурные образования таких полимеров похожи на структуру полиэтиленимина. При реакции конденсации высвобождается большое количество хлорид-ионов. Продукты этого вида продаются как 20-40 %-ные растворы для того, чтобы применять их как средства удержания, так как они имеют очень высокую молекулярную массу.

Также как и для полиэтилениминов действие полиаминов можно расширить через сочетание с другими растворимыми в воде полимерами. Здесь используют образование полимерной сетки полиаминов с реактивными преполимерами на основе полиамидоамтинов до полимолекулярных конденсатов с помощью бифункциональных связей, например, с эпихлоргидрином.



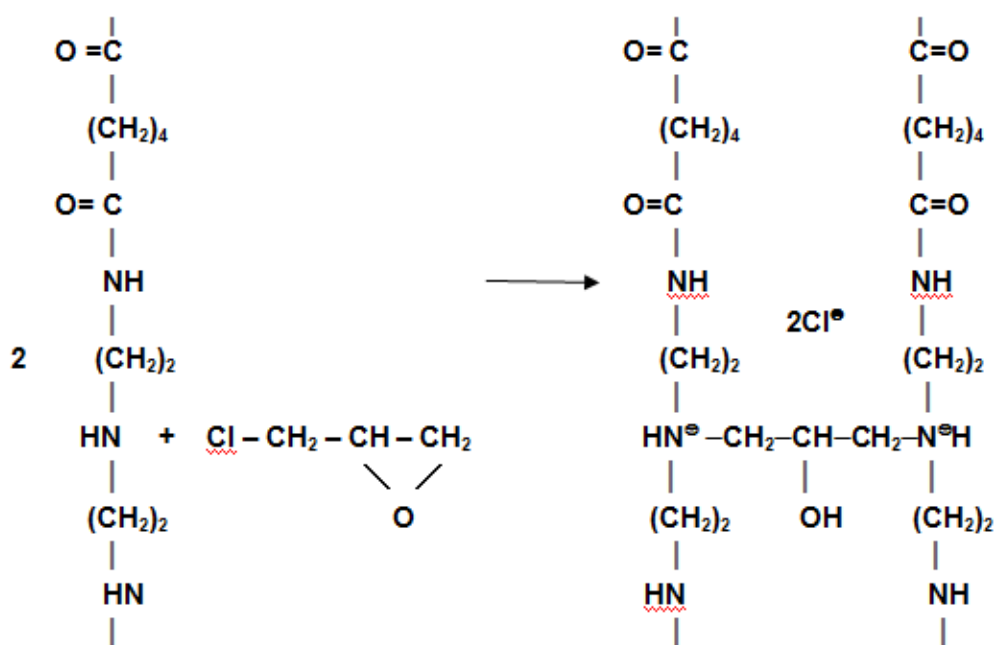
Полиамины (частью в смеси с четвертичными полиаммонийными связями) получают через конденсацию диметиламина и эпихлоргидрина или аммиака, метиламина, этилендиамина, диэтилентриамина или других мультифункциональных аминов с эпихлоргидрином или алифатическими дихлоридами. Можно придумать много различных комбинаций из таких цепей, однако немногие известны через их молекулярные структуры и физические свойства. Продукты такого состава имеют содержание твердых

веществ 40-50 % при относительно низкой вязкости и хорошей переработке, так что можно ожидать особенно большей массы молекул. Эти продукты применяются, по крайней мере, в Европе, меньше, чем собственно средства удержания, а в основном используются как фиксаторы для анионных полиакриламидов и других анионных полимеров.

Полиамидоамин

Через конденсацию адапиновой кислоты с диэтилентриамином при высокой температуре при выделении воды получают растворимую в воде смолу. При дальнейшем замещении такого полиамидоамина эпихлоргидрином получают известные полиамидоаминно-эпихлоргидриновые смолы.

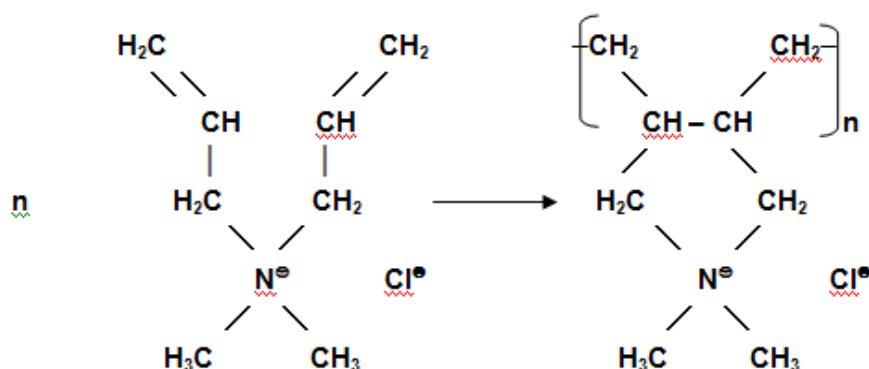
Но, если используют только небольшие объемы эпихлоргидрина или другого «сшивателя», то получают высокомолекулярные образования, которые действуют как средства удержания.



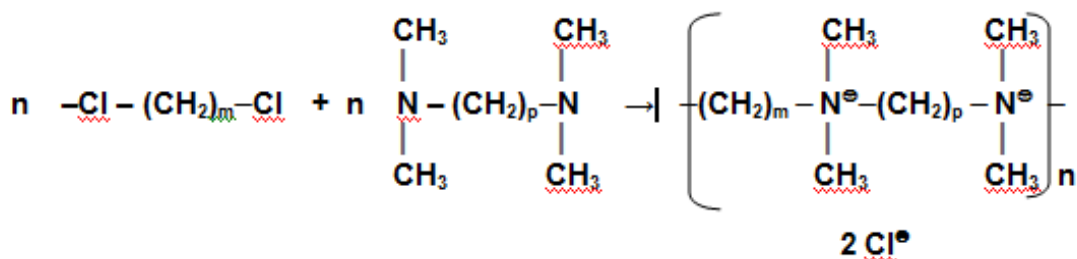
Также можно использовать, например, капролактam, диметилэфир адапиновой кислоты или триэтилентетрамин и более высокие олигомерные диамины. Плотность заряда таких полиамидоаминкатионов находится в интервале 3-5 мВ/грамм. В продажу поступают полиамидоамины с концентрацией полимером между 20 и 30 %.

Другие катионные полимеры

Полимеры, обладающие свойствами удержания, а в некоторых случаях, возможно, и применяющиеся для этих целей, содержат пирролидиновые группы и получают посредством циклополимеризации диаллилдиметиламмонийхлорида.

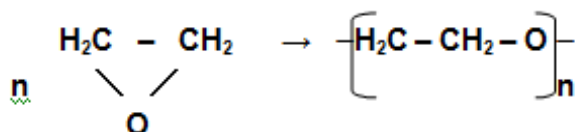


Главное назначение этих предлагаемых на рынок продуктов с концентрацией 30-50 % с общим названием Poly-DADMAC – фиксирование анионных олигомеров и полимеров на бумаговолокнистой фазе. То же самое можно сказать о полимерах, называемых «полиионенами», которые получают через конденсацию из альфа-, омега-дихлоралканов и диметиламина или альфа, омега –N, N – тетраметилдиаминоалканов.



Полиэтиленоксид (ПЭО)

Хотя полиэтиленоксид известен с давних пор как коагулянт для специального применения в качестве удерживающего средства в бумажной промышленности он начал применяться недавно. В противоположность другим средствам удержания, полиэтиленоксид применяется только в неионогенной высокомолекулярной форме.



Полиэтиленоксид производится полимеризацией этиленоксида с осаждением полимера на основном катализаторе. Предпосылкой для действия полиэтиленоксида как средства удержания является высокий молекулярный вес, причем 4 миллиона молекул даются как наименьшая величина. Так как связь С-С и С-О мономеров по полной длине идут в полимерную цепь, получают очень длинные цепные кетеновые молекулы. Поскольку даже разбавленные растворы полиэтиленоксида имеют очень высокую

вязкость, эти продукты поступают в продажу только как порошки, к тому же они уже при синтезе получаются как твердые продукты.

В большинстве случаев применения на практике ПЭО не дает конечного удерживающего и обезвоживающего эффекта. Поэтому перед подачей полиэтиленоксида должно быть добавлено избыточное количество фенолформальдегидной смолы, чтобы получить желаемое действие.

8.3. Физические эффекты и механизмы действия

Удержание и обезвоживание прочно связаны с феноменом флокулирования. Впрочем, это известно достаточно давно, но только новые работы с использованием нового лабораторного измерителя размеров флокул и эксперименты на опытной бумагоделательной машине наглядно продемонстрировали это. Данные на рис. 8.3 показывают, что эффект флокулирования, удержание и обезвоживание изменяются пропорционально.

Адсорбционный процесс

Предпосылкой для флокулирования является прочная связь флокулянта с субстратом за счет сил электростатики. У неионогенных, растворимых в воде средств удержания, притяжение идет через мостичные связи между субстратом и полимерами. Так как эти связи в воде между субстратом и полимерами несколько слабее, чем кулоновские силы притяжения, неионогенные полимеры нуждаются в значительно большем молекулярном весе, чтобы иметь такие же крепкие связи, как ионогенные полимеры, меньшая сила связи должна быть компенсирована большим числом связей сил Ван-дер-Ваальса. Часто упоминаемые в литературе силы Ван-дер-Ваальса, как, например, силы взаимодействия между неполярными молекулами, на порядок слабее связей в процессах адсорбции между гидрофильными субстанциями в бумажном производстве и играют незначительную роль, таким образом, мостичные связи можно рассматривать как особый случай связей Ван-дер-Ваальса.

Измерение адсорбции может происходить через определение содержания неадсорбированного материала в воде. В то время как количественное определение следов неионогенных полимеров в воде затруднено, ионогенные полимеры даже в маленьких количествах определяются с помощью образования полимерных комплексов. В основе лежит тот принцип, что полимеры с высококатионным и высокоанионным зарядом с эквивалентным количеством незаряженных комплексов находятся вместе. Превосходство

одного электролита определяется, например, при полимертитровании через определение заряда поверхности или через цветовую реакцию (рис. 8.4).

Модель массы: бумага для глубокой печати рН = 4,5

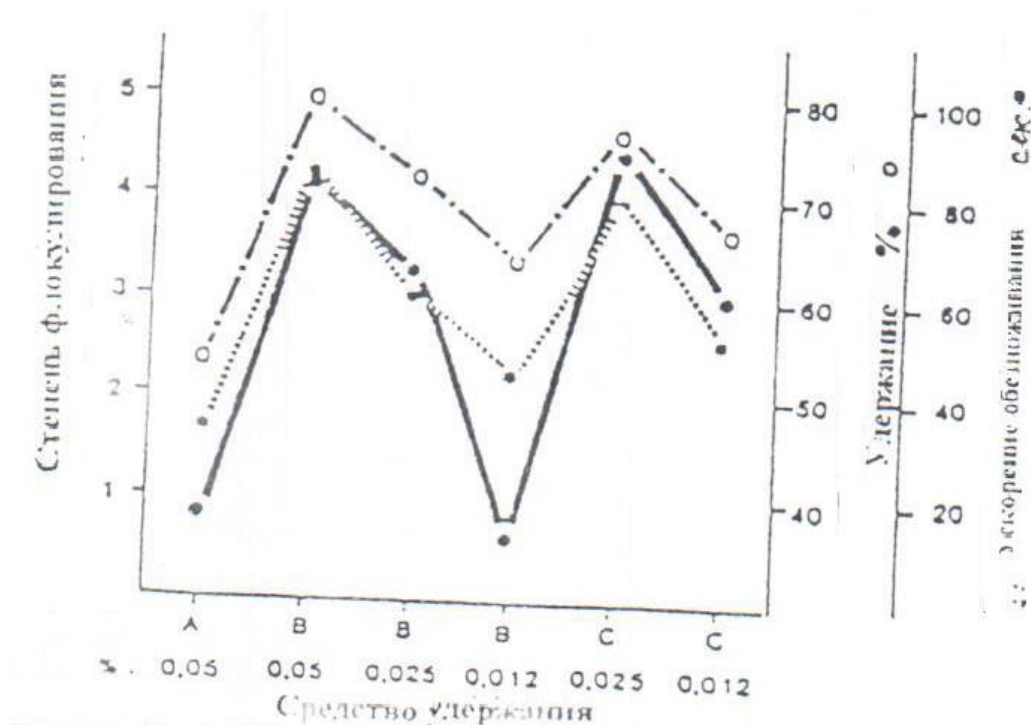


Рис. 8.3. Зависимость между флокулированием, удержанием и обезвоживанием на машине

Таким образом, можно определить изотермы адсорбции полимеров к волокну (рис. 8.5).

Оказывается, маленькие количества поликатионов почти полностью адсорбируются волокнами. Интересно, что при одном и том же заряде полимеры с низкой молекулярной массой адсорбируются больше, чем с высокой молекулярной массой. Это означает, что на одном волокне бумагообразующего материала можно найти места, которые могут быть покрыты только маленькой молекулой полимера, а не большой.

Очевидно также, что маленькие полимерные молекулы могут попасть в полые пространства субстрата, что недоступно большим молекулам. Это также означает, что действующий потенциал маленьких молекул, если он не основан на электростатическом эффекте, может также частично теряться, если молекулы не находятся на поверхности и тем самым вступать в контакт с другими частицами субстрата.

