

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 1

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 1 – 85с.

В части 1 учебного пособия рассмотрены такие виды химических вспомогательных веществ, как органические и неорганические связующие для повышения прочности бумаги и картона, поверхностно-активные вещества (ПАВ), средства для борьбы с пенообразованием на сетке БДМ и предотвращающим биобрастание оборудования, а также придающие бумаге и картону специальные свойства - влагопрочность, термостойкость и ряд других. 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. 14.

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. 60.

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

Печ. л. 5,5. Уч.-изд. л. 5,5. Тираж 100 экз. Изд. № 60. 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 1

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2013

Введение

В последний период в бумажное производство все больше вовлекается сырье с полимерными бумагообразующими свойствами. Это бумажная макулатура, древесная масса различных способов получения и целлюлоза из лиственных пород древесины.

В связи с этим поиск новых и правильное использование существующих химических вспомогательных веществ и, прежде всего, связующих, является одной из наиболее актуальных задач.

Помимо связующих в современном производстве бумаги используется много других химических добавок. В частности, для повышения удержания на сетке БДМ волокон и других компонентов бумажной массы, для ускорения обезвоживания бумажной массы, борьбы с пенообразованием и биозагрязнениями, а также придания специальных свойств – влагопрочности, термостойкости, улучшения барьерных и целого ряда других технических характеристик бумаги и картона.

Процесс производства бумаги и картона наряду с совершенствованием его аппаратного оформления во многом зависит от широкого и правильного применения как существующих, так и новых химических вспомогательных веществ различного назначения.

В первой части учебного пособия рассмотрены такие виды химических вспомогательных веществ, как органические и неорганические связующие для повышения прочности бумаги и картона, поверхностно-активные вещества (ПАВ), средства для борьбы с пенообразованием на сетке БДМ и предотвращающим биобрастание оборудования, снижающие катионную потребность бумажной массы, а также придающие бумаге и картону специальные свойства - влагопрочность, термостойкость и ряд других. Одновременно рассмотрены технология и особенности применения указанных выше вспомогательных химикатов.

Вопросы проклейки канифольными и синтетическими клеями с целью повышения гидрофобности бумаги и картона, а также их наполнения минеральными веществами, крашения и подцветки здесь не рассматриваются, так как они подробно описаны в специальных учебных пособиях.

1. Органические связующие для улучшения свойств бумаги и картона

1.1. Классификация органических связующих и клеящих веществ

Изучение природы и величины сил связи в бумажном листе является одной из важнейших задач исследователей, так как без этих сил невозможно само существование бумаги и картона.

Традиционные пути повышения сил связи – размол и прессование - не всегда возможны и оправданы. Во-первых, непрерывное увеличение сил связи в процессе размола приводит к росту различных показателей прочности бумаги только до определенного предела, после чего наблюдается их снижение, обусловленное значительным укорочением волокон и повышением жесткости бумажного листа. Во-вторых, процесс размола является исключительно энергоемким. В современных условиях на отечественных предприятиях доля энергетических затрат составляет не менее 50 % от себестоимости бумаги и картона. Поэтому повышение энергоемкости технологии изготовления бумаги и картона, в частности, за счет более длительного процесса размола снижает ее конкурентоспособность.

Наконец, для некоторых видов бумаги и картона, например, фильтровальных для очистки воздуха, процесс размола в водной среде практически исключается из-за резкого ухудшения их фильтрующих свойств.

В связи с этим процесс связеобразования в бумажном производстве во многом определяется применением различных естественных и синтетических связующих. Обычно эффективно совместное применение этих связующих.

Натуральные связующие подразделяют на животные белковые (казеин, животный клей, альбумин), растительные белковые (соевые и зерновые протеины), полисахариды (крахмал и его производные, эфиры целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), метилцеллюлоза (МЦ), оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ)).

Достоинством натуральных связующих является низкая стоимость, растворимость в воде, довольно высокая температурная устойчивость и механическая стабильность.

Недостатки – подвержены гниению (воздействию микроорганизмов), снижают белизну, непрозрачность и лоск бумаги, дают пенящиеся меловальные пасты и более склонны к миграции в ней, чем синтетические.

В качестве синтетических связующих наиболее часто применяют водные дисперсии латексов, элементарным звеном которых является бутадиен-стирол, бутадиен-акрилонитрил, винилацетаты, акрилаты и др. За исключением поливинилового спирта все

синтетические связующие являются гидрофобными веществами, устойчивыми к воздействию энзимов и микроорганизмов.

Недостатки – высокая чувствительность к изменению температуры и ограниченная механическая стабильность, что создает большие трудности при их транспортировке зимой и ограничивает срок хранения. Обычно они дороже, чем натуральные связующие.

По силе связывания, в частности пигментов меловальных паст, первое место занимает поливиниловый спирт (ПВС), затем – КМЦ, соевый протеин, казеин, энзиматический и оксидированный крахмалы

Помимо указанных выше связующих в производстве технических и тароупаковочных видов бумаги и картона широко применяют клеи и адгезивы, одним из основных свойств которых является клейкость.

Клейкость характеризует не только способность вещества прилипать, но и приобретать вследствие удаления растворителя, охлаждению и протекания химических реакций внутреннюю прочность, обеспечивающую связывание в единую систему склеиваемых поверхностей.

По водостойкости клеи делят на три группы:

- адгезивы повышенной водостойкости образуют клеевые соединения, стойкие в кипящей воде (мочевино-меламиноформальдегидная смола, вулканизирующий каучуковый клей и др.);
- адгезивы средней водостойкости дают склейку, неразрушаемую в холодной воде (казеин, мочевиноформальдегидные смолы, животный клей после дубления, формальдегидный крахмал);
- неводостойкие адгезивы дают соединения, разрушаемые водой (ПВА, ПВС, крахмальные декстриновые и животные клеи).

Адгезивы бывают водными, органическими сухими и наносимыми в виде расплава.

Водные адгезивы отверждаются при нагревании в процессе удаления растворителя. К ним относятся - животный клей, казеин, крахмалы, декстрин, силикат натрия, каучуковые латексы и др.

В начальной стадии их липкость почти равна нулю, достигает максимума при удалении растворителя на 80-90 %, а затем вновь падает до нуля в твердом состоянии. Эти адгезивы дешевы и наносятся на простом оборудовании обычно валикового типа.

Адгезивы в органических растворителях применяют для склейки малопористых видов бумаги и кальки, пергамента, фольги. К ним относятся - полипробутилен, бутиловый и хлорированный каучук и др.

Недостатки – высокая стоимость, экологическая и пожарная опасность.

Клеи, наносимые в виде расплава, отверждаются при охлаждении (воск, парафин, полиэтилен, различные смолы). Клей наносится на поверхность с помощью валика или экструдера и немедленно к ней подпрессовывается другая склеиваемая поверхность, после чего ламинат охлаждается. Достоинством является отсутствие процесса выпаривания растворителя и придания ламинату непроницаемости и водоотталкивающей способности. Недостатки – необходимость расхода энергии на расплав адгезива и низкая теплостойкость ламината. Обычно из них делают упаковочные материалы.

Сухие адгезивы, склеивающиеся при нагревании и давлении, известны также как связующие адгезивы. Они делятся на теплочувствительные и термореактивные. Последние бывают одно-, двух- и многокомпонентные, содержащие разные смолы и отвердитель. Например, эпоксидную или полиэфирную смолы и амины в качестве отвердителя. Адгезивы этой группы придают ламинату водо- и химостойкость, но дороги и требуют сложного, дорогостоящего оборудования для нанесения и склейки.

Пленкообразующими являются вещества, способные образовывать на поверхности бумаги или картона непрерывные пленки с целью придания им барьерных свойств (паро-, газо-, водо-, жиронепроницаемости) и облагораживания продукции, обычно тароупаковочных видов бумаги и картона.

Покровные материалы (полимерные покрытия) наносят в виде раствора, водных дисперсий, расплава или путем приклеивания фольги и полимерных пленок.

Из природных полимеров наиболее часто применяют эфиры целлюлозы (NaКМЦ, метил-, нитро-, ацетил- и этилцеллюлозы), а также крахмал. Из синтетических – полиолефины, виниловые полимеры, полиэфирные смолы и др.

Одно и то же вещество может быть использовано в качестве связующего, клеящегося и пленкообразующего вещества.

Использование химических добавок для улучшения различных свойств бумаги принято называть термином «проклейка бумаги». При введении их в бумажную массу ведут проклейку в массе и при нанесении на поверхность – поверхностную проклейку.

С точки зрения экономии химикатов и защиты окружающей среды всегда предпочтительнее проводить поверхностную проклейку. Однако, при этом требуется дополнительное оборудование. Например, встраивая в БДМ клеильный пресс, не всегда удастся достичь требуемых результатов. Кроме того, в некоторых случаях химикаты для ускорения обезвоживания бумажной массы на сетке или для повышения удержания компонентов бумажной массы должны естественно быть введены в нее.

В последние годы пытаются решить эту проблему введением указанных веществ, а также наполнителей и связующих добавок непосредственно в бумажное полотно на сетке БДМ. Однако, широкого распространения эти способы не получили.

Также путем пропитки вводят в бумажную массу химические вещества для повышения прочности бумаги в сухом и влажном состоянии, придания ей гидрофобности и барьерных свойств.

Для получения более разнообразной продукции бумажного производства связующие вещества применяют с целью увеличения сил связи между волокнами и повышения прочности бумаги и картона. Кроме того, при поверхностной проклейке связующие снижают пылимость, повышают сопротивление выщипыванию отдельных волокон и даже целых слоев бумаги с поверхности листа при печати липкими красками, увеличивают сомкнутость бумаги и улучшают отделку ее поверхности на суперкаландре. При введении в массу они, как правило, улучшают проклейку бумаги канифольным клеем, делают ее более надежной и стабильной, не исчезающей при хранении. Одновременно, в случае катионного характера они могут повысить удержание мелкого волокна и других компонентов бумажной массы. При меловании бумаги связующие вещества прочно соединяют пигменты с поверхностью бумаги и во многом определяют вязкость и реологические показатели покровной суспензии.

1.2. Крахмал и системы на его основе

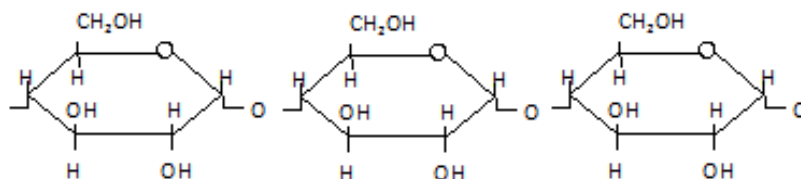
Крахмал является одним из старейших и наиболее распространенных вспомогательных веществ, используемых в производстве бумаги и картона.

Добавка крахмала в массу снижает пылимость бумаги, повышает удержание наполнителей, улучшает и стабилизирует канифольную проклейку. Одновременно повышаются практически все прочностные свойства бумаги: сопротивление разрыву, продавливанию, излому, истиранию. Усиливается жесткость, упругость, звонкость и белизна бумаги.

Природный или нативный крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов: линейного - амилозы и разветвленного - амилопектина, общая эмпирическая формула которых – $(C_6H_{10}O_5)_n$. В зависимости от исходного сырья содержание амилозы составляет от 10 до 30 %. Химический состав крахмала показан на рис. 1.1.

Крахмал $[C_6H_{10}O_5]_n$ состоит из:

амилоза $\sim 25\%$ ММ $(32-160) \cdot 10^3$



амилопектин $\sim 75\%$ ММ $(100-1000) 10^3$

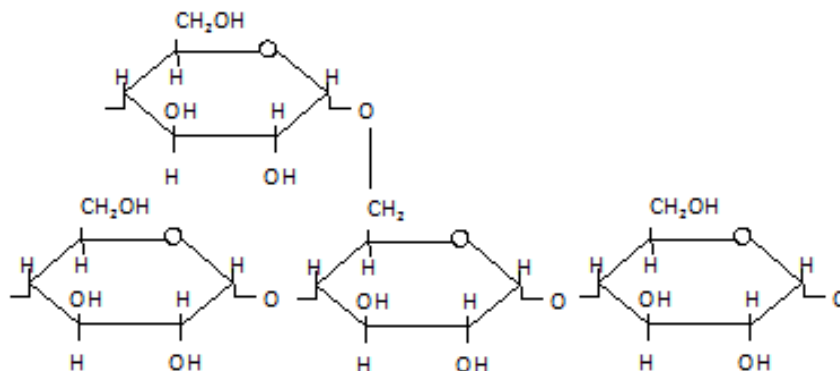


Рис. 1.1. Химический состав крахмала

Амилозная фракция обладает большой силой связи при добавках в массу, но оказывает более слабое диспергирующее действие на пигменты в меловальных пастах и в большей степени повышает вязкость при стоянии.