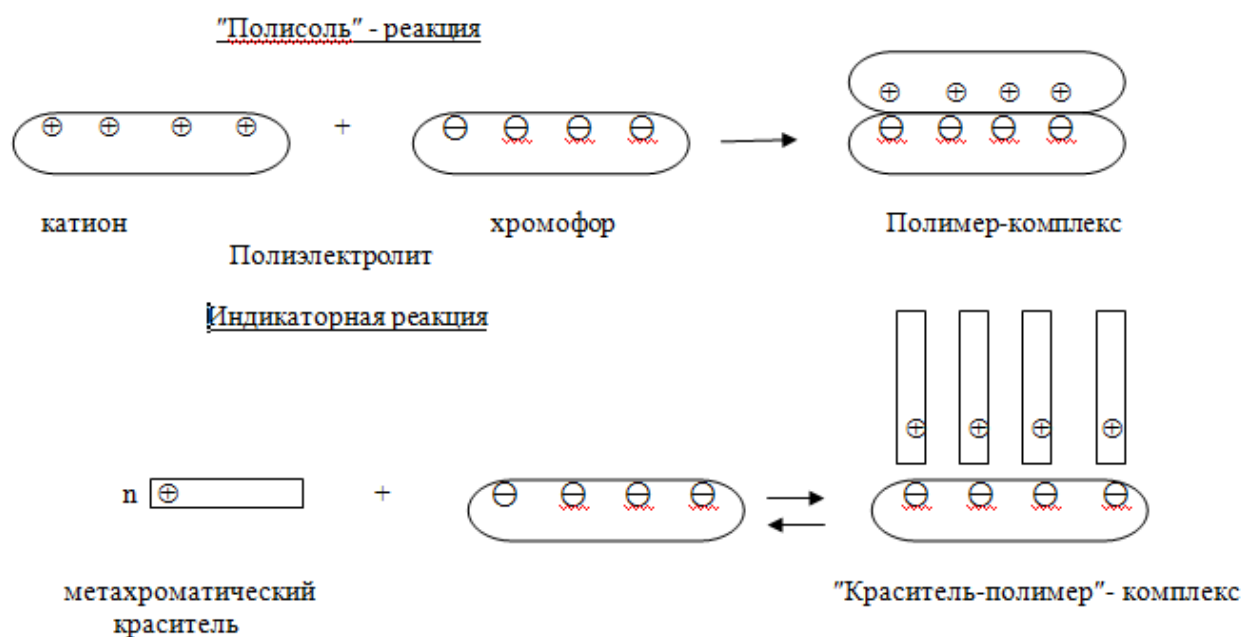


Рис. 8.4. Схема реакции определения катионного полиэлектролита по Хорну

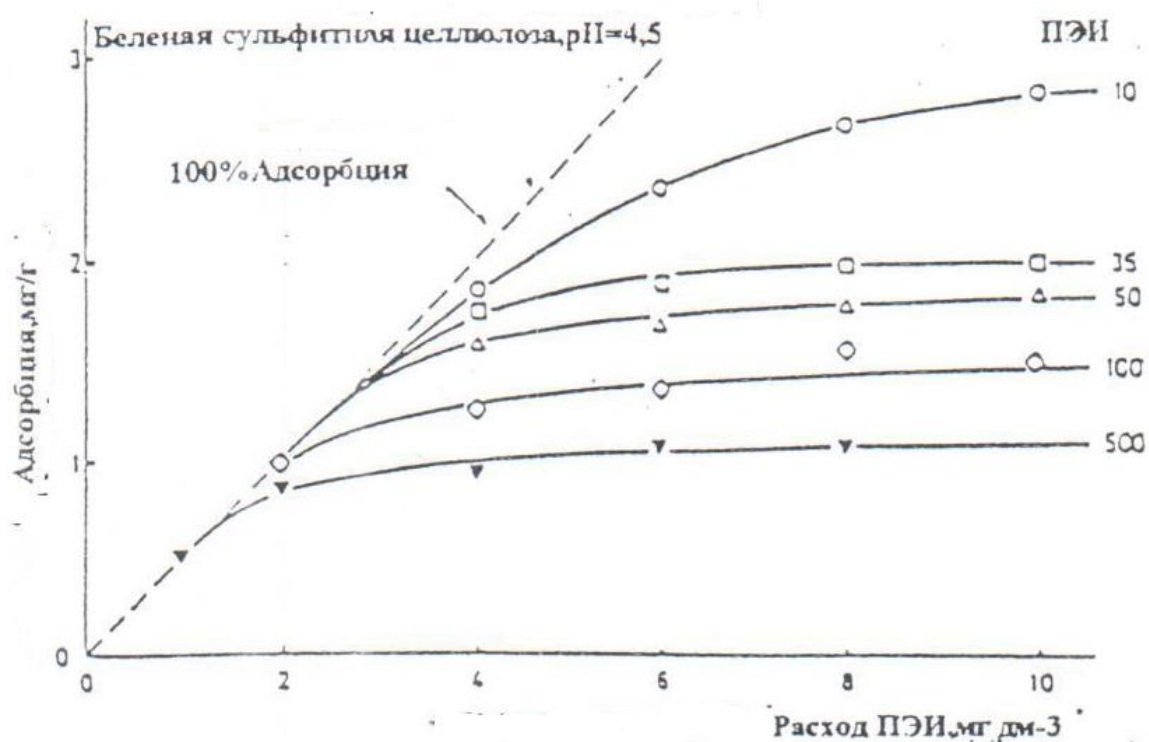


Рис. 8.5. Адсорбция полиэтилениминов с различной молекулярной массой

Механизмы действия

Следующая необходимая предпосылка для флокулирования и удержания – взаимное соприкосновение и связь разных частичек. При одинаковом заряде они взаимно отталкиваются и между ними не возникает связи. На этом основано действие ионного

диспергатора с низкой молекулярной массой. Поскольку поверхности частичек заряжены в бумажной полотно отрицательно, они взаимно отталкиваются, поэтому не возникает предпосылок для флокулирования. Если на поверхностях все же адсорбируются высокомолекулярные, высококатионные полимеры, например, высокомолекулярный полиэтиленмин, то образуются островки с высоким положительным зарядом, которые фиксируются отрицательными зарядами на других частичках, так что это приводит к совместному сохранению заряда. При этом нет полной нейтрализации заряда, пока силы притяжения превосходят силы отталкивания. На рис. 8.6 представлен механизм действия мозаичной модели, на английском это звучит как «пятнистая зарядная модель».

На рис. 8.7 более наглядно показано как волокно, мелкие волокна и частицы наполнителей удерживаются высокозарядной, трехмерной гигантской молекулой типа полиэтиленмина.

На этом рисунке необходимо обратить внимание на то, что здесь различные компоненты бумажной массы изображены не в правильном размерном соотношении.

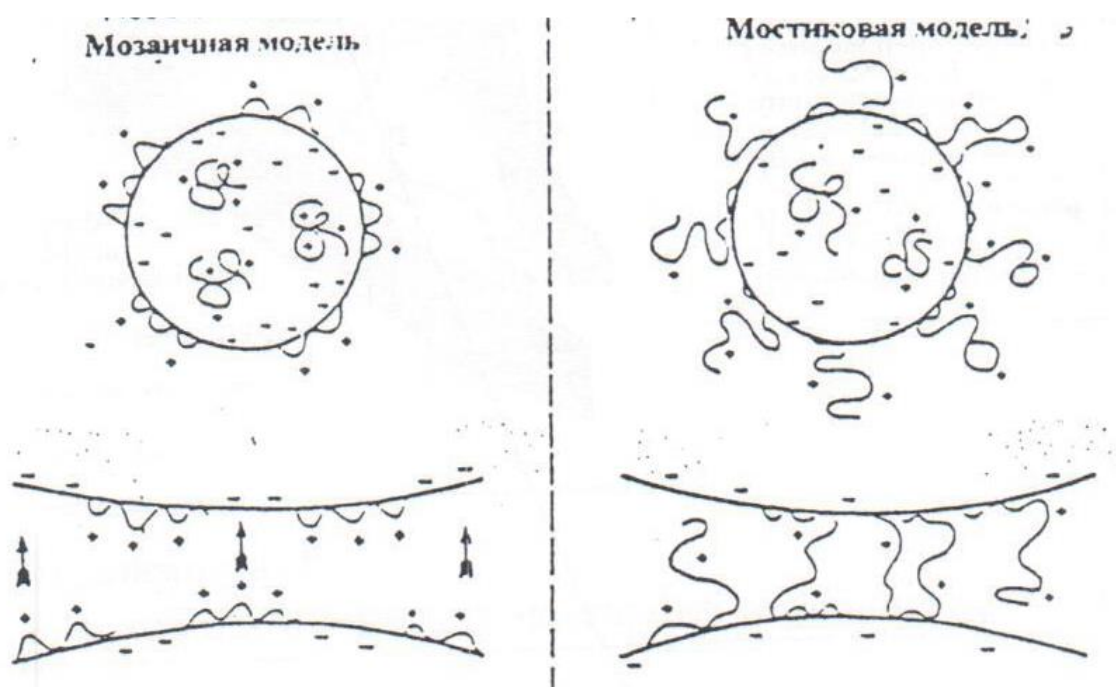


Рис. 8.6. Механизм мозаичных (слева) и мостиковых (справа) связей

Причем наполнители выступают относительно волокнистых веществ слишком большими. Если мысленно увеличить волокнистые материалы, наполнители, мелкие волокна и полимерные молекулы в масштабе, например, 10 000 раз (рис. 8.8), то волокна станут 30-метровыми стволами деревьев, мелкие волокна – маленькими ветками и иглами, наполнители – песком и галькой, а полимерные молекулы полиэтиленмина – маленькими с диаметром 0,6 см.

Если бы средство удержания функционировало по чистому механизму мозаики, это привело бы к диспергированию бумажной массы, но поскольку на практике этого не происходит, то можно предположить как важна роль и других механизмов.

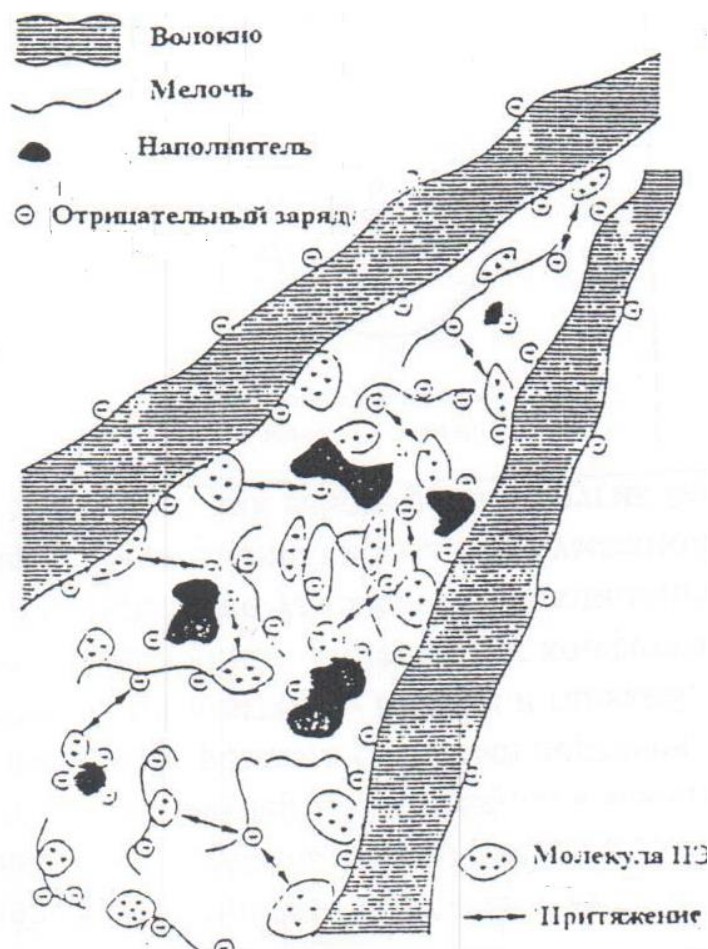


Рис. 8.7. Связь в массы с полиэтиленимином

При адсорбции высокомолекулярных цепочек молекул с низким положительным зарядом, например, катионного полиакриламида, не образуется высокий положительный заряд на поверхности.

Молекулы полимеров притягиваются частью своих положительных зарядов к частичкам массы. Все длинные отрезки полимерных цепей отстоят от поверхностей в форме лент и хвостов и могут притягиваться к другой частичке массы, как изображено справа на рис. 8.6, полимерные мостики образуются между двумя поверхностями по мостиковому механизму, по мостиковой модели. Иллюстрация частиц бумажной массы с мостиковыми связями полиакриламида с такими же ограничениями как и к рис. 8.7 показана на рис. 8.9.

ПАА - молекула (заштрихована) - 14 см

ПЭИ - молекула (адсорбирована) - 0,6 см

Длина волокна 0,5 м **дерево**

Длина волокна 0,5 м

Размеры наполнителя 0,5 - 2,0 см галька

Мелочь: ветки, листья, хвоя, кора, трава и т.д.



Рис. 8.8. Бумажная масса в масштабе с 10 000-ным увеличением

Важно здесь только то, что макромолекула связана в одном месте, не во всех местах, с поверхностью волокна. Анионные полиакриламиды могут действовать по мостиковой модели в качестве флокулянтов. При этом обязательно нужно, чтобы они фиксировались положительно заряженным фиксатором, например, посредством предварительной подачи алюминиевой соли (глинозема) или полиэтиленimina. Также современные высокоэффективные катионные средства удержания, например, модифицированные катионные полиэтиленимины, не функционируют только по мозаичному механизму, в противном случае их действие должно было бы быть независимым от величины молекулы.

Улучшение действия с повышением pH, при котором плотность заряда молекулы полимера уменьшается, говорит об определенной доле действия мостикового механизма при применении таких удерживающих веществ.

Неионные полимерные молекулы фиксируются к субстратам не электростатически, а через мостиковые связи.



Рис. 8.9. Схема представления связей

Сила этих мостиковых связей в массовой суспензии - около 4,5 ккал/моль – ниже ионных связей силой 15-30 ккал/моль, поэтому необходимо большое число связей для компенсации небольшой связующей силы. Вот почему для неионных средств удержания, например, полиэтиленоксида, очень высокий молекулярный вес – необходимое условие для эффективного действия.

Отсюда особенность полиэтиленоксида - при водных мостиковых связях он может действовать как принимающий воду партнер. Соответственно материал, который нужно удержать, должен быть обогащен как можно больше гидроксильными группами на поверхности волокна. Так как это обычно невозможно, к бумажному материалу добавляют растворенную в щелочи фенольную смолу. Фенольная смола осаждается при

pH бумагопроизводства на поверхности твердых компонентов материала. Для мостиковой связи с водородным ионом фенольные гидроксильные группы (сильно отдающие воду

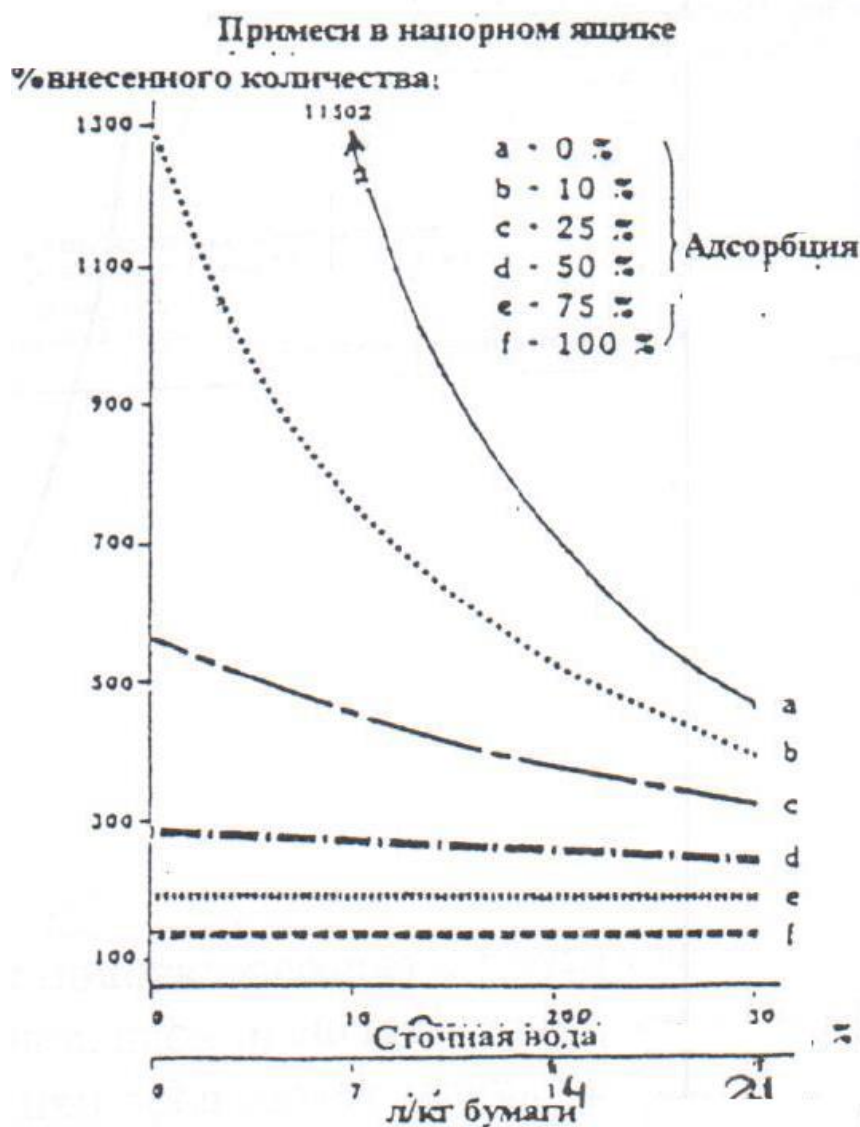


Рис. 8.10. Изменение концентрации вредных веществ в массе

партнеры) действуют как связующий элемент для полиэтиленоксида. Без подачи фенольной смолы полиэтиленоксид оказывает сильное агломерирующее, обезвоживающее и удерживающее действие только на небеленую сульфатную целлюлозу. Это объясняется тем, что после варки целлюлозы остаточный лигнин на поверхности волокон имеет активные фенольные группировки.

Дзета-потенциал

Как было уже сказано, поверхности частиц в бумажной суспензии заряжены отрицательно. Этот заряд количественно определяется в виде дзета-потенциала. Если исходить из того, что бумажный материал (масса) диспергирован только на основе

электростатического отталкивания отрицательно заряженных частиц, то можно предположить, что при нейтрализации негативного заряда до нулевого уровня через адсорбцию какой-нибудь положительно заряженной субстанции наступает максимальное флокулирование. А при избытке адсорбированного положительного заряда должно наступить редиспергирование. Это можно наблюдать на экспериментах с чистыми субстратами, также с микроцеллюлозой или каолином, если добавляют катионные полимеры с не очень высоким молекулярным весом. Обычными средствами удержания этого не добиться, даже, если у них большой заряд, так как эти продукты всегда действуют в определенной степени по независимому от заряда мостиковому механизму. Поэтому утверждение, что оптимальное удержание достигается только при абсолютной нейтрализации заряда, т.е. при дзета-потенциале, равном нулю, неверно, и это подтверждает практика.

Мешающие примеси

Если абсолютное значение величины и изменение поверхностного заряда не играют для эффекта удержания особой роли, то в большинстве случаев электростатический заряд имеет для таких коллоидно-химических процессов, как адсорбция и действие средств удержания, большое значение. Вследствие этого все вещества, которые в какой-то мере изменяют состояние заряда или реагируют с заряженными полимерами, играют значительную роль.

Вещества и соединения, которые имеют отрицательное влияние, относятся к так называемым мешающим примесям. Под этим понимают общую сумму всех анионных олигомеров и полимеров, а также неионных гидроколлоидов в бумажной массе. Основной перечень мешающих примесей при производстве бумаги и их происхождение представлены в табл. 8.1.

Эти вещества не адсорбируются или адсорбируются частично твердыми материалами бумажной массы, и полностью не исключаются из производственного цикла машины конечным продуктом, бумагой. При этом они накапливаются в цикле водооборота до концентрации, величина которой зависит от того, как сильно они адсорбируются волокнами, мелочью, наполнителями, и как сильно замкнут цикл водооборота на бумагоделательной машине. На рис. 8.10 показано, какого уровня может достигать эта концентрация.

Если при насыщении растворов примеси превосходят определенную норму, они коагулируют и могут выпадать в осадок со всеми известными проблемами.

Состав и происхождение мешающих примесей

Химический состав	Происхождение
Силикат натрия	Пероксидная отбелка, облагораживание макулатуры, макулатура
Полифосфат	Диспергирование наполнителя
Полиакрилат	Диспергирование наполнителя
Органические поликислоты	Диспергирование смолы и канифольного клея
Карбоксилметилцеллюлоза	(Мелованный) брак
Анионные производные крахмала	Макулатура, брак, связующие
Гуминовые кислоты	Свежая производственная вода
Лигносульфонаты	НСПЦ, ХТММ
Другие производные лигнина	Сульфатная целлюлоза, древесная масса
Уроновые кислоты	Древесная масса
Другие гемицеллюлозы	Древесная масса

Говоря о примесях, речь идет о полиионах, реагирующих преимущественно в гомогенной реакции с поликатионами, а также с катионными средствами удержания и с полимерными комплексами; полиионах, участвующих в побочных гетерогенных реакциях адсорбции к субстратам и образующих мостики и мозаики. Это может привести к полному связыванию катионных химикатов, не только удерживающих и обезвоживающих веществ.

Можно проводить различные мероприятия, чтобы предотвратить негативное влияние примесей на действие средств удержания и обезвоживания. Применение сверхчистого сырья с точки зрения затрат и с технической точки зрения неосуществимо. То же самое можно сказать и относительно открытого цикла водооборота. Успешно применение средств удержания, менее восприимчивых к примесям, как, например, некоторые низкокатионные или неионные высокомолекулярные полимеры. Однако, примеси не могут фиксироваться с помощью средства удержания в бумаге. Концентрируясь все больше в цикле водооборота, они приводят к помехам в производстве.

На практике сегодня переходят к тому, чтобы решить проблему за счет средств удержания, которые проявляют восприимчивость к примесям и в то же время образуют связи с бумажной массой. Таким образом, с готовой бумагой извлекают вредные примеси из цикла водооборота. Введение средств удержания не начинают, если система циркуляции уже полностью насыщена примесями. Средства удержания надо применять после длительного останова машины, когда система циркуляции заполняется чистой водой. Необходимо выбрать средство удержания, которое в состоянии выводить вновь

введенные в систему циркуляции воды примеси и одновременно не терять свойств удержания и обезвоживания по отношению к компонентам волокнистой массы. Высококатионные полимеры, которые применяются для этого, например, модифицированные полиэтиленимины, не удовлетворяют в таких условиях всем требованиям удержания. В таких случаях прибегают к комбинации продуктов и в массу одновременно подают, кроме фиксирующих средств удержания, менее подверженные влиянию примесей продукты, обладающие прежде всего хорошим удерживающим эффектом, как, например, низкокатионный или анионный полиакриламид. Но поскольку такие продукты действуют с сильным флокулирующим эффектом, их применение тоже ограничено.

8.4. Флокулирование, формование, удержание и обезвоживание

Зависимость между флокулированием, удержанием и обезвоживанием продемонстрирована на рис. 8.3. Видно, что рост удержания с увеличением подачи катионного средства удержания идет в тесной взаимосвязи с усилением флокулирования. Гетерофлокуляция означает, что вместе собираются частички различной природы. В бумажной массе – наполнители, а мелкие фракции связаны с более крупным волокнистым материалом. Схема на рис. 8.11 и снимки на рис. 8.12 объясняют влияние этих двух типов процесса флокулирования на удержание, обезвоживание и бумажные свойства.

Оба механизма процесса флокулирования способствуют удержанию твердых частиц в волокнистой массе, в одном случае в виде грубых частиц, в другом – в форме грубых волокон, на которых адсорбированы мелкие частицы. Можно предположить, что в случае гетерофлокуляции, т.е. адсорбции, мелкие частицы распределены равномернее по толщине бумажного листа, чем в случае гомофлокуляции, где грубые частицы отфильтровываются через волокнистую массу. Во втором случае это приведет к более сильной двусторонности и, возможно, более слабому удержанию наполнителя в бумаге, что может нежелательно повлиять на печатные свойства бумаги.

Эффект флокулирования был измерен в динамических условиях. При равнозначном действии различные средства удержания имели различные эффекты флокулирования.

Интенсивное флокулирование оказывает сильное, в большинстве случаев отрицательное влияние на просвет образованного бумажного листа. Но здесь нужно отметить, что чаще всего просвет бумаги зависит от того, что понимается под

формованием, согласуется ли оценка качества просвета с результатами измерителя формования, поскольку используются измерительные приборы и различные принципы измерения. В целом можно заключить, что сильное флокулирование бумажной массы нежелательно, так как приводит к плохому просвету, ухудшению печатных свойств и свойств прочности.

Качество флокулирования

Бывает, на практике оказывается, что средства флокулирования, которые действуют по описанным выше механизмам, являются хорошими средствами удержания. Но, как было сказано, сильное флокулирование непосредственно на бумагоделательной машине нежелательно, так как оно отрицательно влияет на формирование бумажного листа.

Выбор и применение средства удержания не определяется только флокулирующим действием продукта. На бумагоделательной машине требуется средство удержания, ускоряющее также обезвоживание. У катионных высокомолекулярных соединений такое действие всегда проявляется, в то время как анионные и не ионные полиакриламиды в отдельных случаях могут оказывать замедляющее обезвоживающее действие. Причин этого точно назвать нельзя. Так как и в процессе флокулирования под действием катионных высокомолекулярных полимеров мало независимых факторов, ускоряющих обезвоживание. Все же некоторые наблюдения можно объяснить понятием «качество флокулирования»: в дисперсной системе с полностью различными составными частями. Например, в волокнистой бумажной массе из волокон, мелких волокон и наполнителей можно привести в качестве примера экстремальные случаи двух совершенно различных видов процесса флокулирования: гомофлокуляции и гетерофлокуляции. Гомофлокуляция означает, что в флокулах вместе находятся только частички одинаковой природы: на рис. 8.11 наполнитель образует сгустки-агломераты, волокнистые материалы – волокнистые клубки, а тонкие материалы (мелкие волокна) – сгустки волокон большего размера.

Обезвоживание

Анализируя рис. 8.11 и 8.12, можно представить, что флокулирование имеет большое влияние на обезвоживание бумажной массы. Флокулирование всегда связано с уменьшением поверхностей и микроплощадей, занимаемых частицами, благодаря этому создаются отводные каналы для воды в промежутках волокнистой массы и, возможно, в волокнистой массе. Последнее явление можно представить при гетерофлокуляции, в то

время как при гомофлокуляции есть опасение, что агломерированные частицы закроют такие каналы. Этим объясняется, очевидно, действие флокулянтов, которые хорошо

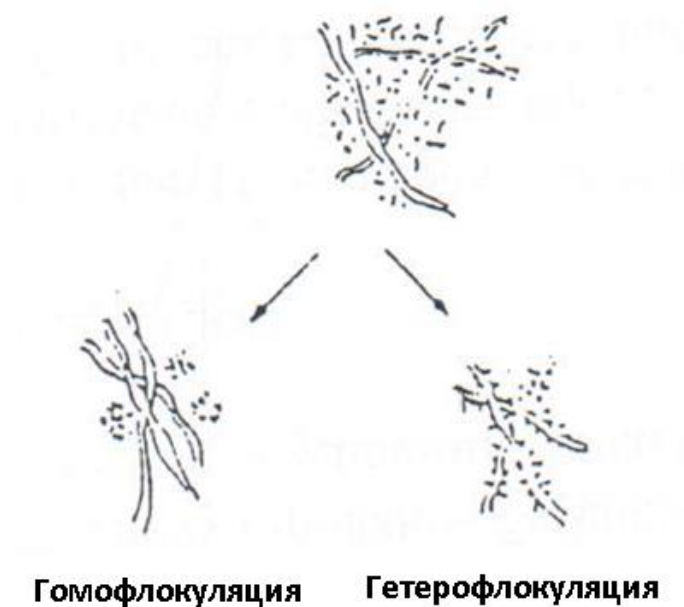


Рис. 8.11. Схема гомофлокуляции и гетерофлокуляции

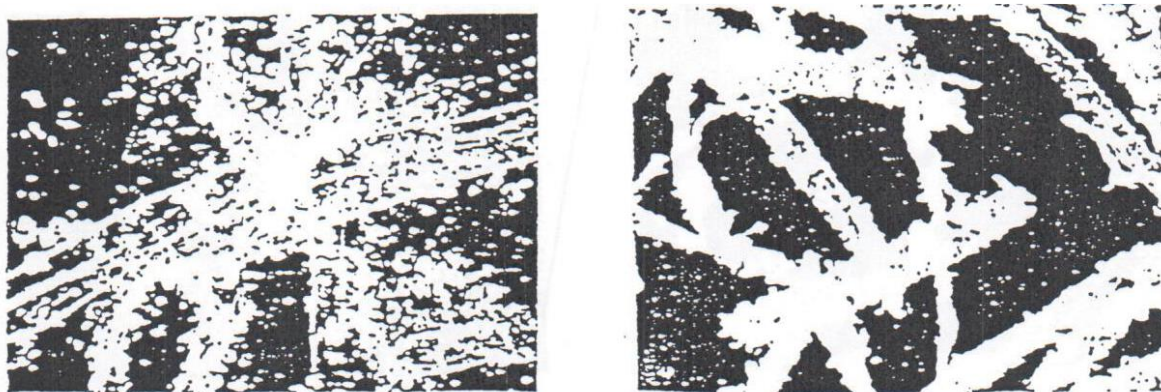


Рис. 8.12. Гомофлокуляция (слева) и гетерофлокуляция (справа) бумажной массы, содержащей наполнитель