Природный или нативный крахмал представляет собой белый порошок, состоящий из мелких гранул (зерен) с размером частиц от 2 до 100 мкм. Размер, форма и фракционный состав гранул определяются природой исходного сырья. Крахмал получают из клубневых: картофеля, тапиоки, а также зерновых культур – пшеницы, риса, кукурузы и др.

Крахмал нерастворим в холодной воде, спирте и эфире. При нагревании в воде зерна крахмала разрушаются с образованием клейстера.

Это достаточно сложный процесс, идущий в три стадии по мере повышения температуры воды:

- обратимое набухание с небольшим присоединением воды;
- необратимое сильное набухание с увеличением объема в сотни раз и повышением вязкости раствора;
- растворимые полисахариды извлекаются водой, зерна теряют форму, превращаясь в мешочки, суспензированные в растворе.

Клейстеризация картофельного крахмала происходит при 55-65° С, зерновых при более высокой температуре 60-80°С.

При введении в бумажную массу в качестве связующего предпочтение отдается крахмалу из картофеля и других клубневых культур по следующим причинам: меньшая температура клейстеризации, более высокая степень полимеризации амилозы до 3000, при 800 у зерновых, более высокая растворимость с образованием прозрачных растворов, лучшая чем у зерновых удерживаемость на волокнах. Частично растворенный и нерастворенный крахмал вообще не повышает прочность.

Считается, что удерживание неионного (природного) крахмала происходит путем адсорбции на волокнах и установления дополнительных водородных связей. Удерживание анионного крахмала – за счет комплексообразования с алюминием обычно в слабокислой среде. Катионный крахмал – вначале оседает и удерживается на волокнах за счет электростатического взаимодействия с отрицательно заряженной целлюлозой. Удержание крахмала при первом пропуске через сетку БДМ приведено в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Удержание крахмала на сетке в зависимости от его вида

Добавка 1% крахмала в массу	Удержание крахмала, % при	
	pH 4,5 (создано глиноземом)	pH 7
Неионный крахмал	50	40
Анионный крахмал	100	40
Катионный крахмал*	100	100

* Имеет четвертичную аминную группу

Крахмал с третичной группой при pH 7 удерживается не более 40-50 %.

Предполагают, что взаимодействие крахмала с целлюлозными волокнами протекает по механизму мозаичного сцепления: полимерные цепи положительно заряженного крахмала оседают подобно элементам мозаики на волокнах и частицах наполнителя, тем самым перезаряжая лишь отдельные области. Взаимодействие участков с противоположным зарядом приводит к мозаичному сцеплению частиц с образованием макрофлокул, относительно устойчивых к воздействию сил среза.

1.2.1. Виды крахмала

В настоящее время нативный крахмал в качестве связующего применяется крайне редко из-за присущих ему недостатков, отмеченных выше. Его повсеместно заменили

модифицированными крахмалами различного вида. Данные по ним и областям их применения приведены в табл. 1.2.

Важнейшими факторами, подтолкнувшими развитие ассортимента модифицированных крахмалов, явились открытие синтетических полиэлектrolитных флокулянтов на основе органических мономеров и резко возросшие экологические требования по сохранению окружающей среды.

1.2.2. Современные крахмальные клеи и системы на основе крахмала: свойства, эффективность и условия применения

Исследованиями доказано, что и на основе крахмала можно создать полиэлектrolитные флокулянты, если ввести в макромолекулы амилозы и амилопектина ионизируемые группы. Одновременно было установлено, что обработка крахмала окислителями, ферментами, прививка карбоксиметильных, карбоматных и оксипропильных групп могут существенно улучшить функциональные свойства нативного крахмала при склеивании, использовании для поверхностной проклейки и в качестве связующего в меловальных пастах. Так возникло целое направление промышленности – создание и производство высокоэффективных, отвечающих экологическим требованиям модифицированных крахмалопродуктов, предназначенных для целлюлозно-бумажного производства. Среди европейских производителей указанных продуктов наиболее известны «Эмсланд Штэрке ГМБХ», «АВЕБЕ», «РайсиоКемикалз» и некоторые другие. В России также появились в 2002 году фирмы ОАО «Ибреськрахмалпатока» и ОАО «Крахмалопаточный завод «Новолянский», выпускающие низкозамещенные катионные крахмалы для ЦБП. Указанные фирмы производят катионные и анионные крахмалы для введения в бумажную массу, в том числе для белых видов бумаги с различной степенью наполнения, специализированные катионные крахмалы для производства флутинга и тестлайнера из 80-100 %-ной макулатуры, крахмалы для поверхностной проклейки различной вязкости (окисленные, карбоматные, катионные), пригодные в качестве связующих для пигментов, суспензионные крахмалы для обработки поверхности через распыление, клея для склеивания бумажных мешков.

Общепринятой технологией получения катионного крахмала с различной степенью замещения является обработка крахмала соединениями аминного характера. Расчет степени замещения C3 по азоту N ведут по формулам:

$$N (\%) = 8,10 \cdot C3 + 0,013$$

$$C3 = N (\%) - 0,013 / 8,10$$

При этом считается, что средняя степень замещения – 0,03-0,05, высокая – 0,05-0,08, очень высокая – 0,08-0,1 %.

В отличие от нативного крахмала, который удерживается в массе на 10-20 %, степень удержания катионных крахмалов достигает 95 %. Катионные крахмалы не только повышают прочность бумаги и картона, но при определенных условиях способны значительно повысить удержание мелочи на сетке БДМ и естественно снизить содержание взвешенных веществ в подсеточной воде, улучшить работу отстойников для избыточной оборотной воды, а также имеют ряд других преимуществ. Однако специфика бумажно-картонного производства настолько сложна, что на каждом конкретном предприятии уровень результатов от применения катионного крахмала может быть различен. Здесь важно учитывать все: концентрацию массы, степень ее загрязнения анионными и катионными примесями, степень прессования, вид волокон, основной желаемый эффект от применения добавки (повышение прочности, удержание мелкого волокна и др.) и многое другое. Поэтому, как правило, для каждого конкретного потребителя катионного крахмала разрабатывается индивидуальная технология его применения с учетом конкретных целей и вида продукции.

Опыт фирмы «Эмсланд Штэрке ГМБХ» показывает, что наиболее часто катионные крахмалы применяются для решения следующих технологических проблем:

- при нейтральной проклейке для эмульгирования и стабилизации частиц АКД и АСА, а также для повышения прочности и удержания в комбинации с силиказолом;
- при изготовлении флутинга и тестлайнера из 80-100 %-ной макулатуры для повышения сопротивления продавливанию, торцевому и плоскостному сжатию, а также сопротивлению сжатию кольца;
- для повышения прочности крафтлайнера и мешочной бумаги с целью снижения их массоемкости;
- для возможности повышения величины наполнения бумаги без снижения ее прочности.

Указанная фирма в условиях Жидачевского ЦБК показала, что применение катионного крахмала марки Эмкат CF/T в количестве 10 кг/т позволило получить бумагу для гофрирования марки Б-2, вместо более низкой марки Б-3, что сэкономило 200-300 кг/т сульфатной небеленой целлюлозы.

Специально для повышения прочности флутинга и тестлайнера фирма предлагает продукт под маркой «Эмпрезол NE 25 Е» холодного или горячего (прямо в условиях фабрики) приготовления. Основными его достоинствами помимо повышения прочности продукции являются: способность выводить из потока неионный крахмальный гель –

образующийся из клея для гофрокартона, а также хорошее сочетание с катионными флокулянтами, снижение концентрации взвешенных веществ в подсеточной воде, снижение пылимости и большую прочность поверхности по Деннисону, что важно при склеивании гофрокартона при больших скоростях.

Специалисты шведской фирмы «Ликеби Штерклезен», выпускающей катионный крахмал под торговой маркой «Перлбонд» со степенью замещения от 0,03 до 0,17, считают, что выбор последней зависит от вида продукции. Рекомендации фирмы приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Применение катионных видов крахмала в мокрой части БДМ

Вид продукции	Степень замещения	Расход добавки кг/т
Флутинг, тестлайнер	Высокая – очень высокая	5-15
Газетная бумага	Высокая – очень высокая	2-6
Мешочная бумага	Средняя - высокая	5-15
Упаковочный картон	Средняя - высокая	5-15
Офсетная бумага	Средняя - очень высокая	5-15

Одновременно указывается, что при подборе крахмала с требуемой степенью замещения прежде всего необходимо определить главный ожидаемый эффект от его применения – повышение прочности или общего удержания и скорости обезвоживания. На сложность выбора вида крахмала и технологии его применения косвенно указывает большое число параметров, подлежащих контролю в мокрой части БДМ: проверяют рН, электропроводимость, содержание ионов Na, Ca, Al, катионную потребность, концентрацию растворенных органических и неорганических веществ, растворенный и удержанный крахмал, общее удержание, ХПК. При этом исследуется каждый вид целлюлозы, машинный бассейн, напорный ящик, регистровую воду и бумагу. Оценивается влияние на удержание крахмала вида волокна, рН, электропроводимости, катионной потребности, ХПК.

Негативное влияние на удержание крахмала оказывает глинозем при содержании более 75 мг/л, кальций – более 150 мг/л, натрий – более 300 мг/л.

Уже упоминавшийся выше отечественный производитель катионных видов крахмала ОАО «Группа промышленных предприятий РКП», включающая в себя ОАО «Ибрехмалпатока» и ОАО «Крахмалопаточный завод «Новолянский», несмотря на всего годичное существование на российском рынке с указанным продуктом, ставит под сомнение априорные представления о применении крахмалов. В частности, о том, что вязкость крахмального клейстера является определяющим

показателем катионного крахмала и что кукурузный крахмал всегда лучше картофельного.

Однако приведенные ими в пользу этого соображения представляются нам не вполне убедительными. В первом случае авторы сравнивают вязкости растворов нативных и катионных крахмалов, имеющих разную природу, хотя необходимо рассматривать только катионные виды крахмала. Во втором случае они указывают на возможность некоторого улучшения свойств зернового крахмала, в частности за счет их очистки от азотистых веществ, ответственных за повышенное пенообразование. В то же время известно, что определяющим для повышения прочности бумаги и картона является степень полимеризации амилозы, которая в 3-4 раза выше у картофельного крахмала, чем у кукурузного и пшеничного.

В настоящее время многие фирмы предлагают специализированные виды крахмала, обеспечивающие значительный рост не только прочности на разрыв и сопротивление излому, но особенно таких показателей, как сопротивление продавливанию, плоскостному и торцевому сжатию кольца, что особенно важно для флутинга и тестлайнера.

Опыт применения на Брянской БФ уже упоминавшегося выше специального катионного крахмала марки «Эмпрезол NE 25 E» показал, что при его добавке в массу в количестве 6-10 кг/т выход стандартной продукции достиг 98,5 %, расход сульфата алюминия и канифольного клея снизился соответственно на 13 и 1 кг/т, увеличился выпуск более высоких марок флутинга. Срок окупаемости добавки крахмала составил всего 3 месяца.

Следует отметить, что применение специализированных катионных крахмалов уже не является последним достижением в области повышения прочности бумаги и картона из макулатуры. Ведущие в этой области фирмы уже создали и опробовали на практике новые системы на основе крахмала.

Фирма «AVEBE» помимо продукта «Paperprodric» на основе модифицированного крахмала, карбоксиметилцеллюлозы и растительных камедий, разработала новый продукт под названием «АНИОПЛИУС», который включает в себя высокомолекулярные производные крахмала, содержащие высокореактивные анионные группы и катионный фиксатив.

Финская фирма – «Райсио Кемикалс» предлагает новые полусинтетические полимеры «Raisabond» для улучшения показателей прочности бумаги и картона, обезвоживания, удержания и фиксации как в сочетании с крахмалом, так и вместо него.

По мнению специалистов фирмы «AVEBE» предложенная ими система «АНИОПЛЮС» имеет следующие преимущества перед добавкой катионного крахмала: эффективность добавки катионного крахмала в мокрой части снижается после величины 1,5 % от массы волокон, что связано с повышением заряда бумажной массы. Система «АНИОПЛЮС» разработана таким образом, что фиксатив и крахмальное производное находятся в электростатическом балансе. Это обстоятельство придает системе «АНИОПЛЮС» уникальное свойство, позволяющее увеличивать расход добавки до 5 % без ущерба балансу остальных реагентов в бумажной массе.

Это обстоятельство в свою очередь позволяет исключить необходимость дополнительной поверхностной обработки крахмалом в клеильном прессе, что позволяет не менее чем на 20 % повысить скорость машины и сократить расход пара на сушку бумаги и картона. Практика показала, что эффективность 2,5 % добавки «АНИОПЛЮС» равна добавке 1% катионного крахмала в массу и 3,5 % крахмала для поверхностной проклейки, т.е. экономически более выгодна.

Согласно данным компании «Райсио Кемикалз» новая добавка «Raisabond» в сочетании с крахмалом позволяет:

- снизить пылимость;
- повысить скорость обезвоживания массы на сетке БДМ;
- заменить большую часть фиксирующих химикатов и часть химикатов для удержания;
- повысить прочность бумаги и картона без снижения скорости БДМ, как это происходит при высоких расходах крахмала в бумажную массу;
- придать бумаге повышенную прочность во влажном состоянии, а при использовании «Raisabond P», «Raisabond S» и «Raisabond SP» также гидрофобность и влагопрочность;
- кроме того новая добавка является более эффективным эмульгатором, чем катионный крахмал.

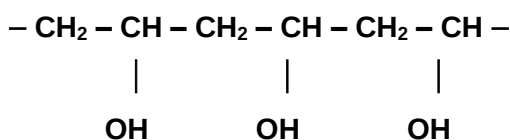
1.2.3. Другие органические связующие

Помимо крахмальных клеев, к основным органическим связующим относятся поливиниловый спирт (ПВС) и свежесформованные водорастворимые волокна на его основе, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ), водные дисперсии

латексов, полиакриламид (ПАА), эфиры целлюлозы и ряд других редко употребляемых натуральных связующих животного и растительного происхождения.

По силе связывания волокон первое место занимает ПВС и волокна из него. Это обусловлено тем, что в отличие от других органических связующих, применяемых в бумажном производстве, он образует с растительными волокнами прочные неразрушаемые водой химические, а не водородные силы связи.

Поливиниловый спирт – это микромолекулярный многоатомный спирт, получаемый омылением поливинилацетата и по некоторым химическим свойствам сходный с целлюлозой.



Молекулы ПВС имеют линейное строение и содержат большое количество гидроксильных групп. ПВС редко используют в качестве добавок в массу из-за высокой стоимости и сравнительно низкого удержания. В то же время он очень эффективен в качестве пленкообразующего вещества для покрытий при поверхностной проклейке бумаги и картона. В результате на поверхности бумаги и картона образуется бесцветная, высокорастворимая и прочная пленка. Она обладает жиро-, газо- и маслонепроницаемостью, свето-, химо- и биостойкостью, а также очень низкой окисляемостью.

В производстве фильтровальных материалов различного назначения из растительных и органических волокон в качестве весьма эффективного связующего применяют добавки волокон из поливинилового спирта. Отечественные волокна известны под торговой маркой «винол» длиной 5-7мм.

В зависимости от назначения изготавливают следующие виды поливинилспиртовых волокон: свежесформованное волокно, растворимое в воде при 65-68 °С, растворимое в воде при 70-80 °С, а также термообработанное и ацетилованное волокно, не растворимое в воде даже при длительном кипячении и непригодное для использования в качестве связующего.

Волокна «винол» помимо очень значительного повышения прочности и влагопрочности бумаги за счет образования химических связей увеличивает пористость и воздухопроницаемость бумаги, что и делает их очень эффективными связующими в производстве высокопористых фильтровальных материалов. Особенно эффективна

добавка в массу 5-10 % волокон «винол». Их недостатком является возможное прилипание бумаги на первых сушильных цилиндрах БДМ и превышающая на порядок стоимость по сравнению с хлопковой коротковолокнистой целлюлозой.

По своим связующим свойствам NaКМЦ значительно уступает ПВС и ПВА. Наиболее часто она применяется в качестве связующего в меловальных пастах и для улучшения барьерных и прочностных свойств при поверхностной пропитке бумаги и картона.

Введение в бумажную массу различных видов латексов позволяет не только повысить прочность бумаги и картона, но и в зависимости от вида латекса придать им различные специальные свойства, например, влагопрочность.

Недостаточная стабильность эмульсий и, следовательно, срок хранения, а также забивание трубопроводов для перекачки бумажной массы существенно ограничивает их применение в производстве бумаги и картона. Кроме того, требуется специальный транспорт, предотвращающий замерзание водной эмульсии латекса.

В качестве связующих и удерживающих волокно и другие компоненты бумажной массы добавок в массу обычно используют анионные и катионные формы полиакриламида (ПАА).

Двухстадийный способ применения анионных и катионных форм ПАА с различной молекулярной массой для улучшения прочности картона из макулатуры предложен американской фирмой «Cyanamid Co» еще в 80-х годах прошлого века. При апробации способа в производственных условиях на 7-цилиндровой КДМ, вырабатывающей картон из смешанной макулатуры, низкомолекулярный катионный ПАА, упрочняющий картон вводили во всасывающий патрубок массного насоса, а высокомолекулярный анионный ПАА в качестве удерживающего средства вводили на сетку сортировки перед напорным ящиком. При введении высокомолекулярного анионного ПАА происходит осаждение мелочи в точках переплетения длинных волокон. При этом установлено, что увеличивается на 15 % сопротивление продавливанию и на 25 % межволоконные силы связи; снижается расход пара; на 75 % уменьшается содержание твердых частиц в подсеточной воде и на 30 % расход клея; улучшается способность массы к обезвоживанию.

В настоящее время применение бинарных систем из катионного и анионного ПАА с различной молекулярной массой, в частности, в Европе под торговым названием «Fennosil A» осуществляется главным образом только для повышения удержания мелкого волокна и наполнителя в бумаге и картоне. Основная задача заключается в том,

чтобы подобрать бинарную систему из микрочастиц высокомолекулярного катионного ПАА марки Fennosil FS -158 и удерживающего анионного ПАА марки Fennopol для конкретных производственных условий и вида продукции. Отличительной особенностью данной системы является то, что формирование мягких флокул заканчивается перед точкой максимального сдвигового усилия и может быть отрегулировано изменяющейся дозировкой Fennosil FS -158. Анионный ПАА добавляется после точки сдвига для формирования более плотных и сильных флокул. Катионные поля на мягких флокулах будут служить точкой скрепления при мостиковом механизме флокуляции. Основная задача - создать флокулы, устойчивые к гидродинамическим усилиям. Проверка этого способа в России на Архангельском ЦБК показала его высокую эффективность – удержание наполнителя в бумаге на БДМ №3 повысилось с 28,4 до 78,3-78,9 %.

Применение химических вспомогательных веществ для восстановления и улучшения бумагообразующих свойств волокнистого сырья, особенно вторичного, используемого в производстве бумаги и картона, особенно актуально для российской бумажной промышленности, прежде всего по экономическим причинам. В настоящее время у большинства небольших и средних предприятий, выпускающих тестлайнер и флутинг и тароупаковочные виды бумаги, отсутствуют средства для комплексной замены или модернизации оборудования для подготовки макулатурной массы и изготовления из нее продукции. Поэтому химические добавки и особенно связующие вещества играют в повышении качества продукции из 80-100 % -ной макулатуры решающую роль.

2. Неорганические связующие

2.1. Полиядерные комплексы - продукт регулируемого гидролиза соединений алюминия

Конкурентными преимуществами любого связующего при прочих равных условиях являются их доступность и низкая стоимость. Сегодня широко применяются при изготовлении бумаги и картона добавки, такие как соединения алюминия, главным образом, сульфат алюминия, алюмокалиевые квасцы и алюминат натрия.

Главным достоинством полигидроксоацидокомплексов, получаемых в результате регулируемого гидролиза соединений алюминия, является возможность их использования в качестве связующего не только растительных, но и химических, а также минеральных волокон. В последнем случае появляется возможность получения бумагоподобных материалов со свойствами принципиально недостижимыми в бумаге и картоне

из растительных волокон. Прежде всего это термостойкость до 2000°C, получение фильтровальных материалов для супертонкой очистки газов, высокоэффективных тепло- и шумоизоляционных и ряда других материалов, без которых не могут обойтись самые современные отрасли науки и техники.

Понимание происходящих при введении в бумажную массу соединений алюминия процессов и правильное управление ими с целью повышения прочности бумаги и картона в наиболее интересном, с точки зрения бумажного производства, диапазоне pH от 4 до 10 невозможно без знания современных представлений о процессе регулируемого гидролиза, оценки состава и строения конечных продуктов гидролиза указанных соединений.

В основе современных представлений о механизме гидролиза соединений алюминия лежит координационная теория Вернера, выдвинутая им еще в 1893г. Она основана на следующих положениях:

- большинство элементов проявляют два типа валентности: главную и побочную. В современной теории главная валентность соответствует степени окисления, побочная – координационному числу;
- каждый элемент стремится насытить как главную, так и побочную валентности;
- побочная валентность имеет точно фиксированное направление в пространстве, что является основой стереохимии комплексов.

Вернер предложил свою теорию задолго до появления современных представлений об электронном строении атома и не смог объяснить поэтому природу побочной валентности или, как теперь ее называют, координационной связи. В настоящее время для объяснения природы связи в координационных соединениях получили наиболее широкое распространение три теории:

- метод валентных связей;
- теория электростатического кристаллического поля;
- теория молекулярных орбит.

Последняя теория особенно интенсивно разрабатывается в настоящее время. Вместе с тем, ни одна из этих теорий не обладает достаточной всеобъемлемостью. Они могут лишь качественно объяснить большинство особенностей строения и поведения комплексов металлов, но все они с успехом применяются для решения многих частных вопросов. Так, по современным представлениям, природа побочной валентности алюминия объясняется электронным строением его атома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$. Схема ясно указывает, что ион алюминия, кроме трех основных валентностей, обусловленных

электронами 3p подуровня, может проявлять еще шесть дополнительных через электроны 3s² подуровня и, следовательно, его координационное число равно шести.

По современным представлениям понятие координационного соединения шире, чем понятие комплексных соединений, которые изучал Вернер. Кроме комплексных соединений, координационная теория охватывает двойные соли и неустойчивые продукты присоединения. Подробные сведения о строении, структуре и номенклатуре координационных соединений приведены в многочисленных трудах. Поэтому ниже приведены только базовые положения химии координационных соединений.

Каждое координационное соединение содержит атом или ион, называемый комплексообразователем. Вокруг него координируются другие атомы, молекулы и ионы, называемые лигандами или аддендами, связанные с центральным атомом координационными связями.

Число лигандов, входящих во внутреннюю сферу комплекса, соответствует числу побочных валентностей и называется координационным числом комплексообразователя. Известны числа от 1 до 12 с наиболее распространенным числом 6, которое относится к иону алюминия. Совокупность комплексообразователя с лигандами называется внутренней сферой комплекса. Эти комплексы носят неионногенный характер, электронейтральны, не диссонируют в воде и могут быть представлены формулой $[ML_n A_m]^0$.

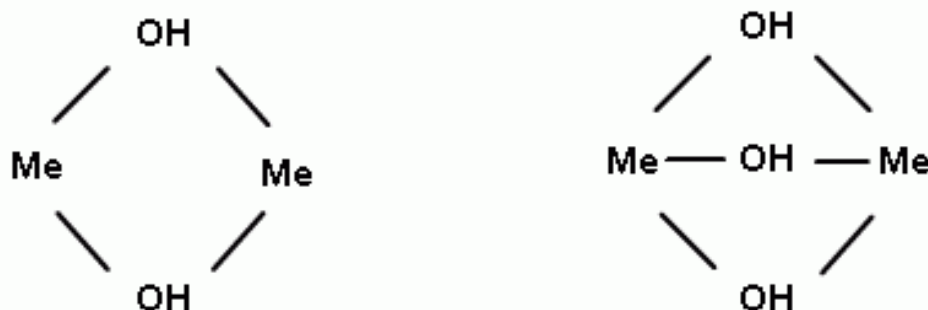
Большинство координационных соединений помимо внутренней имеют внешнюю сферу, члены которой связаны с комплексообразователем значительно слабее. Строение их в общем виде может быть представлено формулой $[ML_n]A_m$, поскольку связь с внешней сферой носит ионногенный характер, в водной среде они диссоциируют по схеме:



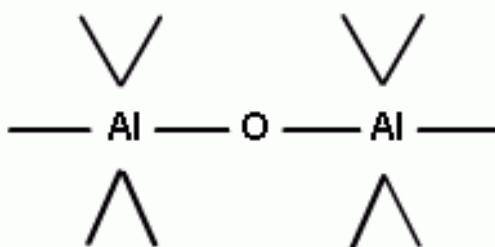
В случае, когда лиганд связан с двумя ионами металла, его называют мостиковой группой, а образующийся комплекс – мостиковым или полиядерным.