удерживают, но одновременно и замедляют обезвоживание. Такое явление наблюдается при определенных условиях, к примеру, при применении высокомолекулярных анионных и неионных полиакриламидов. Экстремальные случаи чистой гомофлокуляции и чистой гетерофлокуляции на практике, конечно, не встречаются. И все же, многое говорит за то, что макромолекулы с высоким катионным зарядом, например, полиэтиленимины, действующие частично по механизму мозаики, на самых различных поверхностях адсорбируются одинаково и склоняются к гетерофлокуляции. Слабее заряженные, образующие цепи макромолекулы, чье сродство к различным частичкам бумажной массы

часто очень различно, вызывают гомотропную флокуляцию. Уже упомянутые анионные полиакриламиды применяются в различных областях промышленности как флокулянты для каолина, имеют особое действие на этот субстрат и, распределяясь в бумажной массе, будут реагировать по принципу гомотропной флокуляции. Из рис. 8.11 и 8.12 можно понять, что пористость бумаги не обязательно связана с плотностью флокулирования и с ее качеством каналов, через которые освобождается вода. Каналы пригодны также для транспортировки воздуха, и если они закупорены так, что плохо оттекает вода, то и воздух в сквозных кольцевых каналах может быть заблокирован. Насколько процессы на молекулярном уровне влияют на обезвоживание неизвестно. Известно, что молекулы с различными амино- и амидогруппами могут разрушить водную структуру, так что водные составляющие такого раствора действуют как «нормальная жидкость», а не жидкость с образованием сгустков, остаточной жидкой фазой и т.д. Это означает, что адсорбция полимеров амино- и амидогрупп может изменить структуру уже адсорбированной воды для улучшенной водоотдачи и небольшой адсорбции. Это не относится к основной массе воды, которая идет через сетку, а относится к той доле воды, которая освобождается в прессовой части. Конечно, есть примеры, когда два различных средства удержания влияют по-разному на обезвоживание в сеточной части и прессовой части.

По данным на рис. 8.13 видно, что определенный катионный полиакриламид очень хорошо обезвоживает в сеточной части, но менее хорошо в прессовой, чем модифицированный полиэтиленмин; бумага с помощью второго продукта переходит в сушильную часть с большей сухостью и таким образом экономится энергия на сушку.

8.5. Методы лабораторного контроля

Различные контрольные методы применяются для того, чтобы проверить химикаты, участвующие в процессе бумагоделания, на их действие относительно обезвоживания и удержания и на их положительные побочные эффекты. При этом нужно иметь в виду, что не существует до сих пор лабораторного метода, который в состоянии смоделировать динамические и механические взаимодействия в сеточной и прессовой части бумагоделательной машины в соответствии с реальными.

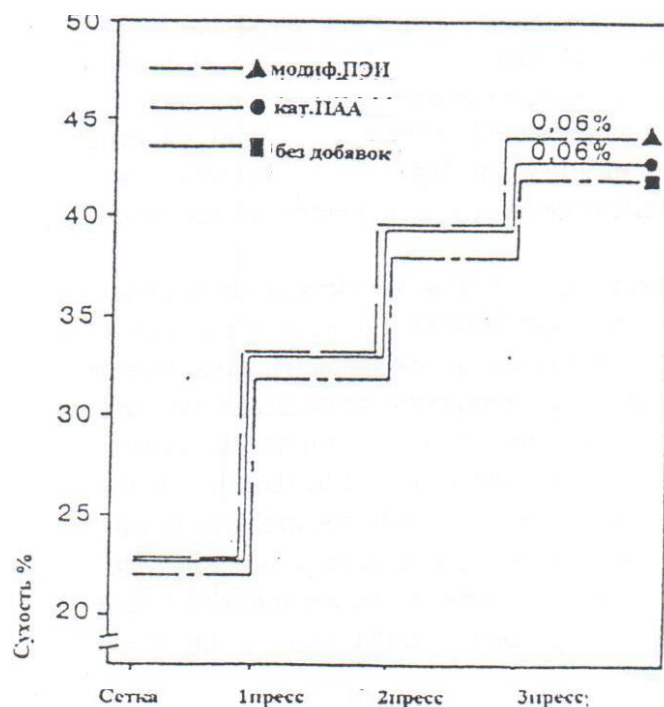


Рис. 8.13. Обезвоживание в прессовой части с различными средствами удержания

Обычные методы измерения основаны на процессе прохождения суспензии бумажной массы через сетку. Оцениваются скорость истечения воды как показатель обезвоживания суспензии массы, содержание твердых веществ в подсеточной воде или содержание наполнителя в образовавшемся слое волокнистой массы бумаги как показатель удержания.

Широкое распространение имеет аппарат Шоппер-Риглера. На нем можно комбинировать определение степени помола с измерением времени обезвоживания, т.е. времени истечения определенных объемов воды, например, через измерение массы воды (рис. 8.14); эффект обезвоживания с удерживающими веществами, эффект удержания этих продуктов посредством определения содержания твердых веществ в начальной массе и фильтрате.

На рис. 8.15 показаны результаты лабораторных исследований на содержащем древесную массу материале при увеличивающихся добавках модифицированного полиэтиленimina. При этом видно, что определение времени обезвоживания при высоких концентрациях материала позволяет сделать лучшие выводы, чем обычное определение степени помола при 0,2 %.

Преимуществом прибора Шоппера-Риглера является большая простота, сочетающаяся с очень высокой воспроизводимостью результатов и небольшой погрешностью измерения по сравнению с другими методами.

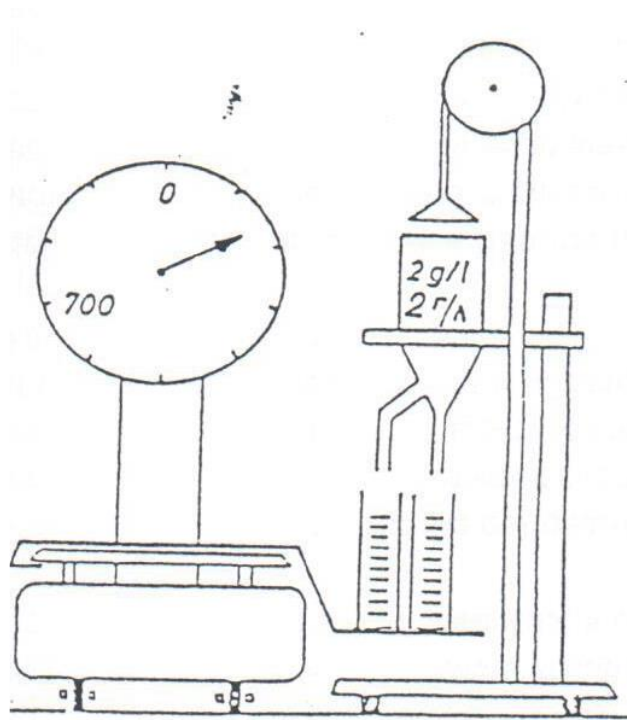


Рис. 8.14. Прибор Шоппера-Риглера с измерением фильтрата

Чтобы сделать проверку прибором Шоппера-Риглера, более приближенной к практике, развивались и развиваются его модификации. Например, если в прибор встроить мешалку, с помощью которой массу перед и в процессе обезвоживания перемешивать с разной скоростью, можно лучше разобраться в соотношениях и эффектах в напорном ящике и на сетке.

Широко распространено определение удержания через формирование листов-отливок на листоотливном аппарате, измерение массы листов и особенно зольности в сформированной бумаге.

В последнее время широко применяется динамический прибор обезвоживания – англ. Dynamic Drainage Jar (DDJ), - причем его изобретатель К. Бритт в руководстве по эксплуатации писал, что прибор не подходит для проверки обезвоживания. Собственно он был предназначен для определения содержания мелких фракций в бумажной массе и определения удержания мелких фракций. Но и у этого прибора есть много модификаций, с помощью которых можно лучше разобраться в соотношениях на сетке бумагоделательной машины.

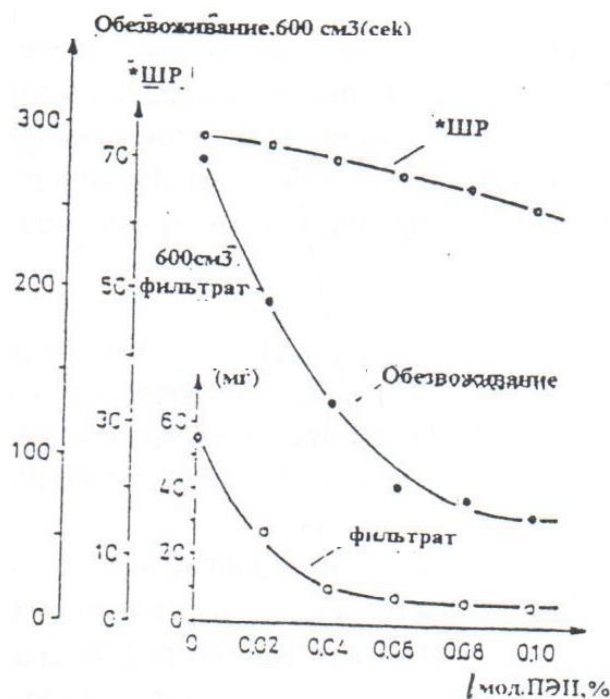


Рис. 8.15. Результаты различных измерений прибором Шоппера-Риглера

Применяется много других простых и сложных приборов для определения и контроля удержания и обезвоживания. Любой, кто занимается удержанием и обезвоживанием, начинает с модели или изготовления нового, направленного на практику прибора. Конечно, лучше всего подходят опытные бумагоделательные машины, на которых механические соотношения похожи на соотношения на большой бумагоделательной машине. Но все же при этом очень плохо моделируется практический состав массы.

В заключение надо отметить, что все лабораторные опыты имеют только ориентировочный характер, так что, когда речь идет о внедрении оптимального средства удержания, необходимы практические испытания и исследования на реальной машине, когда открываются все побочные эффекты, положительные и отрицательные. Такие опыты, конечно, связаны с определенным риском и расходами, но до сих пор результат всегда стоил определенных усилий.

8.6. Применение

Расход

Количество средства удержания, добавляемого в бумажную массу, определяется конкретными условиями и желаемым эффектом. Расход катионных полиакриламидов составляет от 50 до 400 г сухого вещества на тонну сухого волокна в массе.

С помощью модифицированных полиэтилениминов хороший эффект удержания и обезвоживания достигается при расходе 200-800 г товарного продукта на тонну продукции. При трудных условиях, например, в присутствии большого количества мешающих примесей, расход средств удержания выше. Причем это увеличение для производных полиэтиленимина меньше, чем для катионных полиакриламидов, так как они, как отмечалось, вызывают бóльшую степень флокулирования. Если полиэтиленимин комбинируют с анионным полиакриламидом, которого нужно 50-200 г на тонну, точно также как для сочетаний анионных полиакриламидов с другими катионными полимерами от сульфата алюминия до катионного крахмала.

Для высокомолекулярных полиэтиленоксидов достаточен расход от 50 до 150 г на тонну, но при этом нужно дополнительно подавать 500-1500 г фенольной смолы. В комбинациях с бентонитом применяют в большинстве случаев 5-10 кг минерала на 1 тонну сухого бумажного материала.

Место подачи

Так как средства удержания действуют через флокулирование, то при применении нужно избегать разрушения и препятствий для этого. Это означает, что бумажная масса после подачи удерживающих средств не должна подвергаться усилиям сдвига и среза, которые ведут к диспергированию. Поэтому в большинстве случаев рекомендуется подача после сортировок давления на таком расстоянии до напуска на сетку, чтобы удерживающие средства полностью смешивались с бумажной массой.

Способ подачи

Удерживающие средства должны быть сильно разбавлены перед подачей в бумажную массу. При этом продукты быстро и равномерно смешиваются с бумажной массой прежде, чем она попадет в напорный ящик, в противном случае может быть отрицательный эффект на формование бумаги, поскольку это приводит к местному перефлокулированию и даже к отложениям у точки подачи удерживающего вещества в поток массы. Если возникает опасность, что нерастворимые частички удерживающих веществ попадут в бумажную массу и могут привести к обрывам полотна и пятнам и отверстиям в бумаге, раствор удерживающего вещества должен быть отфильтрован перед подачей в поток машины.

Дозировка

Установки для разбавления и фильтрования удерживающих веществ рассматриваются сегодня как части специальных, непрерывно работающих дозирующих

устройств. Они должны обеспечить поступление оптимально растворенных продуктов в бумажную массу в постоянном и равномерном объеме. Задача дозирующего устройства состоит в том, чтобы транспортировать удерживающие вещества в определенном объеме из емкости для хранения в блок, где оно будет растворено. Если удерживающее вещество поставляется в жидкой форме, в зависимости от вязкости и устойчивости к усилиям сдвига продукта, то поставка может производиться с помощью простых поршневых насосов, шнековых насосов и др. Если удерживающее средство находится в твердой форме, например, как порошок или гранулы, его можно транспортировать пневматическим способом или с помощью шнеков. Растворение или простое смешивание с водой может происходить в зависимости от продукта в смесительной головке, в статическом смесителе, в смесительном сопле, в насосе или в какой-то емкости. Растворы очень высокомолекулярных продуктов, например, водомасляных эмульсий полиакриламидов нуждаются в некотором времени созревания, чтобы иметь их оптимальное действие, так что разбавленный первоначально продукт должен какое-то время храниться в емкости, прежде чем он после вторичного разбавления будет подан в бумажную массу. Для твердых продуктов нужно определенное время растворения, поэтому после емкости с раствором обязательна промежуточная рабочая емкость, из которой после сильного разбавления продукт подается на бумагоделательную машину. Чтобы нерастворимые частицы из продукта или из воды не попадали в бумажную массу, в дозирующее устройство в определенных местах встраиваются фильтры.