В настоящее время многочисленными исследованиями подтверждено, что соединения алюминия при гидролизе образуют именно полиядерные комплексы различной формы, состава и структуры. При этом установлено, что соли алюминия существуют в водных растворах в виде гексогидрат – ионов, образованных центральным атомом металла и расположенными вокруг него (в углах правильного октаэдра) совершенно равноправными молекулами воды. Вода, входящая во внутреннюю сферу комплекса, может замещаться на другие лиганды, причем особенно успешно на

гидроксилы. Это является важнейшей предпосылкой для возможности координационной связи между волокнами целлюлозы через алюминиевый комплекс. Связь через гидроксил получила название Оль-связи, а сами соединения назвали олевыми. Обнаружены также соединения с диол- и триол- связями:



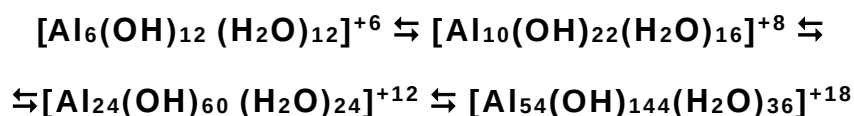
Существует в определенных условиях возможность оксо-связи между атомами алюминия через кислород по типу:



Возможно также существование диоксо-связей. Количество таких связей увеличивается при нагревании и они не разрушаются водой.

Позднее другие исследователи представили основную структурную единицу гидроксида алюминия в виде плоского образования, состоящего из шестичленных колец с общей формулой $[Al_6(OH)_2(OH)_{12}]^{+6}$, в которых атомы алюминия соединены друг с другом двумя гидроксильными мостиками.

Показано также, что конечным продуктом гидролиза соединений алюминия может быть либо цепной полимер с общей формулой $[Al_n(OH)_{2n-2}(H_2O)_{2n+2}]$, либо листообразный полимер, образующийся из шестичленных колец по схеме:



Вопрос о формуле продуктов гидролиза соединений алюминия усложняется в определенных условиях конкурирующим действием со стороны сопутствующих моно- и поливалентных лигандов. Образование полигидроксоацидокомплексов алюминия

усиливается по мере увеличения заряда кислотного остатка (лиганда) и снижения pH среды.

2.2. Взаимодействие полиядерных комплексов алюминия с растительными волокнами

Изучение влияния продуктов регулируемого гидролиза соединений алюминия на свойства бумаги и правильная трактовка установленных закономерностей невозможна без рассмотрения взаимодействия гидроксидов алюминия с целлюлозой.

Процесс адсорбции соединений алюминия целлюлозными волокнами является весьма сложным, так как он связан с гидролизом этих соединений, зависящих от большого числа переменных факторов, и со свойствами целлюлозы. Введение в бумажную массу соединений алюминия вызывает изменение степени набухания и водоудержания, а также электрокинетических и электро-поверхностных свойств целлюлозы. Изменение этих свойств, в свою очередь, определяет восприимчивость целлюлозы к размолу, проклейке, наполнению, крашению и влияет на прочность готовой бумаги.

Работы, посвященные адсорбции соединений алюминия целлюлозой, появились еще в начале прошлого века. Продукты гидролиза сульфата алюминия могут адсорбироваться целлюлозой как обменно, так и специфически (когда на волокнах адсорбируется гидроксид). При этом количество специфически адсорбируемого гидроксида алюминия растет с увеличением pH-среды и зависит также от условий обработки целлюлозных волокон и содержания в них гемицеллюлоз.

Адсорбция алюминия различными целлюлозными материалами из растворов сульфата, хлорида и нитрата зависит от pH-среды. При pH ниже 3,5, когда алюминий присутствует в растворе в виде гидратированного трехвалентного иона, имеет место обменная адсорбция с ионами водорода кислых функциональных групп целлюлозы. В этих условиях существует прямая зависимость между количеством адсорбированного алюминия и pH-среды. При повышении pH равновесного раствора адсорбционные изотермы проходили через максимум при pH 5,0-5,5.

Увеличение адсорбции в интервале pH от 3,5 до 5,5 авторы объясняют тем, что алюминий в этих условиях адсорбируется не только в виде иона, но и в виде основных солей. При этом часть алюминия не удавалось вытеснить с помощью других ионов, в частности, кальция. На основании этого был сделан вывод о наличии, наряду с обменной, специфической адсорбции гидроксида алюминия.

При совместной адсорбции ионов алюминия и натрия из их смешанных растворов (сульфатов и хлоридов) процесс адсорбции носит конкурентный характер. При значительном (более 30 раз) перевесе концентрации ионов натрия адсорбция их раствора может превышать, особенно в случае сульфата натрия, адсорбцию ионов алюминия. При этом, чем меньше целлюлоза содержит инкрустирующих веществ и продуктов деструктивного распада и чем больше упорядоченность ее структуры, тем меньше ее сорбционная способность. Среди 14 исследованных видов целлюлозы наименьшей сорбционной способностью и наибольшей отрицательной величиной ζ -потенциала обладала хлопковая целлюлоза.

Сорбционные свойства различных видов целлюлозы по отношению к коллоидным растворам гидроксида алюминия снижаются при увеличении чистоты целлюлозы. Сорбция из коллоидных растворов при pH 4,8-4,9 происходит в основном по типу специфической адсорбции, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия. Только 20 % алюминия связывается по типу обменной, а 80 % - по типу специфической адсорбции в виде положительно заряженных коллоидных частиц гидроксида, которые не вытесняются из целлюлозы другими катионами.

В рассмотренных выше работах величина специфической адсорбции алюминия определялась по его вытеснению из целлюлозы катионами кальция. Однако известны и другие способы ее определения, позволяющие не только дать количественную оценку, но и прояснить суть термина «специфическая адсорбция».

Важным шагом в этом направлении явилось применение ИК-спектроскопии, основанной на анализе фазового состояния целлюлозы. Исходя из изменения волнового смещения полосы группы $C=O$, указано, что некоторые катионы могут образовывать комплексы путем их взаимодействия одновременно с карбонильными и карбоксильными группами целлюлозы.

При этом ИК-спектры целлюлозы с адсорбированным алюминием заметно отличаются от спектра чистой целлюлозы более широкими размытыми полосами в области 3200-3600 cm^{-1} и смещением их в длинноволновую область. На основании этого предположили, что те OH-группы в обработанном образце целлюлозы, которые участвуют в адсорбции алюминия, включены в более прочную связь, чем в исходном образце целлюлозы. В подтверждение этого исследователи указывают на худшую растворимость в ЖВНК (железовиннонатриевый комплекс) обработанной целлюлозы в сравнении с исходной.

Впервые прямые доказательства координационного взаимодействия полигидроксокомплексов алюминия с целлюлозой получены на модельных образцах диальдегид- и триацетилцеллюлозы. Исследователи показали, что частичная или полная замена гидроксильных групп целлюлозы на другие функциональные группы, способные к образованию водородных связей, но не могущие выступать лигандами по отношению к алюминию, или понижает (в случае диальдегидцеллюлозы), или полностью устраняет (в случае триацетилцеллюлозы) адсорбцию гидроксида алюминия целлюлозными волокнами. Следовательно, наблюдаемое в определенных условиях упрочнение бумаги при добавке соединений алюминия, обусловленное не образованием дополнительного количества водородных связей между волокнами через мостики из гидроксида, а способностью ОН- групп целлюлозы внедряться во внутреннюю координационную сферу полигидроксоацидокомплексов алюминия.

Последнее обстоятельство прямо указывает на возможность повышения прочности бумажного листа с помощью продуктов гидролиза соединений алюминия за счет образования дополнительных координационных сил связи типа: «волокно-алюминий-волокно».

В одной из первых работ по изучению влияния добавок в массу сульфата алюминия и рН-среды на прочность бумаги было показано, что снижение рН от 7,1 до 4,9, вызванное увеличением добавки сульфата алюминия, уменьшало сопротивление бумаги продавливанию и разрыву в несколько раз, одновременно с ростом зольности от 0,43 до 9 %. Дальнейшее увеличение расхода сульфата алюминия, сопровождаемое понижением рН с 4,9 до 4,0 вело к практически полному восстановлению показателей механической прочности бумаги и снижению ее зольности до 3,65 %. Более глубокое изучение этого вопроса показало, что низкая прочность бумаги при рН 5,0 объясняется не повышенной зольностью бумаги, а большим удержанием ионов сульфата в комплексном соединении алюминия, блокирующих образование дополнительных координационных связей через гидроксил целлюлозы.

Установлено, что введение в массу указанных добавок смеси сульфата алюминия и алюмината натрия значительно увеличивает как разрывной груз влажного полотна бумаги, так и сопротивление продавливанию и раздиранию в сухом состоянии. Это объясняется тем, что полиядерные комплексы алюминия имеют значительные размеры, что позволяет им включать в свою сферу гидроксилы целлюлозы уже на стадии отлива бумаги на сеточном столе.

В ранних работах рН-массы регулировался либо кислотами и щелочами в отсутствии соединений алюминия, либо изменялся под влиянием добавок последних. Если величину рН регулировать после добавки соединений алюминия при постоянной концентрации их в массе, то влияние этих добавок на свойства бумаги и картона во многом меняется, так как при этом изменяется состав продуктов гидролиза, их форма и реакционная активность по отношению к целлюлозе.

В опытах по изучению влияния рН-среды на прочность бумаги в присутствии соединений алюминия было установлено, что по своей координационной активности анионы располагаются в возрастающей порядке следующим образом:

**хлорид < нитрат < ацетат < сульфат < оксалат < целлюлоза < цитрат <
лигносульфат**

Это значит, что целлюлоза, рассматриваемая здесь как крупный органический поливалентный анион, является весьма сильным лигандом и способна к конкуренции с другими анионами при заполнении внутренней сферы алюминиевого комплекса, что приводит к дополнительному росту сил связи в бумаге и повышению ее прочности. Только анионы цитрата и лигносульфаната полностью изолируют алюминий от целлюлозных волокон. Последнее обстоятельство указывает на необходимость тщательной промывки сульфитной целлюлозы для удаления из нее лигносульфонатов.

Таким образом, показано, что помимо рН-среды и сопутствующего аниона на прочность бумаги и картона с добавками соединений алюминия оказывают влияние: природа целлюлозных волокон, способ образования гидроксида алюминия (в бумажной массе или вне ее) и продолжительность его взаимодействия с бумажной массой.

Максимальной восприимчивостью к действию соединений алюминия обладает хлопковая, а минимальной сульфатная небеленая целлюлоза. Из опробованных соединений алюминия на показатели механической прочности бумаги в целом наибольшее влияние оказывает добавка хлорида алюминия, затем следует алюминат натрия и, наконец, сульфат алюминия. Последний в диапазоне рН 4-5,5 приводит к снижению сил связи и прочность бумаги, так как образующийся гидроксид в этих условиях ведет себя как инертный наполнитель. Суть этого явления, называемого ранее как специфическое действие на прочность бумаги, в этих условиях аниона сульфата заключается в блокирующем действии указанного иона при рН 4-5,5 на возможность вовлечения в структуру комплекса алюминия гидроксидов целлюлозы и образование тем самым дополнительных координационных связей между волокнами. Напротив, частицы гидроксида с большим содержанием в структуре сульфата разъединяют волокна и

уменьшают число водородных связей, что ведет к ослаблению бумажного листа. Такой же и даже больший отрицательный эффект наблюдается от действия аниона цитрата и лигносульфоната.

Решающее влияние на прочность бумаги оказывает механически удержанный, а не адсорбированный на волокнах гидроксид алюминия. При этом гидроксид, полученный вне бумажной массы при pH 9-9,5, только первые 10-12 минут сохраняет способность к образованию дополнительных связей между волокнами, а затем ведет себя как типичный инертный наполнитель. Значительно эффективнее осаждение гидроксида алюминия непосредственно в бумажной массе. Однако, и здесь увеличение продолжительности контакта гидроксида с целлюлозными волокнами снижает эффективность добавки по увеличению прочности бумаги.

Интересно, что помимо повышения прочности бумаги в сухом состоянии, введение в массу соединений алюминия и создание слабощелочной среды приводят к повышению ее прочности во влажном состоянии. При термообработке такой бумаги она приобретает свойство постоянной влагонепроницаемости, аналогичной получаемой при добавках эпихлоргидриновых и ряда других смол. Это объясняется дегитратацией гидроксида алюминия при 150-200° С, сопровождающейся повышением энергии связи между ядрами алюминиевого комплекса с 39 до 57 кДж/моль и переходом ее из «диоль» - формы в «оксо» - форму, неразрушаемую в воде.

Это указывает на возможность замены экологически опасных формальдегидных смол на более дешевые и безопасные соединения алюминия для придания влагонепроницаемости, например, мешочной бумаге. При этом не требуется ее дополнительной термообработки, так как влагонепроницаемость будет возникать при засыпке горячего цемента в бумажные мешки.

Помимо этого были предложены способы повышения межслоевой прочности тарного картона, прочности и срока службы картона для изготовления стереотипных матриц фильтровальных видов бумаги и картона и некоторых других.

Эффективность добавки соединений алюминия на прочность бумаги при прочих равных условиях возрастает при снижении степени помола массы. Иначе говоря, в этих условиях возрастает доля координационных связей типа «волокно - алюминий - волокно» в суммарных силах связи, и она может превышать 50 % . Это обстоятельство открыло возможность получения фильтровальных материалов, содержащих не только растительные, но и минеральные волокна, не способные образовать водородные связи, но способные координационно связываться между собой через гидроксид алюминия.

2.3. Взаимодействие комплексов алюминия с минеральными волокнами

Минеральные волокна не могут в достаточной мере взаимодействовать между собой, образуя водородные связи, определяющие прочность бумаги из растительных волокон. Поэтому получение бумагоподобных материалов из минеральных волокон невозможно без применения связующих веществ. Отечественный и зарубежный опыт показывает, что для получения таких материалов используются только органические связующие, в основном различные экологически небезопасные смолы. Кроме того, материалы не могут работать в таких условиях эксплуатации, в частности, при высоких температурах.

Поэтому применение в этих целях связующих, к примеру, полиядерных комплексов алюминия актуально и оправдано.

Изучение взаимодействия полиядерных комплексов алюминия с минеральными волокнами начато значительно позднее, чем с растительными волокнами. Поэтому многие вопросы, такие как механизм связеобразования между связующим и волокнами изучен недостаточно.

Вместе с тем установлено, что наибольшей эффективностью полиядерные комплексы, получаемые из соединений алюминия при регулируемом гидролизе обладают при pH 9-9,5, то есть на грани перехода их в алюминатные формы.

Получать эти комплексы надо непосредственно в массе из минеральных волокон, когда имеющиеся на их поверхности группы могут встраиваться в их внутреннюю сферу, образуя дополнительные координационные связи. Образование комплексов должно быть максимально приближено к отливу бумаги из минеральных волокон на сетке БДМ, так как они быстро «стареют» и теряют свою эффективность.

Дополнительная кратковременная термообработка при 150-280°C увеличивает прочность минерально-волокнистых материалов, содержащих комплексы алюминия за счет повышения энергии связи, делающие их неразрушимыми водой.

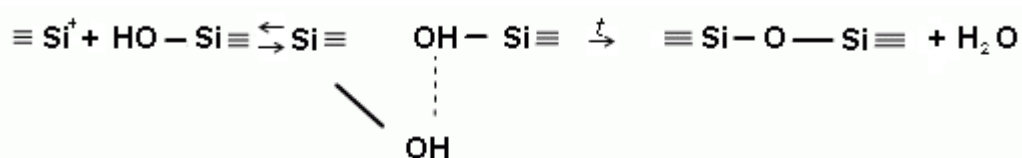
В отличие от бумаги из растительных волокон, где достигается точка насыщения комплексами алюминия и дальнейшее увеличение их содержания противопоказано, прочность минерально-волокнистых материалов непрерывно растет по мере увеличения неорганического связующего.

Наблюдаемые в последнем случае результаты подводят к следующему возможному механизму повышения прочности бумагоподобных композитов: полиядерные комплексы образуют матрицу, в которой располагаются минеральные волокна. Прочность

этих материалов будет определяться в основном количеством полиядерных комплексов, связанных между собой и волокнами и координационным взаимодействием.

Помимо этой имеются и другие возможные взаимодействия минеральных волокон с полиядерными комплексами алюминия, в частности рост прочности образцов может объясняться вовлечением во внутреннюю сферу комплексов гидроксидов и других лигандов, имеющих на поверхности волокон. Это подтверждается результатами исследования образцов методами ИК-спектроскопии.

Минеральные волокна содержат в своем составе диоксид кремния. Это позволяет предположить возможность образования силановых сшивок, которое может протекать через стадию возникновения водородных связей с последующим отщеплением воды при сушке материала по схеме:



Очевидно, что и эта схема связеобразования возможна только при контакте волокон и наличия в зоне контакта гидроксидов.

Результаты исследований образцов с помощью световой и электронной микроскопии с увеличением в 600 и 1200 раз показало, что полиядерные комплексы алюминия не образуют сплошной пленки, а располагаются в виде флокул в местах соприкосновения волокон, то есть создают структуру с поузловым расположением связующего и достаточно крупными порами. Это особенно важно для получения фильтровальных материалов, которые должны обладать высокопористой структурой.

Помимо соединений алюминия в качестве связующих использовали полиядерные комплексы, полученные из солей других поливалентных металлов: хрома, титана, меди, железа и некоторых других. Было установлено, что они либо уступают по эффективности в качестве связующего комплексам из алюминия, либо как в случае с хромом, хотя и показывают лучшие результаты, но несопоставимы по цене и экологической безопасности.

В настоящее время в России организовано опытно - промышленное производство бумагоподобных минерально-волоконистых материалов для сверхтонкой очистки воздуха в «чистых» помещениях, минеральной бумаги, составляющей основу кондиционеров в вагонах метро и ряд других, где в качестве связующего применены полиядерные комплексы алюминия.

2.4. Алюмосиликатные неорганические связующие

Неорганические алюмосиликатные клеи являются одной из групп широкого класса неорганических связующих. В органическом клее обычно выделяют растворитель и клеящее вещество, в неорганических клеях этого сделать нельзя и поэтому правильно говорить о клеящей системе. Неорганические связки – это вязкие концентрированные растворы неорганических полимеров. Обычно выделяют три группы связок:

- кислые, в которых формирование полимерных образований происходит в результате гидролитической полимеризации;
- щелочные, в которых полимерные анионы образуются вследствие поликонденсации;
- нейтральные.

Последние получают, растворяя в щелочи, например, диоксиды кремния, алюминия и бора.

Таким образом, трехмерные структуры переводят в линейные и получают растворы, содержащие полимерные анионные образования и мономерные катионы. Превращение двух- и трехмерного полимера в линейный при взаимодействии с координационным катионом протекает как реакция дегидратационной полимеризации.

Клеи-связки – это концентрированные, обычно перенасыщенные растворы. Растворы щелочных силикатов и алюмосиликатов содержат полимерные анионы и гетероцепи, которые стабилизируются благодаря нелокализованным Π -связям, возникающим при участии свободных орбиталей атома кремния и неподеленных электронных пар мостикового атома кислорода. Сравнительно большое значение валентного узла $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ также свидетельствует о склонности атома кремния образовывать гетероцепные полимеры. В образовании полимерных цепей наряду с тетраидом SiO_4 принимают участие тетраиды AlO_4 . Ион алюминия связывает воду с образованием гидратной оболочки с разветвленной сетью прочных водородных связей, что можно объяснить малой поляризуемостью электронного остова $2p^6$. Алюминий способен входить в состав поликремневых кислот и образовывать гетерополимерные соединения.

Алюмосиликатные растворы – системы, в которых осуществляется равновесие между мономерными и полимерными гидроксокомплексами, определяемое щелочностью среды.

Алюмосиликатные системы интересны тем, что в щелочной среде возможно комплексообразование. Такие связки готовят смешением растворов алюмината натрия

с жидким стеклом в определенном объемном соотношении. Наиболее устойчивыми являются растворы алюмината натрия и силиката натрия в соотношении 30/70 и 50/50.

Неорганические клеи используют в качестве высокотемпературных. Их широко применяют при получении покрытий или материалов – в этом случае они представляют собой своеобразные полимерные системы, наполнителями в них могут быть порошки, волокна, а также неорганические текстолиты. Преимуществом алюмосиликатных клеев является то, что это водные системы, без летучих экологически вредных органических растворителей, а также их низкая стоимость.

Некоторые зарубежные фирмы используют силикатные неорганические связующие (кремнезоль) для упрочнения стекловолоконистых бумагоподобных материалов.

Алюмосиликатные связующие пока не используют в производстве минеральной бумаги. Однако, особенности химического состава и структуры алюмосиликатных систем позволяют предположить возможность их использования в качестве связующих при изготовлении бумагоподобных материалов из минеральных волокон.

2.5. Процесс связеобразования и упрочнения бумаги по критериям нанотехнологии

Отнесение производства бумаги и картона к нанотехнологиям основывается на следующих основаниях. К нанотехнологиям относят процессы с участием частиц в интервале размеров 1.....100 нм (имеющих эти размеры хотя бы в одном направлении), которые приводят к созданию новых продуктов, приданию новых свойств продуктам или существенному улучшению уже имеющихся у них свойств (не менее 20 %). В технологии бумаги явления химической природы в соответствии с закономерностями химических наук возникают и реализуются при участии объектов малых размеров - интервал от миллиметров (1×10^{-3} м) до пикометров (1×10^{-12} м).

В указанном интервале находятся объекты нанометровых размеров (1×10^{-9} м). Таким образом, химическая технология бумаги имеет наносоставляющую. Анализ объектов малых размеров в волокне и бумаге, которые участвуют и могут участвовать в нанопроцессах (табл. 2.1), подтверждает потенциальную перспективность применения нанотехнологии в производстве бумаги.

Учитывая, что суспензия бумажной массы относится к коллоидно-химическим структурам, то по современным воззрениям ее следует относить к нанотехнологии. Так, например, образование одного из основных элементов в бумажном листе – связей между

волокнами, происходит на наноуровне. Образующиеся водородные (Н-связи) имеют длину 0,24 - 0,27 нм (взаимодействие на расстояниях 0,17 - 0,60 нм).

Таблица 2.1

Размеры наноэлементов волокна, бумаги и процессы с их участием

Наноэлементы волокна и бумаги	Размеры, нм 10^{-9}	Процессы
Фибриллы (ширина)	400	Гидродинамические и гидромеханические процессы технологии, обуславливающие внутреннее и поверхностное фибриллирование волокна до наноразмеров
Микрофибриллы:		
ширина	3,5-10	
длина	50-60	
Связи:		Образование сил связи между волокнами с участием поверхности волокна, фибрилл
Ван-дер-Ваальса	0,79	
Водородная (длина/расстояние взаимодействия)	0,24-0,27/0,17-0,60	
Ковалентная	1,3	
Истинные (молекулярные) растворы	< 1	Взаимодействие на внутренней и внешней поверхности волокна, фибрилл и микрофибрилл
Дисперсии:		
Ультрамикрогетерогенные	1-100	
Коллоидные (микрогетерогенные)	100-10 000	
Грубодисперсные (суспензии)	> 10 000	
Водные системы синтетических полимеров	1-1000	
Поры:		Образование внутренней поверхности волокна и бумаги, на которой протекают химические взаимодействия
Микропоры	< 2	
Мезопоры	2-50	
Макропоры	> 50	

2.5.1. Нанотеория и практика упрочнения бумаги и картона

Основой нанотеории является свойство двойного электрического слоя (ДЭС) изменять свои характеристики под действием катион- и анионоактивных полимеров. При этом характеристики ДЭС изменяются из-за влияния ионоактивных полимеров на термодинамический потенциал ϕ_0 , ζ -потенциал и на оба потенциала. По существующей теории водородной связи при формовании листа бумаги силы связи между волокнами образуются в результате взаимодействия атомов водорода ($-H^+$) гидроксильной группой одного волокна с атомом кислорода ($-O^-$) гидроксильной группы, находящейся

на сопряженной поверхности соседнего волокна. Движущей силой взаимодействия служит электростатическое притяжение противоположно заряженных поверхностей.

Это взаимодействие возникает и развивается при сближении соседних гидроксильных групп на расстояние 0,17-0,60 нм. Образованная связь имеет длину 0,24-0,27 нм. В то же время толщина ДЭС оценивается интервалом 5-50 нм. При отсутствии в массе иных наноэлементов, соизмеримых с толщиной ДЭС, образование связи развивается преимущественно по механизму водородной связи. Присутствие полимерных макромолекул (толщина макромолекул 1-3 нм) с функциональными группами, приобретающими в воде отрицательный или положительный заряд, вносят изменения в общий механизм образования водородных связей. К таким полимерным веществам можно отнести анионный и катионный крахмал, но большей активностью обладают анионные и катионные полимеры.

Суть нанотеории повышения прочности сводится к следующему. Водно-волоконистая масса для бумаги имеет электроотрицательный потенциал, характеризуемый величиной ζ -потенциала в интервале 5-25 мВ. При внесении анионоактивных полимерных веществ с высоким зарядом макромолекулы с отрицательным зарядом могут специфически адсорбироваться поверхностью, повышая электроотрицательный потенциал массы, а положительно заряженные молекулы электростатически притягиваются поверхностью волокна, понижая электроотрицательность массы, вплоть до перезарядки поверхности и значительного повышения положительного потенциала массы. Чередую положительно и отрицательно заряженные полимеры, удастся наслаивать макромолекулы на поверхности волокна – формировать поликатионно-полианионный слой и от слоя к слою повышать термодинамический и ζ -потенциал волокна. Наглядно механизм процесса можно проследить с помощью рис. 2.1.

На рис. 2.1 демонстрируется механизм попеременного наслаения катионного РАА и анионного PSS полимеров. Монослои каждого полимера имеют размер 1-3 нм, а построить можно слой целесообразной толщины в пределах 5-50 нм. Реализуя в технологии подобный механизм, можно от слоя к слою усиливать электростатическое притяжение волокон друг к другу и заметно повышать прочность бумаги.