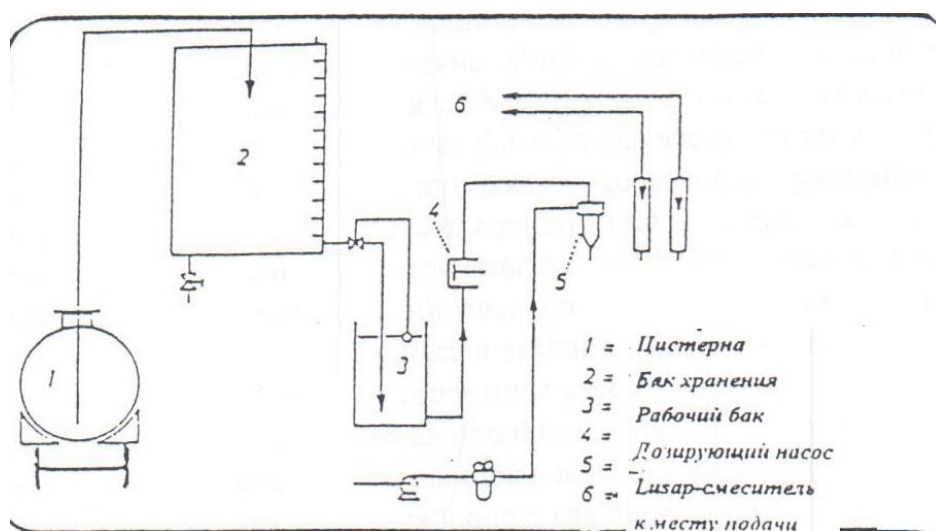


Рис. 8.16. Схема дозирующего устройства для дозировки средств удержания из раствора

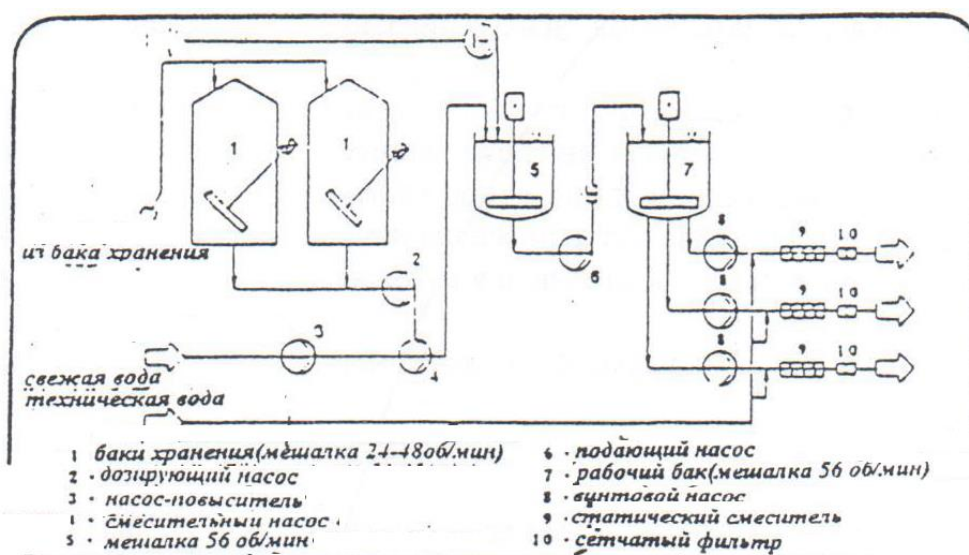


Рис. 8.17. Схема дозирочного устройства для эмульсии полиакриламида

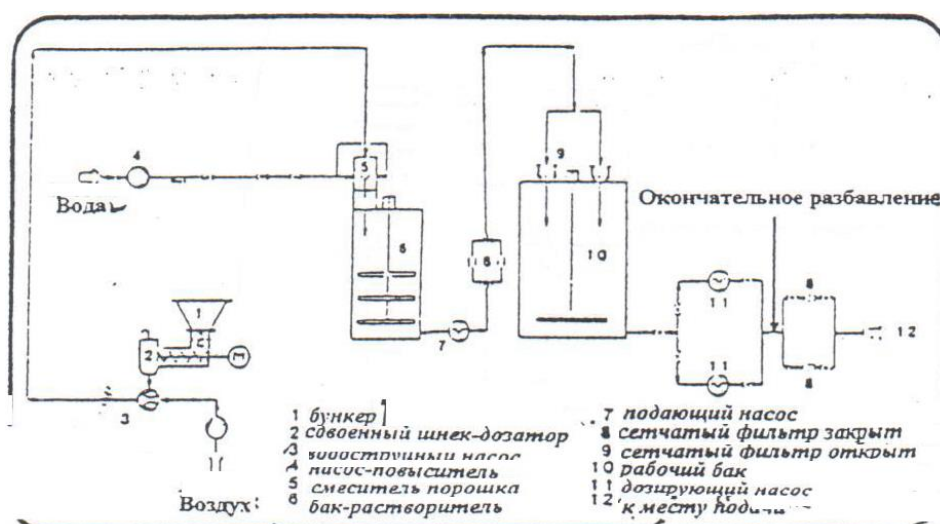


Рис. 8.18. Схема дозирочного устройства для сухих продуктов полиакриламида БДМ

Для контроля расхода удерживающих веществ применяются расходомеры, ротаметры, которые позволяют равномерно распределить продукт в нескольких местах потока. На рис.8.16–8.18 изображены дозирочные устройства для дозирования растворов продуктов, для эмульсий полиакриламидов и сухих полиакриламидов.

8.7. Практические примеры

Удержание с применением одного продукта

Удерживающие вещества применяются в практике в соответствии с регламентом просто как средство для повышения удержания или средство для ускорения

обезвоживания, либо для достижения обоих или дополнительных эффектов. Есть случаи, где ни одна из вышеназванных целей не является основной, а сами продукты применяются для достижения только побочных эффектов (табл. 8.2).

Данные в табл. 8.2 описывают уже классический случай, когда полиакриламид вводится при производстве целлюлозной писчей и типографской бумаги массой 60г/м².

Таблица 8.2

Данные по мокрой части бумагоделательной машины при применении
и без средства удержания

Полиакриламид	Ед.измерения	Без ПАА	ПАА 0,0125 %	Эффект, %
рН массы в напорном ящике		4,8	4,8	
Концентрация в напорном ящике	мг/л	6 905	5 650	-18
Зольность в напорном ящике	%	31	20	-36
Концентрация подсеточной воды	мг/л	2 945	1 705	-42
Зольность подсеточной воды	%	60	46	-23
Удержание общее	%	57	70	+23
Удержание наполнителя	%	18	31	+72
Концентрация оборотной воды до и на выходе осветлителей	мг/л мг/л	3 100 180	1 500 15	-52 -92
Производительность машины	кг/ч	3 700	4 020	+8,7
Расход пара на сушку	т/т бумаги	3,3	3,3	

Видно, что подача 0,0125 % полиакриламида по отношению к сухому веществу бумажной массы позволила снизить концентрацию в напорном ящике на 18 %, а зольность - на 36. Одновременно снизилась концентрация оборотной воды на 42 % и зольность оборотной воды – на 23 %. Отсюда рост удержания с 57 до 70 % и удержания наполнителя с 18 до 31 %, одновременно достигается экономия волокна и на основе лучшего обезвоживания производительность выросла на 8,7 %.

Как уже упоминалось, вряд ли найдется хоть одна современная бумагоделательная машина, на которой не используются средства удержания. Поэтому действие таких продуктов нужно оценивать в связи с получаемыми эффектами.

В следующем примере (рис.8.19) рабочие условия на современной длинносеточной бумагоделательной машине при производительности 250 т/сут бумаги для глубокой печати были сильно изменены через усиление замкнутости цикла водооборота и повышение скорости машины и должны были быть оптимизированы с помощью более эффективного действия средств удержания.

Постепенное повышение дозировки модифицированного полиэтиленimina от 0,03 % до 0,09 % привело к снижению содержания сухих веществ в напорном ящике

и в подсеточной воде, что было связано с повышением общего удержания (см. столбцы 1-4). Дальнейшее улучшение было достигнуто через разбавление массы в напорном ящике. А также через оптимизацию точек подачи средств удержания.



Рис. 8.19. Оптимизация действия одного средства удержания

При постоянной зольности бумаги расход каолина снизился на 32 %, увеличился срок службы сетки машины, было достигнуто улучшение хода машины через фиксирование вредных субстанций, благодаря меньшей концентрации массы в напорном ящике создались предпосылки для более равномерного качества бумаги и был констатирован меньший расход сырья на производство продукции.

Еще несколько лет назад преобладало мнение, что применение средств удержания в беззольной газетной бумаге не имеет преимуществ и не может быть экономически оправдано.

Данные на рис. 8.20 показывают, что добавлением модифицированного полиэтиленimina может быть получено снижение концентрации в общей циркуляции воды, что приводит к улучшению хода машины. Уменьшение частоты обрывов привело при длительном применении продукта к четко различимому росту производства, который показывает экономическое значение применения продукта. Меньший расход пара одновременно ведет к экономии энергетических ресурсов.

Благодаря средствам удержания отмеченная выше меньшая частота обрывов на машине взаимосвязана с уменьшением количества мешающих примесей, смол и других

вредных веществ, которые суммированно характеризуются параметром ХПК-химического потребления кислорода.

На рис. 8.21 показано, как высококаатионное средство удержания может уменьшить величину ХПК при производстве газетной бумаги. Уменьшение величины ХПК в приведенном примере на 35 % означает в конечном итоге соответственное снижение нагрузки на установки биологической очистки сточных вод фабрики.

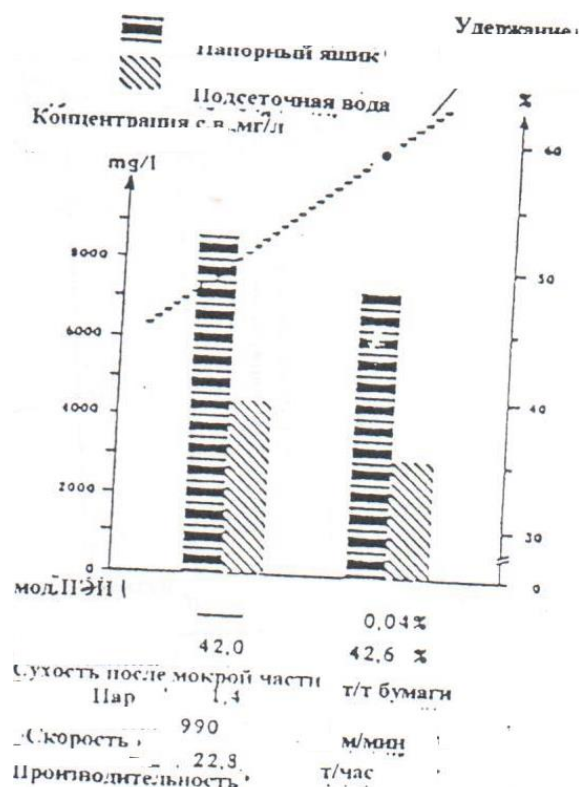


Рис. 8.20. Применение средства удержания в газетной бумаге из 100%-ной ТММ

Производство упаковочных бумаг и картона, особенно на основе макулатуры - классическая область применения средств удержания и обезвоживания. Материалы макулатуры содержат много мелочи и слизистых веществ, которые плохо удерживаются на сетке и одновременно затрудняют обезвоживание.

При производстве крафт-лайнера в большинстве случаев применяют средства удержания. Эффект применения средств удержания при производстве трехслойного крафт-лайнера посредством одной из самых современных конструкций напорного ящика «Стратафло» демонстрируется на рис. 8.22.

Верхний и нижний слой состоят из крафт-целлюлозы, а средний слой — в основном из макулатуры. Наряду со снижением концентрации массы в напорном ящике и подсеточной воды, т. е. с улучшением удержания, решающими преимуществами здесь

являются увеличение производства продукции и уменьшение пара при применении полиэтиленмина. И важнее всего здесь – уменьшение ХПК.

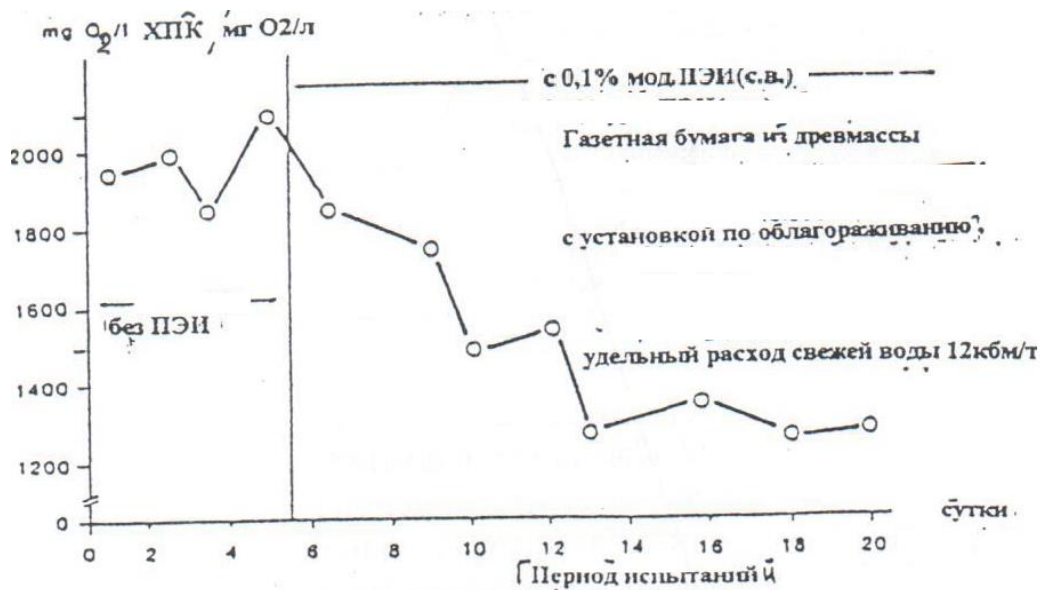


Рис. 8.21. Снижение параметра ХПК благодаря действию средства удержания



Рис. 8.22. Модифицированный полиэтиленмин при производстве лайнера

Применение сочетаний средств удержания

Во многих случаях на практике нельзя найти продукт, соответствующий всем высоким требованиям, которые предъявляются на бумагоделательной машине к средству удержания. Есть полимеры, которые прекрасно удерживают, но при этом очень сильно флокулируют массу, другие хорошо действуют, но плохо удерживают наполнитель.