Последовательное наслаение полимеров с толщиной каждого слоя 1-3 нм увеличивает толщину ДЭС и уменьшает возможности образования водородной связи. Взамен водородным связям возникают более сильные электростатические связи. Следовательно, характерной особенностью механизма наноупрочнения является снижение роли водородной связи в образовании прочности структуры бумаги.

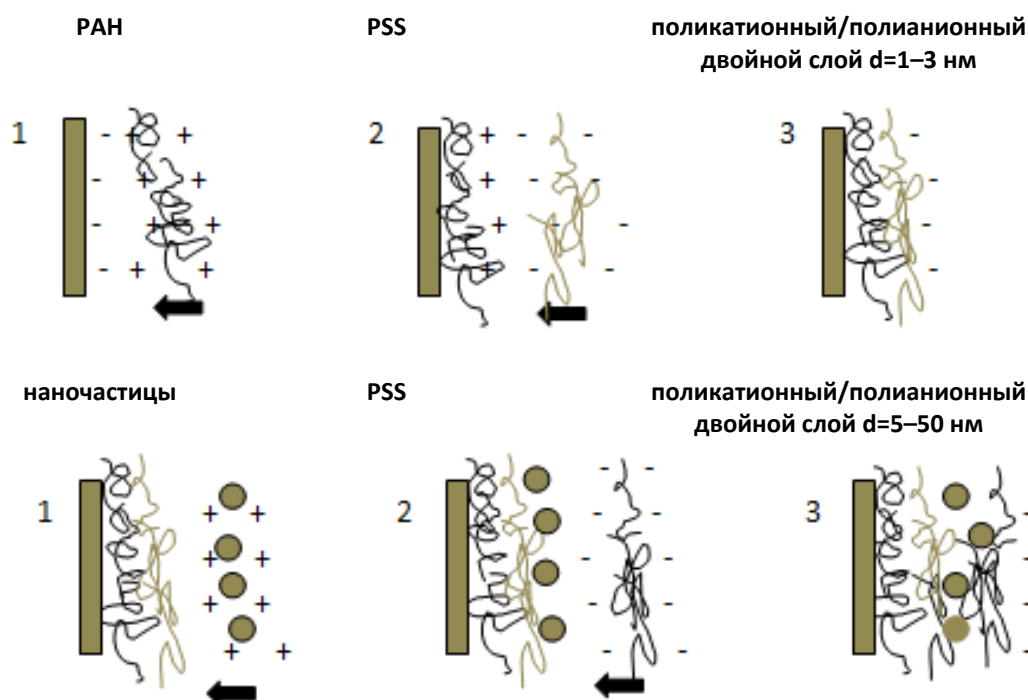


Рис.2.1. Механизм построения полианионно-поликатионно двойного слоя на поверхности волокна с применением катионного полимера полиаллиламиногидрохлорида (Polyallylamine hydrochloride (PAN)) и анионного полимера полистиролсульфоната натрия (Polystyrene sulfonat (PSS))

Таким образом, взаимодействие наноэлементов волокна с наночастицами полимеров приводит к образованию связи между волокнами посредством электростатического притяжения в нанопространстве двойных электростатических слоев контактирующих поверхностей.

Возможности практической реализации теоретических представлений о нанопропрочнении бумаги следующие:

- восстановление поверхностных повреждений волокна;
- увеличение прочности структуры бумаги;
- компенсация потери прочности бумаги, вызванной адсорбцией волокном мелочи и взвешенных веществ;
- исключение стадии размола волокна.

Лабораторные исследования рассмотренного нанопропрочнения бумаги под руководством авторов настоящего учебного пособия подтвердили его эффективность. Для различных вариантов применения синтетических полимерных продуктов ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», повышение прочности по основным показателям тарного картона из макулатуры составило 20-40 %.

Помимо этого, рассмотренный механизм прочности был испытан в лабораторных условиях при производстве бумаги из 100 %-ной макулатуры. Первая серия опытов проводилась в лаборатории Сайменского университета прикладных наук, г. Иматра, Финляндия.

В качестве полиионных полимеров использовались: анионный полимер – полистиролсульфонат натрия и катионный полимер – полиаллиламиногидрохлорид (рис. 2.1). Волокно из макулатуры представлено ООО «Сухонский ЦБК». После обработки волокна по требуемым режимам, исследовались: удельное сопротивление разрыву, сопротивлению раздиранию и воздухопроницаемость. Диаграммы, построенные по результатам определения показателей, представлены на рис. 2.2.

На рис. 2.2 представлены диаграммы по результатам определения удельного сопротивления разрыву, где видно, что послойная обработка макулатурной массы увеличила удельное сопротивление разрыву на 11, 32, 34 и 38 % для композиций обработанного волокна к необработанному 10,20, 30 и 40 %. Увеличение доли обработанного вторичного волокна влечет за собой увеличение удельного сопротивления разрыву.

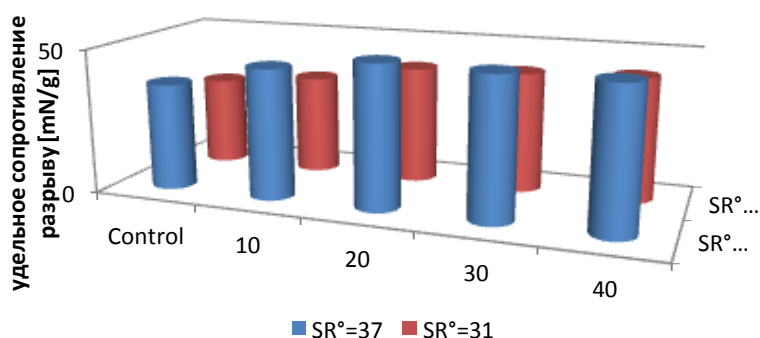


Рис. 2.2. Сравнительные данные удельного сопротивления разрыву образцов бумаги, изготовленных по нанотехнологии для исходной (31°ШР) и размолотой массы (37°ШР)

На рис. 2.3 видно, что, благодаря нанопокрытию вторичного волокна, сопротивление раздиранию увеличилось на 13 % для размолотой массы и на 32 % - для неразмолотой массы.

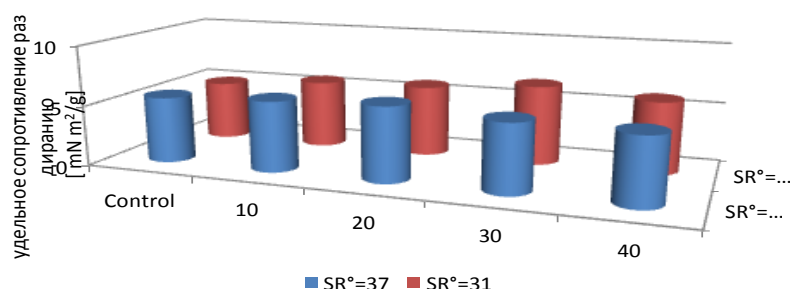


Рис. 2.3. Сравнительные данные удельного сопротивления раздиранию образцов бумаги, изготовленных по нанотехнологии для исходной (31°ШР) и размолотой массы (37°ШР)

На рис. 2.4 видно, что воздухопроницаемость бумаги резко меняется при нанесении нанопокрyтия. Особенно велика воздухопроницаемость для неразмолотых образцов бумаги и меняется более заметно в сравнении с размолотыми образцами.

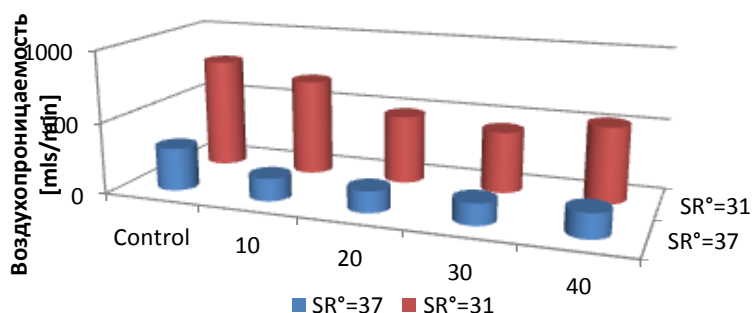


Рис. 2.4. Сравнительные данные воздухопроницаемости образцов бумаги, изготовленных по нанотехнологии для исходной (31°ШР) и размолотой массы (37°ШР)

Рассмотренная серия экспериментов убедительно показывает, что применение новой технологии применения химических продуктов имеет хорошую перспективу, которая открывает путь к решению ряда проблем, связанных с механической прочностью бумаги и картона.

В Японии - одной из наиболее продвинутых стран в области нанотехнологии – удалось пока нераскрываемым способом получить нанофибриллы толщиной в 20 тыс.

раз тоньше человеческого волоса. Из этих фибрилл разработчикам удалось получить совершенно прозрачные образцы бумаги массой 1 м² от 8 до 85 г. Создатели планируют заменять такой бумагой стекла дисплеев, например, в планшетниках. Благодаря гибкости бумаги, гаджеты с такими экранами можно будет сгибать и сворачивать в трубочку.

3. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) в бумажном производстве

3.1. Области применения, классификация и свойства ПАВ

В настоящее время во всех отраслях промышленности, биологии, медицине и других разделах науки применяют ПАВ. По объему производства, ассортименту на мировом рынке и важности в экономике ПАВ стоят на одном уровне с каучуками, красителями, взрывчатыми веществами и рядом других важнейших веществ.

ПАВ применяют для самых различных целей: в качестве моющих агентов, для стабилизации дисперсных систем-эмульсий, пен, суспензий; для понижения прочности обрабатываемых материалов, покрытия поверхностей, например, с целью гидрофобизации или защиты от испарения и других целей. В бумажной промышленности их используют чаще всего в процессах флотации при очистке бумажной массы и при «пенном» способе формования бумажного полотна.

Основные объекты применения связаны с использованием тех физических свойств ПАВ, которые обуславливают их адсорбционную способность. Несмотря на это именно физические свойства ПАВ изучены не достаточно, кроме того неполно разработаны теоретические обоснования применения ПАВ.

Теоретически любое химическое соединение, имеющее в молекуле гидрофильные участки, будет поверхностно-активным. Однако в действительности только некоторые из них являются эффективными моющими средствами, стабилизаторами эмульсий и пен, пленкообразователями и т.д.

Любая классификация, не имеющая силу закона, как например таблица Менделеева, носит достаточно целевой характер. Не составляет исключения и классификация ПАВ. Даже само определение ПАВ у различных авторов имеет неодинаковое значение.

Существует определение, что в принципе любое вещество, понижающее поверхностное натяжение, является поверхностно-активным, однако термином ПАВ обозначают вещества с определенными свойствами, строением и адсорбционной способностью. Известен и другой подход к определению ПАВ.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это вещества, характеризующиеся ярко выраженной способностью адсорбироваться на поверхностях и на межфазных границах. Термин «межфазная граница» принято относить к границе между двумя несмешивающимися фазами, термин «поверхность» указывает на то, что одной из фаз является газ, как правило воздух. Таким образом, существует пять различных межфазных границ:

- твердое тело – пар (поверхность);
- твердое тело – жидкость (межфазная граница);
- твердое тело – твердое тело (межфазная граница);
- жидкость – пар (поверхность);
- жидкость – жидкость (межфазная граница).

Поверхностно-активные вещества могут адсорбироваться на любой из пяти границ раздела фаз, перечисленных выше.

Молекулы всех ПАВ состоят, по крайней мере, из двух частей, одна из которых растворима в жидкости (лиофильная часть), а вторая – нерастворима (лиофобная часть). Если жидкость – вода, то говорят о гидрофильных и гидрофобных частях молекулы соответственно. Гидрофильную часть обычно называют полярной группой или «головкой», а гидрофобную часть – радикалом «хвостом».

Гидрофобная часть молекулы ПАВ может быть линейной и разветвленной. Полярная группа, как правило, присоединена к концу алкильной цепи, которая содержит обычно от 8 до 18 атомов углерода. Степень разветвления цепи, положение полярной группы и длина цепи – важнейшие параметры, определяющие физико-химические свойства ПАВ.

Полярная группа ПАВ может быть ионогенной (в этом случае молекула ПАВ содержит функциональную группу, способную к диссоциации) и неионогенной (в этом случае молекула ПАВ не имеет заряда при любых условиях), что в значительной мере определяет свойства ПАВ. Это позволяет классифицировать ПАВ как ионные и неионные. В связи с этим первая классификация основана на заряде полярной группы. Общепринято подразделять ПАВ на анионные, катионные, неионные и цвиттер-ионные. Молекулы ПАВ, входящие в последнюю группу, содержат при обычных условиях оба заряда: анионный и катионный. Они часто называются «амфотерными», но этот термин не всегда корректен. Амфотерное ПАВ – это вещество, которое в зависимости от pH раствора может быть катионным, анионным и цвиттер-ионным (рис.3.1).

Анионные: являются самым распространенным классом ПАВ. Полярными группами служат карбоксилатные, сульфатные, сульфонатные и фосфатные группы. Обычно анионные ПАВ несовместимы с катионными. Они чувствительны к жесткой воде.



Рис. 3.1. Классификация ПАВ

Катионные: большинство катионных ПАВ содержат атом азота, несущий положительный заряд, т.е. относятся к аминам или четвертичным аммониевым соединениям. Амины проявляют свойства ПАВ только при высоких pH. Напротив, четвертичные аммониевые соединения нечувствительны к изменениям pH. Катионные ПАВ хорошо адсорбируются практически на любых поверхностях.

Неионные: в качестве полярных групп содержат либо пилиэфирные, либо полигидроксильные фрагменты. В подавляющем большинстве неионных ПАВ присутствуют оксиэтиленовые группы, получаемые полимеризацией этиленоксида. Они, как правило, совместимы с ПАВ других классов. Нечувствительны к жесткой воде. На свойства мало влияют электролиты. Свойства сильно зависят от температуры.

Цвиттер-ионные: содержат в молекулах две противоположно заряженные группы. Положительный заряд почти всегда обеспечивается аммониевой группой, а отрицательно заряженные чаще всего карбоксилат-ионном. Самый дорогой класс ПАВ. Совместим со всеми другими ПАВ. Нечувствительны к жесткой воде. Стабильны в кислой и щелочной средах. В большинстве случаев не оказывают раздражающего действия на кожу и глаза, поэтому входят в составы шампуней и других средств личной гигиены.

В отдельный класс выделяют *фтороуглеродные ПАВ* – соединения с полным или частичным замещением атомов водорода в гидрофобных радикалах на атомы фтора.

Кроме того, как отдельную группу следует рассматривать высокомолекулярные ПАВ – *адсорбционно-активные водорастворимые полимеры ионогенного (полиэлектролиты) и неионогенного типов.*

Все ПАВ можно разделить на две категории по типу систем, образуемых ими при взаимодействии с растворителем. К одной категории относятся мицеллообразующие (полуколлоидные, мылоподобные) ПАВ, к другой – не образующие мицелл. В растворах мицеллообразующих ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) возникают коллоидные частицы (мицеллы), состоящие из десятков или сотен молекул (ионов). Мицеллы ПАВ находятся в обратимом термодинамическом равновесии с молекулами; при разбавлении раствора они распадаются, а при увеличении концентрации вновь возникают. Обычно такие растворы обладают моющей способностью. ПАВ второй категории не образуют мицелл ни в растворах, ни в адсорбционных слоях. При любой концентрации они находятся в истинно растворенном состоянии.

Выделяют два больших класса ПАВ, различающихся характером адсорбции и механизмом стабилизации дисперсных систем.

К первому классу относят низкомолекулярные соединения диофильного характера, т.е. соединения, имеющие гидрофильную «голову» (одну или несколько полярных групп, например; $-\text{OH}^+$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOMe}$, $-\text{N}^+(\text{CN}_3)_3\text{I}^-$, NH_2) и гидрофильный «хвост» (как правило, алифатическую цепь, иногда включающую и алифатическую группу). По своему применению ПАВ данного класса делятся на смачиватели, солюбилизаторы, эмульгаторы, моющие агенты, пенообразователи. По химическим свойствам они разделяются на анионоактивные (например, соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты); катионактивные (например, соли аминов, четвертичные аминные основания); неионогенные (спирты, эфиры).

Ко второму классу относят высокомолекулярные соединения, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, равномерно распределенные по всей длине полимерной цепи. От них следует отличать высокомолекулярные ПАВ, построенные из двух или трех отрезков, каждый из которых состоит из гидрофильных или гидрофобных блоков мономеров. Примером служит плуроник, состоящий из гидрофильной цепи оксиэтилена и гидрофобной цепи оксипропилена. По механизму

адсорбции и эмульгирующим свойствам такие соединения следует относить к ПАВ первого класса.

Примерами высокомолекулярных ПАВ могут служить поливиниловые спирты, желатины, казеин, полиакриламид.

Рассматривая основные свойства ПАВ, следует начать с их адсорбции на межфазных границах.

Движущей силой адсорбции ПАВ на поверхностях и на межфазных границах является снижение свободной энергии границы раздела фаз. Межфазная свободная энергия, отнесенная к единице площади, равна работе, которую необходимо совершить для увеличения поверхности. Вместо термина «межфазная свободная энергия на единицу площади» часто используют термин «межфазное напряжение». Если поверхность покрыта молекулами ПАВ, поверхностное натяжение уменьшается. Чем плотнее упаковка молекул ПАВ на поверхности, тем больше снижение поверхностного натяжения.

Стремление ПАВ аккумулироваться на межфазных границах является их фундаментальным свойством. Поверхностно-активное вещество способно снижать поверхностное или межфазное натяжение до определенного предела. Обычно этот предел достигается, когда в растворе начинается мицеллообразование. Чем сильнее эта способность, тем выше эффективность ПАВ. Степень концентрирования ПАВ на поверхности зависит от строения их молекул и от природы контактирующих фаз. Поэтому не существует универсального эффективного ПАВ, пригодного для любых систем. Выбор подходящего ПАВ определяется функциями, которые оно должно выполнять в данной системе. Эффективное ПАВ должно иметь низкую растворимость в жидких фазах. Некоторые ПАВ (включая поверхностно-активные макромолекулы) нерастворимы в воде и в неполярных жидкостях и локализируются только на межфазных границах. С такими веществами трудно работать, но они очень часто эффективно снижают межфазное натяжение.

Во многих композиционных продуктах присутствуют одновременно несколько типов межфазных границ. Примерами могут служить водоосновные краски и красители для бумаги. С точки зрения коллоидной химии они представляют собой чрезвычайно сложные системы, в которых есть межфазные границы твердое тело – жидкость (дисперсные частицы пигмента) и жидкость-жидкость (капли латекса или какого-либо другого связующего материала). Кроме того на стадии применения этих систем часто наблюдается пенообразование с возникновением границы раздела жидкость-газ, все

межфазные границы при этом стабилизированы ПАВ и общая межфазная поверхность огромна.

Второе важное свойство поверхностно-активных веществ заключается в том, что их молекулы склонны к образованию агрегатов – так называемых мицелл. Поверхностно-активное вещество способно снижать поверхностное или межфазное натяжение до определенного предела начала мицеллообразования.

Мицеллообразование можно рассматривать как механизм, альтернативный адсорбции на межфазных границах, приводящих к устранению контакта гидрофобных групп с водой, в результате чего свободная энергия системы понижается. Это чрезвычайно важное явление, поскольку свойства ПАВ определяются тем, в какой форме – мицеллярной или молекулярной – они присутствуют в системе. Только молекулярно растворенные ПАВ понижают поверхностное и межфазное натяжение.

В мицелле гидрофобные группы находятся внутри агрегата (кластера), а полярные группы направлены в сторону растворителя. Поэтому мицелла представляет собой полярный агрегат, хорошо растворимый в воде, и сама не обладает заметной поверхностной активностью. При адсорбции ПАВ из водного раствора на гидрофобной поверхности молекула ПАВ обычно ориентируется гидрофобной частью к поверхности, а полярной группой к воде. Межфазная поверхность при этом становится гидрофильной, в результате межфазное натяжение уменьшается. Адсорбция на гидрофильных поверхностях часто приводит к возникновению более сложных агрегатов молекул ПАВ.

В растворе самоорганизация поверхностно-активных веществ приводит к возникновению различных структур: сферические мицеллы, цилиндрические мицеллы, ламелярные жидкокристаллические фазы, обращенные мицеллы, биконтинуальные структуры, везикулы.

При низких концентрациях большинство свойств раствора молекулярного (ионного) ПАВ аналогично свойствам растворов простых электролитов. Можно отметить только одно исключение: поверхностное натяжение раствора быстро уменьшается с увеличением концентрации ПАВ. При некоторой более высокой концентрации, специфической для каждого ПАВ, наблюдаются необычные изменения. Это указывает на перестройку системы от молекулярного раствора ПАВ к системе, в которой молекулы ПАВ все в большей степени оказываются в самоорганизованном (самоассоциированном) состоянии. Концентрация начала самоорганизации определяется достаточно четко и тем точнее, чем длиннее алкильная цепь молекулы ПАВ. Образующиеся агрегаты называют мицеллами. В воде мицеллы возникают уже при очень небольших концентрациях.

Концентрацию, при которой они начинают образовываться, принято называть критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

ККМ - единственная и наиболее важная характеристика ПАВ, используемая при рассмотрении всех вопросов практического использования поверхностно-активных веществ.

3.2. Пена: образование, структура и свойства

На стадии применения сложных систем, имеющих несколько типов межфазных границ, часто наблюдается пенообразование с возникновением границы раздела жидкость-газ. Пена представляет собой дисперсную систему, состоящую из ячеек – пузырьков газа, разделенных пленками жидкости.

Пены всегда образуются из растворов, однокомпонентные жидкости никогда не вспениваются. Для пенообразования необходимо соблюдение двух условий. Первое условие – один из растворенных компонентов должен быть поверхностно-активным. Доказательством поверхностной активности компонента является понижение поверхностного натяжения раствора.

Второе условие заключается в том, что пенные пленки должны обладать поверхностной упругостью, то есть при растяжении пенной пленки должна возникать сила, стремящаяся вернуть пенную пленку в исходное состояние.

Пена представляет собой смесь пузырьков различного диаметра. Причем давление газа внутри пузырька обратно пропорционально его размеру. Вследствие этого в маленьких пузырьках давление больше чем в больших, поэтому происходит транспорт газа через жидкость от маленьких пузырьков к большим. Таким образом, существует возможность разрушения пены вообще без разрыва пленок.

В промышленных процессах пенообразование обычно нежелательно, поскольку оно препятствует производству продукта с высокими скоростями. Если пена все-таки появляется в таких системах, как правило, для борьбы с ней в систему вводят вещества, обладающие пеногасящими свойствами. Обычно это поверхностно-активные вещества или системы, разрушающие пену за счет растекания по пенной пленке. Например, деаэраторами и пеногасителями являются ПАВ под торговыми марками: AdvantageTM, ProtocolTM (BASF).

Как отмечено выше, для бумажников наибольший интерес представляют пены, служащие для очистки макулатурной массы.

Пены представляют собой дисперсную систему, состоящую из ячеек – пузырьков газа (пара), разделенных пленками жидкости (или твердое вещество) – как непрерывная дисперсионная. Пены, в которых дисперсионной средой является твердое вещество, образуются при отверждении раствора или расплавов, насыщенных каким-либо газом.

Пены с жидкой дисперсионной средой представляют наибольший интерес для описания протекающих в них процессов, и они более широко используются на практике. Схема фрагмента высокократной пены представлена на рис. 3.2.

Газовые пузырьки в пенах разделены тончайшими пленками, образующими в своей совокупности пленочный каркас.

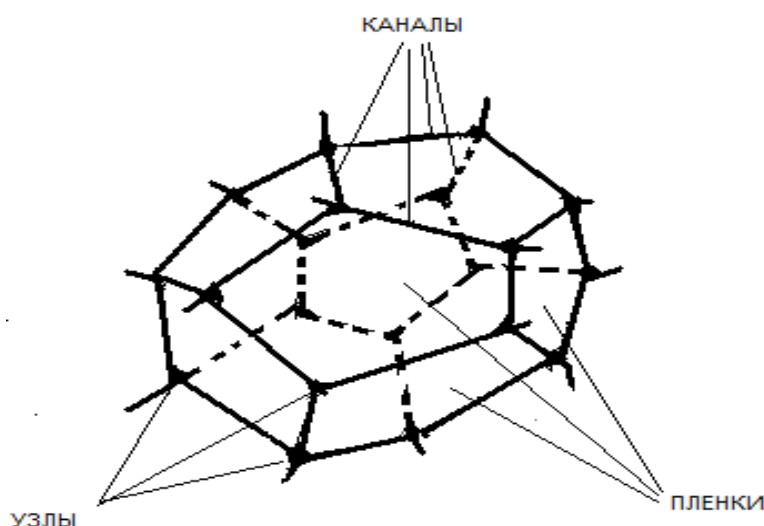


Рис. 3.2. Схема фрагмента высокократной пены

Такой пленочный каркас образуется, если объем газа составляет 80-90 % общего объема. Пузырьки плотно прилегают друг к другу, и их разделяет только тонкая пленка раствора пенообразователя. Пузырьки деформируются и приобретают форму пентаэдров. Обычно пузырьки располагаются в объеме пены таким образом, что три пленки между ними соединяются (как это показано на схеме).