И наоборот: одни хорошо действуют в условиях сильной замкнутости водооборота, но не обеспечивают хорошее обезвоживание и удержание и, если состав продукта такой, что он удовлетворяет одинаково всем требованиям - так называемый универсальный продукт - то в каждом конкретном случае и для каждого отдельного требования – это всегда не самый лучший выбор.

Поэтому, если с индивидуальным средством удержания нет желаемого эффекта, то, как ранее было показано, через комбинацию различных продуктов может быть достигнут оптимальный эффект от применения удерживающих средств. Вторым основанием для того, чтобы вместо одного удерживающего средства применять комбинацию нескольких продуктов, является то, что различные продукты, применяемые по отдельности, оказывают недостаточное действие или, может быть, вообще не действуют. Прежде всего это относится к веществам, которым нужно вспомогательное вещество, чтобы зафиксировать их на субстрате, или о субстанциях, действующих как средство удержания.

Сочетания удерживающих средств группируются схематически в типы А, В, С.

Тип А: комбинация эффективно действующих продуктов

Тип В: комбинация эффективно действующих с индивидуально недейственными или индивидуально незначительно эффективными продуктами

Тип С: комбинация индивидуально недейственных или незначительно эффективных продуктов

Важнейшие привычные для практики комбинации высокомолекулярных полимеров (ВП), низко- или среднемолекулярных (НСП) полимеров, которые могут быть катионными (Кат.) или высококатионными (ВКат.), или низкокатионными (НКат.), анионными (Ан.) или неионными (Неион.) и другие вещества представлены в табл. 8.4. с примерами.

В последнее время часто ставится вопрос использования системы микрочастиц как средство удержания. Под этим понимают комбинацию растворимого полимера с микрочастицами нерастворенного или свежесажженного материала. В табл. 8.3 не представлены комбинации с бентонитом и золем кремниевой кислоты, так как в литературе есть информация о комбинациях катионного крахмала со свежесажженным путем нейтрализации сульфатом алюминия или с основным хлоридом алюминия, поэтому к системам микрочастиц нужно было бы отнести все комбинации с алюминиевыми солями.

Практические примеры сочетаний средств удержания

На рис. 8.23 показаны результаты лабораторных исследований с оригинальной бумажной массой с бумажной фабрики, которая производит суперкаландрированную бумагу с высоким содержанием наполнителя на длинносеточной машине.

Таблица 8.3

Практические примеры комбинированных средств удержания

Продукт	Пример сочетания	Тип комбинации
ВКат.ВП + Ан.ВП	Модифицированный полиэтиленимин (ПЭИ) + анионный полиакриламид (ПАА)	А
ВКат.НСП + Ан.ВП	PolyDADMAC, ПЭИ + анионный ПАА	В
ВКат.ВП + НКат.ВП	Модифицированный ПЭИ + катионный ПАА	В
ВКат.НСП + НКат.ВП	PolyDADMAC, ПЭИ + катионный ПАА	В
Минерал + Неион.ВП	Бентонит + Неион. ПАА, полиэтиленоксид (ПЭО)	С
Фенолформальдегидная смола + Неион.ВП	Фенолформальдегидная смола + ПЭО	В
Катионный крахмал + силиказоль	Катионный крахмал + силиказоль	С
Катионный крахмал + Ан.ВП	Катионный крахмал + анионный ПАА	В
Минерал + ВКат.ВП + НКат., Неион., Ан.ВП	Бентонит + модиф. ПЭИ + НКат., Неион., Ан.ПАА	В
Кат. ВП + Минерал	Катионный ПАА + Бентонит	В
Al- соль + Ан.ВП	Сернокислый алюминия + анионный ПАА	В

При этом хорошее обезвоживание и хорошее удержание наряду с хорошим просветом были важнейшими требованиями производства.

Только комбинация из высокомолекулярного полиэтиленимина и анионного полиакриламида дала хорошие результаты, при этом сильное флокулирование не мешало просвету. Результат практического применения комбинации ПЭИ + анионный ПАА представлен в табл. 8.4.

В особо тяжелых условиях возможна комбинация трех различных продуктов, чтобы получить приемлемый результат.

Приведенные здесь примеры – только небольшая картина возможных комбинаций. В конечном итоге во всех случаях должны применяться оптимальные отдельные продукты или сочетания продуктов в лабораторных экспериментах с оригинальными

полуфабрикатами и материалами, подтвержденные испытаниями на бумагоделательной машине.

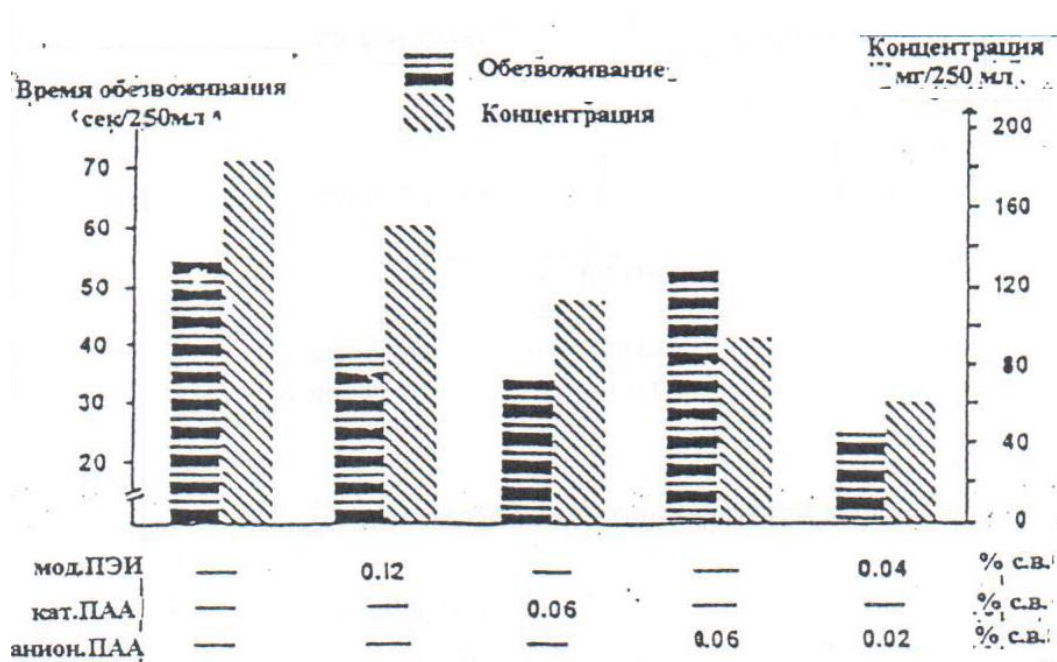


Рис. 8.23. Эффект удержания и обезвоживания с отдельными продуктами и комбинацией в лаборатории

Таблица 8.4

Комбинация при производстве гофробумаги на длинносеточной машине

Гофробумага: ок. 110г/м²
 Полуфабрикаты: макулатура
 pH: ок. 7,2
 скорость: ок. 300 м/мин

Средство удержания: 0,4-0,6 % ПЭИ	0,3 % ПЭи + 0,02 % анионный ПАА Затраты: ок. 3 нем. марок/т
Производительность: ок. 8500кг/ч	Ок. 9500 кг/ч Прирост: ок. 12 %
Удержание: ок. 70 %	Ок. 76 %
Осветлитель- Осветленная вода: ок. 1300 мг/л	Ок. 700 мг/л

Эксперты бумажного производства БАСФ постоянно улучшали технологию системы удержания на основе микрочастиц и создали новаторскую систему Microfloc^R. Система удержания Microfloc^R объединяет проявление традиционной системы микрочастиц с возможностью сокращения затрат и улучшения качества продукции, вследствие чего система удержания Microfloc^R имеет значительные преимущества.

Дозирование полиакриламида и бентонита после напорной сортировки сокращает используемое количество веществ на 30 % и 17 % соответственно (см. табл. 8.5).

Таблица 8.5

Сравнение результатов дозирования до/после очистки

Точки дозирования до/после напорной сортировки	Точки дозирования после напорной сортировки	Выгода заказчика
Расход полиакриламида 410 г/т	Расход полиакриламида 270 г/т	Расход полиакриламида 30 %
Расход бентонита 3000 г/т	Расход бентонита 2500 г/т	Расход бентонита 17 %
Удержание 80 %	Удержание 81,5 %	
Удержание золы 60 %	Удержание золы 59 %	

Результаты использования бентонита Microfloc^R в сочетании с эмульсией на основе разветвленного полиакриламида: повышенное удержание мелкого волокна/наполнителя, улучшенное формование и более равномерное распределение наполнителя.

В целом эти преимущества приводят к улучшению печатных свойств, сокращают пылимость и отделение волокон.

Эффект усиления с помощью поливиниламина

Поливиниламин – новый, новаторский химический класс продуктов, обеспечивающий возможность производства заказных катионных полимеров для различного применения в процессах бумажного производства.

БАСФ предлагает высококлассный Microfloc^R XFB и стандартный бентонит Microfloc^R S. Microfloc^R XFB является мелкодисперсным бентонитом с высокой степенью белизны и предельно низким содержанием осадка – менее 200 pm.

По сравнению со стандартными бентонитами использование Microfloc^R XFB уменьшает подавление оптического отбеливателя и сокращает расход оптического отбеливателя до 20 %.

Равномерность мелких частиц Microfloc^R XFB проявляется в значительном повышении производительности оборудования.

Технические характеристики химикатов, используемых в системе удержания Microfloc^R, приведены в табл. 8.6.

Таблица 8.6

Технические характеристики продуктов в системе удержания Microfloc^R

Бентониты	Белизна [TAPPI, 457 нм]	Мокрое фракционирование [54 микрон]
Microfloc ^R XFB	72 %	0,02 %
Microfloc ^R S	40 %	0,10 %
Эмульсия на основе разветвленного ПАМ	Плотность заряда [мг-экв./г, pH 7]	Молекулярный вес [г/моль]
Polymin ^R PR 8140	1,2	Не устанавливается
Polymin ^R PR 8186	1,7	Не устанавливается
Polymin ^R PR 8143	2,2	Не устанавливается
Порошковый ПАМ	Плотность заряда [мг-экв./г, pH 7]	Молекулярный вес [г/моль]
Polymin ^R NP 98	-0,4	5-7 млн
Polymin ^R PR 8059	0,2	3-5 млн
Polymin ^R KP 2510	1,4	5-10 млн
Polymin ^R PR 8193	1,4	7-9 млн
Polymin ^R PR 8220	1,7	7-9 млн
Polymin ^R KP 2515	1,7	3-5 млн
Polymin ^R KP 2520	2,2	3-5 млн
Polymin ^R PR 8221	2,2	7-9 млн

8.8. Вспомогательные вещества для повышения удержания фирмы «Сибя Специал Кемикалз»

Весьма интересные продукты для удержания на сетке БДМ и опыт работы с ними предлагает фирма «Сибя Специал Кемикалз».

Как известно, условия производства на различных бумажных фабриках сильно отличаются друг от друга, что не позволяет использовать одно и то же вещество для повышения удержания в производстве всех видов бумажной продукции, сохраняя при этом оптимальную эффективность.

Исходя из этого, фирма «Сибя Специал Кемикалз» (Ciba Specialty Chemicals) разработала целый спектр веществ для повышения удержания, из которых можно выбрать соответствующий тип PERSOL, обеспечивающий наибольшую эффективность удержания для данной области применения.

Продукты PERSOL на основе полиакриламида средней и высокой молекулярной массы представляют собой водорастворимые полимеры, приобретающие в водном растворе катионный, неионогенный и анионный характер.

Современные методы производства создают возможности для неограниченного варьирования молекулярной массы и характера заряда. Благодаря этому для каждой специфической области применения имеется соответствующий продукт с оптимальной эффективностью.

Продукты PERSOL представлены четырьмя различными физическими формами, позволяющими учесть любые специфические требования бумажного производства:

- порошки;
- микрогранулы;
- жидкие дисперсии с высоким содержанием активного вещества;
- растворы

Первые три разновидности могут иметь различные заряды, растворы имеют катионный заряд.

Специальная информация об отдельных продуктах содержится в соответствующих информационных листках.

Эффект повышения удержания при применении реагентов PERSOL основан на контролируемой флокуляции твердых веществ, присутствующих в системе водооборота бумагоделательной машины.

Флокуляция с помощью высокомолекулярных полимеров происходит за счет образования полимером мостиков между двумя или более твердыми частицами и их прочного связывания.

Низкомолекулярные полимеры с высоким зарядом обеспечивают эту агрегацию за счет нейтрализации заряда на поверхности частиц, благодаря чему частицы настолько приближаются друг к другу, что удерживаются вандерваальсовыми силами. Образовавшаяся в результате хлопьевидная структура слаба и чувствительна к сдвигающим усилиям.

Реагент PERSOL, выбранный для определенной бумажной массы, быстро и полно адсорбируется на поверхности частиц, образуя мостик полимер-волокно-наполнитель, с которым также взаимодействуют такие растворимые коллоидные вещества, как крахмал или средство для проклейки, благодаря чему их удержание также улучшается. Адсорбция продукта PERSOL обуславливается рядом факторов, например, видом массы, наполнителем или другими химическими добавками. Вид и содержание растворенных веществ играют при этом важную роль, что проявляется наиболее наглядно в случае смены ассортимента продукции в условиях замкнутого цикла водооборота. Хотя измерение pH, дзета-потенциала и т.д. дает определенную информацию, оно не может

служить основой для выбора продукта, обеспечивающего оптимальный эффект. Однако эти измерения с применением методов нейтрализации позволяют судить о величине дозы, причем максимальное удержание достигается при нулевом дзета-потенциале.

Для полимеров, эффект флокуляции которых обусловлен образованием мостиков, нулевой дзета-потенциал не является определяющим критерием. Это становится очевидным, когда и катионный, и анионный продукты дают одинаковые результаты. Оптимальное удержание может быть достигнуто при очень низких дозах реагента и без создания нулевого значения дзета-потенциала.

Широкий спектр предлагаемых продуктов PERSOL обеспечивает улучшение удержания почти во всех массных системах.

Результатом улучшения удержания становится повышение эффективности на различных этапах производства:

- сокращение расхода наполнителей до 50 % при использовании каолина, карбоната кальция, талька и особенно диоксида титана;
- наряду со значительно более высоким удержанием волокна, можно достичь экономии за счет улучшения удержания мелочи, красителей, проклеивающих веществ и т.д.;
- появление подобных продуктов даст новый толчок применению нейтральной проклейки;
- ускорение обезвоживания за счет контролируемой агрегации мелочи и наполнителей, сокращение расхода энергии и повышение производительности машин;
- подсеточные воды с пониженной нагрузкой по загрязнениям способствуют снижению слизе- и пенообразования и увеличению срока службы сеток;
- повышается не только производительность, но и эффективность массоловушек;
- улучшение удержания часто ведет к повышению качества бумаги.

Равномерное распределение наполнителей и мелочи способствует уменьшению разносторонности, улучшению печатных свойств и т.д.;

- улучшение листообразования обусловлено низкими концентрациями взвешенных веществ в суспензии, поступающей на сетку.

Разнообразие условий бумажного производства делает необходимым выбор продукта с оптимальными свойствами.

Для этого служба по вопросам технологии применения продуктов проводит сначала лабораторные опыты, затем - испытания в производственных условиях.

Для лабораторных исследований применяются водные растворы, содержащие 0,1 % активного продукта.

Раствор твердого продукта получают путем постепенного добавления в воду (в течение нескольких секунд) соответствующего количества реагента при интенсивном перемешивании. Такое перемешивание в течение примерно 60 с обеспечивает достаточное увлажнение и равномерное распределение продукта в воде. После этого скорость перемешивания можно снизить до 100-200 мин⁻¹. Примерно через 60 мин лабораторный раствор готов к употреблению.

Растворы жидких полимеров получают также, как описано выше, но количество полимера дозируется по объему (однократное введение). Время созревания раствора составляет 20 мин.

Подбор продуктов, применяющихся на быстроходных бумагоделательных машинах при лабораторных испытаниях различных типов PERSOL, можно выполнять на установке для динамического определения скорости обезвоживания по Бритту или на более простом мини-устройстве для определения степени обезвоживания в системах с низкими сдвигающими усилиями.

Мини-устройство, разработанное в лабораториях «Сибя Специал Кемикалз», позволяет получить воспроизводимые результаты, на основании которых осуществляется выбор веществ с оптимальными свойствами. Испытательное устройство состоит из прямоугольной рамки высотой примерно 100 мм, нижняя сторона которой обтянута синтетической сеткой (соответствующей по качеству сетке БДМ). Одна часть сетки покрыта стеклянной пластинкой и образует вместе с наклонной выдвижной заслонкой из пластика напорную камеру.

Один литр пробы с концентрацией массы, соответствующей концентрации массы, поступающей на сетку, путем многократного переливания смешивается с нужным количеством полимера и заливают в напорную камеру. После выдвижения заслонки водная суспензия выливается на свободную поверхность сетки и там обезвоживается. Фильтрат собирают в подставленную ванну в виде «подсеточной воды» и определяют содержание твердых веществ (мг/л) и объем (мл/с).

Наиболее эффективным полимером оказывается тот тип PERSOL, с помощью которого получается максимальный объем фильтрата при минимальном содержании твердых веществ.

Установка Бритта состоит из пластмассового цилиндра, в нижнюю часть которого ввинчивается коническое основание. На конце конуса находится выпускное устройство. Тонкая металлическая сетка удерживается в нужном положении между конусом и цилиндром с помощью соединительного элемента. Регулируемая мешалка находится непосредственно над сеткой, что позволяет подвергать пробу сдвиговой нагрузке.

Опыты выполняются следующим образом: проба массы объемом 500 мл смешивается с определенным количеством полимера. Заливается в цилиндр, затем с заданной скоростью включается мешалка. Через 5 с открывается выпускное устройство, и в течение 30 с собирается стекающий фильтрат. Эффект удержания оценивают по количеству и содержанию твердых веществ.

Первые серии экспериментов на бумагоделательной машине с использованием стандартных количеств полимеров при перемешивании на различных скоростях дают в результате точку, которая совпадает с точкой на кривой удержания на бумагоделательной машине.

Наличие мешалки позволяет проводить дальнейшие серии экспериментов с различными продуктами PERSOL. При этом можно сказать, что продукт, при применении которого в фильтрате оказывается наименьшее количество твердых веществ при его максимальном объеме, является оптимальным для данной бумажной массы.

Твердые продукты PERSOL выпускаются в виде свободнотекущих порошков или микрогранул, полностью растворяющихся в воде, и предназначены специально для бумажной промышленности. Они образуют высоковязкие растворы, причем рекомендуемая максимальная концентрация продукта составляет 0,5-1,0 %.

Жидкие виды PERSOL также образуют высоковязкие растворы; концентрация товарных продуктов находится в пределах 0,5-1,0 %.

Для обоих типов продуктов раствор перед применением разбавляется до 0,05-0,1 %.

Размер частиц порошкообразных продуктов PERSOL рассчитан таким образом, что обеспечивает быстрое растворение при минимальном пылеобразовании. Однако, как и все тонкие порошки он проявляет тенденцию к образованию комков при начальном контакте с водой. Поэтому для получения совершенно однородного раствора необходимо, чтобы происходило диспергирование каждой отдельной полимерной частицы.

Наилучший эффект обеспечивают диспергаторы или (в случае больших объемов) полностью автоматизированная установка для растворения и дозирования (FAB) фирмы » Сибя Спешиал Кемикалз» (Ciba Specialty Chemicals).

Диспергатор представляет собой вакуум-насос, работающий на воде. Вода, входящая через боковое отверстие, проходит через регулирующую щель расходомерной трубы и, выходя из нее, создает вакуум в подающей порошок трубе, благодаря этому порошок втягивается в поток воды, что обеспечивает смачивание отдельных частиц и предотвращает образование комков.

Для установки диспергатора внешнюю трубу осторожно ввинчивают до упора, а затем делают примерно два оборота в обратную сторону. После подачи воды осуществляется дополнительная регулировка для обеспечения оптимального всасывания у подающей порошок трубы.

При применении диспергаторов «Сиба Спешиал Кемикалз» выполняются следующие операции:

- смесительный резервуар примерно на 1/3 заполняется водой так, чтобы она покрыла рабочий орган мешалки;
- включается мешалка;
- диспергатор устанавливается, как описано выше;
- насаживается сухая воронка;
- воронка заполняется продуктом PERSOL;
- воронка снимается;
- воду доливают до нужного количества;
- перемешивают до полного растворения продукта, после чего мешалку отключают.

Автоматизированная установка для приготовления растворов разработана фирмой «Сиба Спешиал Кемикалз» и постоянно совершенствуется. Последние производственные испытания показали ее высокую надежность в самых жестких условиях, и сегодня она успешно эксплуатируется более чем в 30 странах мира.

Установка FAV предназначена для приготовления полимерного раствора из твердого продукта, ее подробное описание приведено в соответствующем информационном листке.

Основным элементом установки является полностью автоматизированный диспергатор «JETWET». Он обеспечивает полное диспергирование всех полимерных частиц в воде без образования гелеобразных сгустков, является самоочищающимся и тем самым не создает проблем при эксплуатации.

Жидкие продукты PERSOL представляют собой низковязкие дисперсии с 50 % - ным содержанием активного полимера.

Для этой серии продуктов также с успехом используется полностью автоматизированная система приготовления растворов и дозирования, которая разработана фирмой «Сибя Спешиал Кемикалз» и получила название «ZETAMAT».

Жидкие продукты «PERSOL» могут также растворяться вручную, в этом случае они при хорошем перемешивании медленно вводятся в вихревой поток воды, поступающей в нужном количестве в смесительный резервуар. Продукты полностью растворимы и примерно через 15 минут перемешивания готовы к употреблению.

Для реализации вышеописанных преимуществ использования продукта «PERSOL» на машине его следует быстро и полностью распределить в массе, избегая возникновения сдвигающих усилий. Это достигается путем обеспечения оптимального режима растворения продукта и точного выбора точки введения. Существенным моментом является разбавление раствора «PERSOL» до 0,1 % или ниже, что позволяет применять очищенную подсеточную воду вместо свежей, что снижает расход воды. Однако, использование подсеточной воды возможно только в том случае, когда разбавление осуществляется непосредственно перед точкой введения.

В идеальном случае точка введения должна находиться в зоне повышенной турбулентности вблизи напуска массы. Это предотвращает разрушение хлопьев под воздействием сильных сдвигающих усилий, как это имеет место, например, в сортировках и т.д.

Относительно непродолжительное время контакта между точкой введения и напускаемой массой также предотвращает образование слишком прочных хлопьев, которые оказывают отрицательное воздействие на листообразование.

Положительный эффект в системах с трубопроводами большого поперечного сечения обеспечивается за счет многократного дозирования.

Точное количество вводимого продукта «PERSOL» также является чрезвычайно важным фактором, так как любое изменение его количества оказывает отрицательное воздействие на удержание и ускорение обезвоживания на бумагоделательной машине.

Дозирующие насосы «Сибя Спешиал Кемикалз» представляют собой насосы с переменным объемом подачи. Для определения производительности предусмотрена мерная воронка. Разбавление рабочих растворов происходит на линии с применением фильтра и статического смесителя.

9. Отечественные и импортные химикаты для поверхностной проклейки бумаги и картона

Этот вид проклейки принципиально отличается от проклейки в массе как по технологии, так и по достигаемым результатам. В нем сохранен принцип придания бумаге ограниченной впитываемости воды клеящими (связующими) веществами – вначале животными и крахмальными, а впоследствии искусственными и синтетическими полимерами - натрийкарбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт, полиакриловые эмульсии и другие. В настоящее время применяется широкий ассортимент природных (крахмалопродукты) и синтетических полимерных веществ, их композиций, а также их композиций с гидрофобизирующими веществами.

На рис. 9.1 показаны фрагменты поверхности бумаги с поверхностной проклейкой и без нее. Сравнивая поверхности, можно отчетливо видеть, что поверхностная проклейка в корне изменяет структуру поверхности – на ней почти отсутствуют пустоты и межволоконные впадины, поверхность выровнена (заклеена) проклеивающим составом. Подобный уровень проклейки относится к высоким степеням и больше характерен при поверхностной проклейке «пленочного» типа. Такая проклейка осуществляется на современных скоростных клеильных прессах, например, прессах Speed Seizer для нанесения пленочного покрытия. Схема клеильного пресса представлена на рис. 9.2.

Как видно на рис. 9.2 проклейка осуществляется предварительным образованием слоя (пленки) клея на поверхностях клеенаносящих валов, который снимается поверхностью бумаги, в отличие от принципа окунания бумаги в клеевой раствор на прессах обычных конструкций.

Пленочный пресс может работать с крахмалом более высокой концентрации и при этом осуществлять удельный нанос – до 6 г/м^2 при массе бумаги, например, 100 г/м^2 - это 60 кг/т с меньшим увлажнением бумаги. Следует указать, что удельные расходы крахмала для достижения удовлетворяющих результатов по проклейке и впитывающей способности бумаги при применении клеильных прессов довольно значительны – находятся в пределах $20\text{--}60 \text{ кг/т}$.

При всей привлекательности работы с клеильными прессами, высокие расходы крахмала понуждают к поиску альтернативных связующих и новых технологий проклейки, направленных на существенное снижение затрат на данную операцию.

В этом качестве хорошо себя зарекомендовали синтетические полимерные продукты на различной химической основе, а также их композиции с крахмалами.

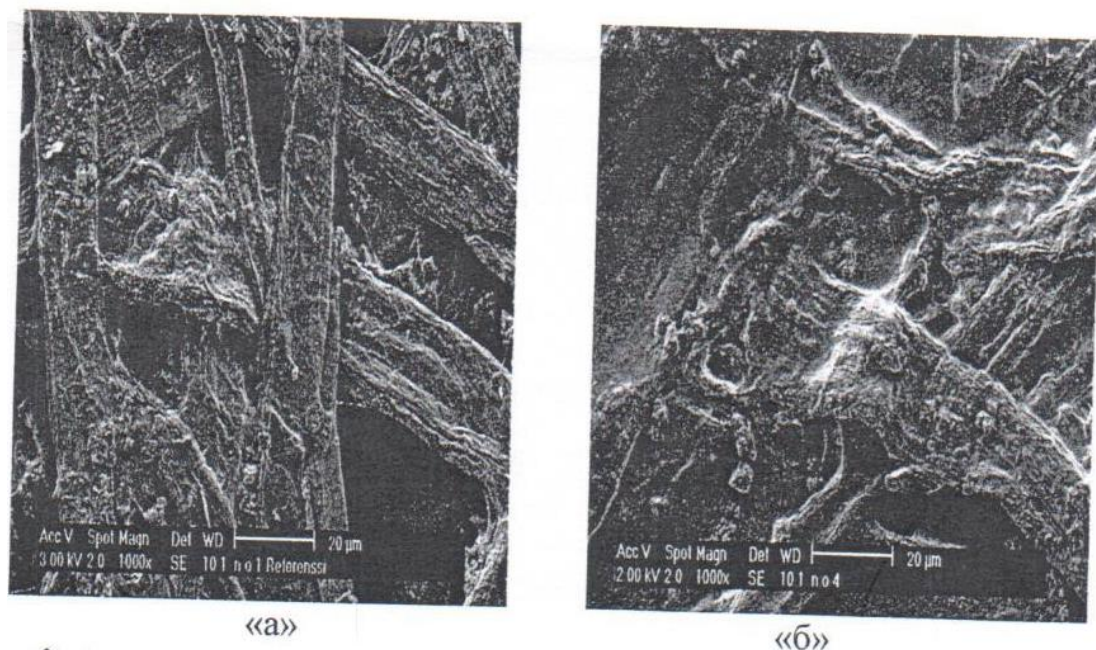


Рис. 9.1. Фрагменты электронных микрофотографий бумаги
а - без поверхностной проклейки; б - с поверхностной проклейкой

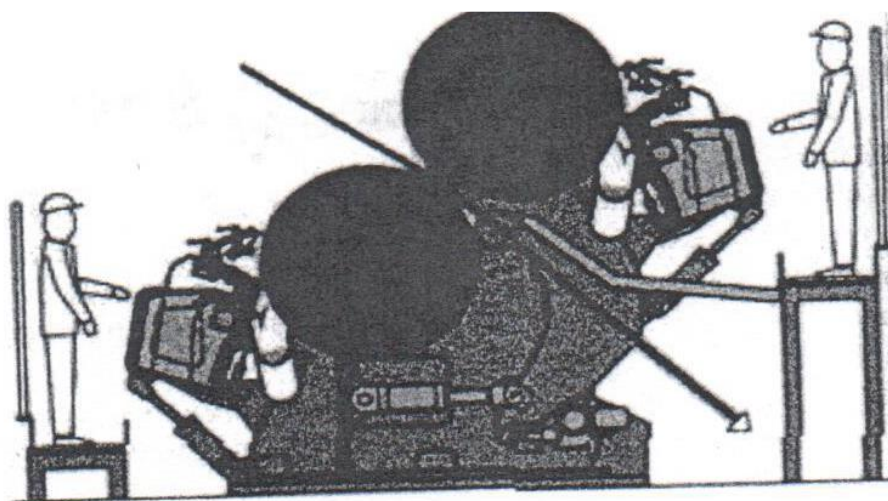


Рис. 9.2. Схема клеильного пресса пленочного типа

9.1. Химические полимерные продукты «СКИФ Спешиал Кемикалз» и зарубежных фирм для поверхностной проклейки

Фирмой разработано ряд клеев, которые показали хорошую проклеивающую и упрочняющую эффективность. Они испытаны в лабораторных условиях и данные по одной из серий экспериментов представлены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Экспериментальные данные по исследованию эффективности поверхностной проклейки бумаги из 100%-ной макулатуры полимерными клеями

Варианты композиций	Поверхностная впитываемость воды (Кобб ₃₀), г/м ²	Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа Значение / прирост, %	Разрушающее усилие при сжатии кольца, Н. Значение / прирост, %
Бумага из макулатуры МС-5Б (100 %), 100 г/м ²	83	189	74
Клей 1	12	183/0	95/28
Клей 2	13	186/0	130/78
Клей 3	11	230/11	150/103
Клей 4	13	260/39	149/101

Для поверхностной проклейки использовалась бумага для плоских слоев гофрированного картона из 100%-ной макулатуры МС-5Б с начальной поверхностной впитываемостью 83 г/м². По проклеивающей способности все клеи показали хорошие результаты – впитываемость снизилась с 83 до (11-13) г/м² по приращению трудно управляемого показателя «разрушающее усилие при сжатии кольца», все испытуемые клеи обладают высокой эффективностью – 20 28 до 103 %. При этом клеи 3 и 4 заметно повышают сопротивление продавливанию (22-39 %).

Даже приведенные данные по одной из многих серий экспериментов по разработке клеев позволяют признать перспективность полимерных клеев для целей поверхностной проклейки бумаги и картона. Научные и промышленные работы по этому направлению продолжаются. Уже на данном этапе работ предприятиями предлагаются клеи, посредством которых в сочетании с крахмалопродуктами самостоятельно решаются задачи поверхностной проклейки и упрочнения бумаги. Примерные расходы полимерных клеев находятся в пределах 5-10 кг/т, при индивидуальном применении, и 2-3 кг/т, в композиции с крахмалом (крахмал 20-25 кг/т).

В рекламных материалах фирмы «Геркулес» (ныне «БАСФ») представлена технология поверхностной проклейки imPressTM ST, которая является новейшей разработкой компании «Геркулес», включающей в себя группу продуктов, обеспечивающих производителям бумаги широкие возможности в области получения проклейки при одновременном снижении рисков, связанных с применением проклеивающих химикатов в мокрой части бумагоделательной машины.

Созданные для применения при производстве высококачественных писче-печатных бумаг и картонов, данные новые продукты применяются на клеильном прессе при одновременном снижении расходов химикатов для внутримассной проклейки и позволяют производителям бумаг оптимизировать качество продукции и повысить производительность. Легкий переход на другие виды продукции, повышение чистоты системы, снижение издержек на производство и повышение эффективности проклейки – все это легко достижимо при использовании уникальных продуктов imPress™ ST.

В рекламных материалах указано также, что одно из североамериканских предприятий, производящее писчие и печатные виды бумаг, применяло исключительно химикаты для внутримассной проклейки. Предприятие было заинтересовано в первую очередь в оптимизации применения химикатов в мокрой части бумагоделательной машины. Для достижения этой цели было необходимо перенести основной акцент в проклейке из мокрой части машины на клеильный пресс. 85 % химиката для внутримассной проклейки было изъято из мокрой части машины и заменено химикатом для поверхностной проклейки imPress™ ST. При этом показатели проклейки (HST) были сохранены на том же уровне, что позволило предприятию оптимизировать удержание и обезвоживание, а также повысить чистоту машины и ее работоспособность.

Известная голландская фирма «AVEBE» предлагает ряд окисленных картофельных крахмалов для поверхностной проклейки и покрытия мелования бумаги и картона со следующими преимуществами:

- благодаря присутствию карбоксильных групп, все виды крахмалов дают растворы со стабильной вязкостью при относительно высоких концентрациях;
- все вещества имеют отрицательный заряд, что означает высокую степень удерживания и, соответственно, возможность последующей переработки и, как следствие, понижение ХПК (химическое потребление кислорода)/БПК (биохимическое потребление кислорода) сточной воды.

Описание и свойства продукта:

Модификация и основа: окисленные картофельные крахмалы

Свойства продукта:

-внешний вид:	белый порошок
-содержание влаги:	190 мг/г
-проводимость: ИСО 1666	$\leq 600 \mu S \text{ cm}^{-1}$
-насыпная плотность:	0,7 кг/л

-максимальная концентрация

Суспензии: см. отчет 2

Растворимость: полностью растворим при нагревании

Растворы:

-рН 6,5

-вязкость см. графики

Там, где не указаны диапазоны, значения следует принимать как символические, а не абсолютные.

При выборе подходящего типа крахмала для поверхностной проклейки следует руководствоваться некоторыми общими принципами. А именно, прочность связывания, схватывание в жидком состоянии, максимальная вязкость растворов и степень проницаемости крахмального раствора. Более подробную информацию можно найти в брошюре «AVEBE» по поверхностной проклейке.

В общем, бумага проклеивается на поверхности для повышения внутренней прочности обрабатываемой бумаги. Для улучшения внутренней прочности важным фактором является степень проницаемости клеящего раствора.

Выводы, обуславливающие выбор окисленного крахмала в зависимости от степени абсорбции базовой бумаги приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2

Выводы, обуславливающие выбор окисленного крахмала в зависимости от степени абсорбции базовой бумаги

Наименование крахмала *	Адсорбционные свойства базовой бумаги		
	низкие	средние	высокие
Perfectamyl A2177	+		
Perfectamyl A4692	+	+	
Perfectamyl P255SH	+	+	
Perfectamyl A5760			+

*Продукты перечислены в порядке возрастания вязкости

Все виды представляют собой экономичные крахмалы, которые используются в рецептурах для поверхностного покрытия и мелования. Выбор наиболее подходящего типа крахмала зависит, помимо прочего, от системы нанесения и веса поверхностного покрытия.

Тем не менее, наиболее предпочтительным видом является Perfectamyl A4692 для использования в системах нанесения с помощью ножей, так как это не только самый стойкий крахмал (в значительной степени влияющий на тиражеустойчивость), но также и достаточно низковязкий, что позволяет достичь более высокого содержания сухих

веществ в меловальной пасте. Например, для стандартного рецепта подслоя Perfectamyl A4692 обеспечивает возможность производителю бумаги заменить 7,5 частей латекса и 0,5 части КМЦ 8-ю частями Perfectamyl A4692 при сохранении той же тираже устойчивости и пригодности бумаги для печатания. В данном случае производитель бумаги получит значительное снижение себестоимости бумаги при том же высоком ее качестве.

Финская фирма «Райсио» предлагает следующие виды крахмалов для поверхностной проклейки:

Форма:	Суспензия:	
	Содержание сухого вещества	41±0,5 %
	Сухое состояние:	
	Картофель	80±1 %
	Пшеница	88±1 %
Сырье:	Пшеница и картофель	
Способ модификации:	Окисление	
	Катионное окисление	
Вязкость	в соответствии с договоренностью	
Безопасность	Продукция имеет одобрение FDA и BGA	
пользования:	крахмалы «Райсамюл» могут быть использованы	
	при производстве оберточной бумаги и картона,	
	используемого в пищевой промышленности	

Окисленные крахмалы для поверхностной проклейки

	Вязкость
	м·Pa.s/10%/60°C
«Райсамюл»302	20-25
«Райсамюл» 304	35-40
«Райсамюл» 306	55-65
«Райсамюл» 308	75-85
«Райсамюл» 310	90-110
«Райсамюл» 316	150-170

Катионные крахмалы для поверхностной проклейки

	Вязкость	Степень замещения
	м·Pa.s/10%/60°C	D.S.
«Райсамюл»404	20-25	0,018
«Райсамюл» 410	35-40	0,018
«Райсамюл» 416	55-65	0,018
«Райсамюл» 420	75-85	0,018

Библиографический список

1. Иванов С.Н. Технология бумаги. – М.: Школа бумаги, 2006, 696 с.
2. Фляте Д.М. Свойства бумаги. -Изд. 4-е. – СПб.: НПО «Мир и семья – 95», ООО «Интерлайн», 1999. – 384 с.
3. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т.II. Производство бумаги и картона. Ч.1. Технология производства и обработки бумаги и картона. – СПб.: Политехника, 2005.- 423 с.
4. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т.II. Производство бумаги и картона. Ч.2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. – СПб.: Политехника 2006. – 499 с.
5. Кречетова С.П. Материалы для обработки и переработки бумаги и картона.- М.: Лесная промышленность, 1990. – 160 с.
6. Вспомогательные химические вещества в производстве бумаги и картона. – тезисы докладов научно-практ. конф. 23-24 апреля 2008 г. - СПб.: СПбГТУРП, 2008 – 60 с.
7. Смолин А.С. и др. Paperprodris – новая эффективная упрочняющая добавка //Целлюлоза. Бумага. Картон, 2010. N 7-8. – С.28-30.
8. Тимофеев А.А. Функциональные химикаты компании «Райсио Кемикалс»: тез. докл. науч-практ. конф. 23-24 апреля 2008 г. - СПб.: СПбГТУРП, 2008 – С. 27-29.
9. Викстрем У. Модифицирование крахмала и использование катионного крахмала в бумажной промышленности: тез. докл. науч.-практ. конф. 23-24 апреля 2008 г., - СПб.: СПбГТУРП, 2008.- С. 11-12.
10. Рябчиков В.И. Новые методы повышения качества продукции с помощью анионных модифицированных крахмалов компании «AVEBE»: тез. докл. науч-практ. конф. 23-24 апреля 2008 г. – СПб.: СПбГТУРП, 2008. – С. 13-17.
11. Ковернинский И.Н., Крылатов А.Ю., Почкина А.Б. Современные методы удержания в бумажно-картонном производстве: науч. тр. 3-й межд. науч-техн. конф. , 15-17 мая 2002 г., СПб., 2002. – С 81-83.
12. Гартман К. Применение крахмала в мокрой части бумагоделательных машин: доклад фирмы «AVEBE» в ОАО «Гипробум» 21 сентября 2012 г., СПб. – 2012.- С.15-38.

13. Стебунова Т.А., Аким Э.Л., Андрианов Д.Н. Изучение процессов удержания различных видов мела //Целлюлоза. Бумага. Картон, 2010, N 3-4. – С.24-27.
14. Дегтярев В.Ю., Малошенко П.Е. Крахмалы российского производства: год на рынке целлюлозно-бумажной промышленности: тез. докл. науч-практ. конф. 23-24 апреля 2008 г.- СПб.: СПбГТУРП, 2008. – С. 23-27.
15. Использование химических добавок при производстве бумаги из макулатурной массы: экспресс-информация // Целлюлоза. Бумага. Картон.-М.: ВНИПИЭИлеспром, 1985. N15. – С. 11-12.
16. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. – Архангельск: Изд-во Архангельского государственного технического университета, 2002. – 440 с.
17. Дубовый В.К. Стекланные волокна. Свойства и применение. – СПб.: Нестор, 2003. – 130 с.
18. Кожевников С.Ю., Ковернинский И.Н. Химия и технология СКИФ для бумаги. -М: Изд-во Московского государственного университета леса, 2010. – 91 с.
19. Ковернинский И.Н., Кожевников С.Ю. Нанохимия упрочнения бумаги: сб. тр. 3-й межд. науч-практ. конф. СПб., 14-15 октября 2010 г.- СПб.: СПбГТУРП, 2010. – С. 22-27.
20. Сконенко В.В. и др. Координационная химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.- 487 с.
21. Безляковский А.И., Дубовый В.К. Упрочнение минерально-волокнистых композитов с использованием различных связующих: межд. науч.-практ. конф. «Сервисное обслуживание в ЦБП». – СПб.: СПбГТУРП, 2009.- С.42-43.

Оглавление

Введение	3
7. Роль химических вспомогательных веществ в создании и управлении анионно-катионным балансом бумажной массы	3
7.1. Отечественные и импортные химикаты для улучшения анионно-катионного баланса массы	6
8. Химические вспомогательные вещества для удержания компонентов бумажной массы фирмы «БАСФ»	12
8.1. Понятие удержания	12
8.2. Химическая природа средств удержания	16
Неорганические средства удержания	16
Средства удержания на основе органических природных материалов	17
Синтетические органические растворимые полимеры	18
8.3. Физические эффекты и механизмы действия	27
Адсорбционный процесс	27
Механизмы действия	29
Дзета-потенциал	34
Мешающие примеси	35
8.4. Флокулирование, формование, удержание и обезвоживание	37
Качество флокулирования	38
Обезвоживание	38
8.5. Методы лабораторного контроля	40
8.6. Применение	43
Расход	43
Место подачи	44
Способ подачи	44
Дозировка	44
8.7. Практические примеры	46
Удержание с применением одного продукта	46
Применение сочетаний средств удержания	50
Практические примеры сочетаний средств удержания	52
8.8. Вспомогательные вещества для повышения удержания фирмы «Сибя Спешиал Кемикалз»	55
9. Отечественные и импортные химикаты для поверхностной проклейки бумаги и картона	62
9.1. Химические полимерные продукты «СКИФ Спешиал Кемикалз» и зарубежных фирм для поверхностной проклейки	63
Библиографический список	68