Структура пен определяется в основном соотношением объемов газовой и жидкой фаз, и в зависимости от этого соотношения ячейки пены могут иметь сферическую или многогранную (полиэдрическую) форму. Ячейки пены принимают форму, близкую к сферической, в том случае, если объем газовой фазы превышает объем жидкости не более, чем в 10-20 раз. В таких пенах пленки пузырьков имеют относительно большую толщину. Ячейки пен, для которых соотношение объемов газовой и жидкой фаз составляет

несколько десятков и даже сотен, разделены очень тонкими жидкими пленками; их ячейки представляют собой многогранники.

Пены, как и другие дисперсные системы, можно получить двумя способами: диспергационным и конденсационным.

При диспергационном способе пена образуется в результате интенсивного совместного диспергирования пенообразующего раствора и воздуха. Технологически диспергирование осуществляется при прохождении струй газа через слой жидкости; при действии движущихся устройств на жидкость в атмосфере газа или при действии движущейся жидкости на преграду; при эжектировании воздуха движущейся струей раствора.

Конденсационный способ получения пен основан на изменении параметров физического состояния системы, приводящем к перенасыщению раствора газом. К этому же способу относится образование пен в результате химических реакций и микробиологических процессов, сопровождающихся выделением газообразных продуктов.

Получение пен может быть обусловлено действием нескольких источников пенообразования одновременно. Так, некоторые технологические процессы проводят при аэрации и перемешивании.

Механизм образования пены заключается в формировании адсорбционного слоя на межфазной поверхности газообразного или парообразного включения в жидкой среде, содержащей ПАВ. Скорость формирования этого слоя определяется скоростью диффузии молекул ПАВ из глубины раствора к поверхности включения. При выходе пузырька на поверхность раствора он окружается двойным слоем ориентированных молекул.

Следует отметить, что процесс пенообразования сложен из-за совместного влияния многочисленных физико-химических, физико-технических и других факторов. Закономерности, которыми характеризуется процесс образования пены, существенно зависят от условий проведения конкретного технологического процесса или эксперимента.

Для оценки качества пенообразующих растворов и приготовленных из них пен пользуются различными критериями: объемом или высотой столба пены в определенных условиях проведения эксперимента, отношением объема или высоты столба пены к времени ее полного разрушения, изменением объема (высоты столба) пены во времени, представленным в виде графиков, и т.д. До настоящего времени нет и, по-видимому,

не может быть универсального критерия пенообразования, который бы однозначно оценивал все пенящиеся системы в любых условиях.

Можно выделить следующие основные свойства, которые всесторонне характеризуют пенную систему:

- Пенообразующая способность раствора (вспениваемость) – это количество пены, выражаемое ее объемом (в мл) или высотой столба (в мм), которое образуется из постоянного объема раствора при соблюдении определенных условий в течение данного времени.
- Кратность пены β представляет собой отношение объема пены V_p к объему раствора $V_{ж}$, пошедшего на ее образование

$$\beta = V_p / V_{ж} = (V_r - V_{ж}) / V_{ж} ,$$

где V_r – объем газа в пене.

- Стабильность (устойчивость) пены – ее способность сохранять общий объем, дисперсный состав и препятствовать истечению жидкости. Часто в качестве меры стабильности пены используют время существования («жизни») элемента пены (отдельного пузырька, пленки) или определенного объема.
- Дисперсность пены, которая может быть задана средним размером пузырька, распределением пузырьков по размерам или поверхностью раздела раствор – газ в единице объема пены.

В ряде специальных случаев весьма важны такие свойства, как вязкость пены, ее теплопроводность, электропроводность, оптические свойства и т.д.

«Чистые» жидкости не способны образовывать пены достаточно высокой стабильности. Однокомпонентная система с достаточно большой поверхностью (пленки, пузырек) быстро разрушается независимо от значения поверхностного натяжения. В таких системах не проявляются факторы стабилизации, характерные для пен, а процессы их разрушения протекают самопроизвольно и с высокой скоростью.

Для получения устойчивых пен жидкая фаза должна содержать, по крайней мере, два компонента, один из которых обладает поверхностно-активными свойствами и способен адсорбироваться на межфазной поверхности.

Пенообразующая способность зависит от ряда факторов:

- строения молекул ПАВ;
- концентрация ПАВ;

- температуры;
- pH-среды;
- поверхностного натяжения растворов.

Пенообразующая способность натриевых солей жирных кислот нормального строения, а также водных растворов как первичных, так и вторичных алкилсульфатов повышается с увеличением длины цепи углеводородного радикала. Кроме того на пенообразование растворов положительно влияет разветвленность молекул солей жирных кислот.

Замечено, что пенообразующая способность растворов ПАВ зависит от расположения в молекуле гидрофильной группы: чем ближе она расположена к середине молекулы, тем пенообразующая способность растворов выше.

Увеличение пенообразующей способности с ростом длины цепи углеводородного радикала обусловлено повышением их поверхностной активности вследствие усиления «выталкивания» из воды гидрофобных частей молекул. Однако с увеличением алкильной цепи свыше 14 атомов углерода возрастает роль агрегирования молекул внутри раствора, что способствует увеличению поверхностного натяжения и уменьшению пенообразующей способности. Исследования показали, что вещества, содержащие в алкильной цепи 8-10 атомов углерода как правило, либо обладают низкой пенообразующей способностью, либо не обладают ею вообще. Это же относится к соединениям с C_{16} - C_{19} . Максимальной вспениваемостью обладают вещества с 12-15 атомами углерода.

Пенообразующая способность неионогенных ПАВ зависит как от длины гидрофобной цепи, так и от числа групп CH_2CH_2O -. В ряду оксиэтилированных жирных спиртов пенообразующая способность увеличивается от C_4 до C_{10} C_{12} , а затем уменьшается. Спиртам нормального строения присуща большая пенообразующая способность, причем максимум ее приходится на высшие спирты с разветвленной цепью.

Оксиэтиленовые группы влияют на пенообразующую способность неионогенных ПАВ таким образом, что с ростом числа этих групп пенообразующая способность увеличивается, однако только до некоторого значения, после чего она остается практически постоянной. Число оксиэтиленовых групп, оптимальное для достижения максимальной пенообразующей способности, составляет 10-12.

Пенообразующая способность катионных и особенно амфотерных ПАВ, которые находят меньшее применение, чем ПАВ остальных классов, изучена в меньшей степени. Для растворов катионактивных веществ вспениваемость увеличивается с ростом молекулярной массы ПАВ, что объясняется, по-видимому, увеличением когезионных сил

между гидрофобными частями молекул, как и для анионоактивных ПАВ с увеличением разветвленности гидрофобного радикала пенообразующая способность снижается.

Сравнение литературных данных о пенообразующей способности ПАВ различных классов весьма затруднительно, что объясняется разными условиями испытаний и использованием различных методов определения этого свойства. Все же можно отметить некоторые закономерности. Так, анионоактивные ПАВ обладают большей пенообразующей способностью, чем неионогенные. Это может быть связано с различием скоростей образования адсорбционного слоя, которая больше для анионных ПАВ. Хотя неионогенные ПАВ обладают лишь средней пенообразующей способностью, они пригодны для использования в качестве веществ, усиливающих вспениваемость. Смеси анионоактивных и неионогенных ПАВ в некоторых случаях могут хорошо пениться, а комбинации неионогенных ПАВ с другими веществами (катионными и амфотерными ПАВ) имеют незначительную пенообразующую способность. Такую особенность пенообразующих свойств неионогенных ПАВ объясняют влиянием гидрофобных групп их молекул, а также большими размерами гидрофильной части молекулы.

С увеличением концентрации ПАВ вспениваемость растворов сначала обычно увеличивается до максимального значения, затем остается практически постоянной вплоть до предела растворимости данного ПАВ или понижается.

Увеличение пенообразующей способности с ростом концентрации связывают с мицеллообразованием, поскольку при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) наблюдается максимальный объем пены. Кроме того в области ККМ происходит завершение формирования адсорбционного слоя с максимальной механической прочностью. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе (выше ККМ) скорость диффузии молекул в поверхностный слой уменьшается, чем объясняется некоторое снижение пенообразующей способности.

В области положительных температур вспениваемость анионоактивных ПАВ с повышением температуры обычно увеличивается, а затем, пройдя через максимум, начинает снижаться. Для ряда веществ подобная зависимость не соблюдается и даже при температуре, близкой к 100°С, объем образующейся пены остается большим.

Изменение пенообразующей способности с изменением температуры связано с влиянием большого числа факторов, учет которых затруднителен, чем и объясняется различное поведение пен с изменением температуры. Увеличение объема пены с повышением температуры от 20 до 40-50°С связано с ростом давления внутри пузырьков, увеличением растворимости ПАВ, уменьшением поверхностного натяжения и

т.д. Снижение пенообразующей способности при высоких температурах обусловлено уменьшением прочности пленок пены.

Для неионогенных ПАВ характерна так называемая точка помутнения, соответствующая определенной температуре. Пенообразующая способность неионогенных ПАВ при достижении точки помутнения резко снижается до определенного значения, которое остается постоянным при дальнейшем повышении температуры. Температура помутнения зависит от химического строения ПАВ, а само явление обусловлено понижением растворимости соединения с повышением температуры.

Изучению пенообразующей способности при отрицательных температурах посвящено сравнительно небольшое число работ. В основном эти работы связаны с изучением возможности использования пен в зимнее время для тушения пожаров и применения для очистки поверхностей

Жирные кислоты и их щелочные соли в кислой среде практически не образуют пену. Максимальное пенообразование жирных кислот обычно наблюдается при $pH=8\div 9$. В ряду натриевых солей насыщенных жирных кислот с увеличением длины гидрофобной цепи максимум пенообразующей способности сдвигается в щелочную область.

. Для алкилбензосульфатов пенообразующая способность не зависит от кислотности раствора, и только при $pH12$ вспениваемость снижается, что особенно характерно для соединений с длинной углеводородной цепью.

Растворы алкилсульфатов хуже пенятся в кислой среде, чем в нейтральной и щелочной.

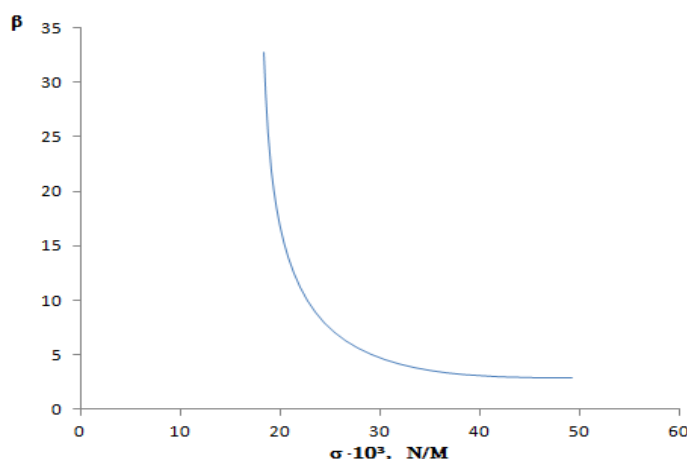


Рис. 3.3. Влияние поверхностного натяжения растворов анионных ПАВ на кратность пены

Растворам других ПАВ присуще иное поведение. Например, пенообразующая способность неионогенных ПАВ не зависит от pH в интервале 3-9.

При анализе результатов многих работ доказано, что с уменьшением поверхностного натяжения раствора его пенообразующая способность увеличивается, поскольку затрачивается меньшая работа для получения одинакового объема пены (рис.3.3).

Существует два типа пен: неустойчивые пены с небольшим временем жизни и стабильные пены. Стабильные пены характеризуются пенообразующей способностью и устойчивостью. Мерой пенообразующей способности является объем пены сразу после ее образования, а мерой устойчивости – время жизни образовавшейся пены.

Стабильность пен определяется природой пенообразующего вещества. Было найдено, что низкомолекулярные соединения дают пены, устойчивость которых достигает максимального значения при некоторой концентрации, после чего снижаются практически до нуля. Пенообразователи типа мыл такого максимума не дают, стабильность их пен с увеличением концентрации неуклонно повышается.

В гомологическом ряду натриевых солей насыщенных жирных кислот стабильность пены повышается до максимального значения, соответствующего миристиновой кислоте. С увеличением молекулярной массы устойчивость пен снижается.

В ряду алкилсульфатов стабильность пен непрерывно увеличивается и становится максимальной при наличии в цепи 12 атомов углерода. Значительно менее устойчивую пену образуют алкилсульфонаты.

Устойчивость пен из растворов неионогенных ПАВ практически всегда ниже, чем из растворов анионных ПАВ. Устойчивость пены увеличивается для оксиэтилированных соединений с ростом длины углеводородной цепи и числа оксиэтилированных групп, однако до определенной степени. Известно, что неионогенные ПАВ с малым количеством оксиэтиленовых групп являются пеногасителями. Поэтому считают, что оптимальное содержание этих групп, обуславливающее как стабильность пен, так и пенообразующую способность, составляет 7-9.

При увеличении концентрации ПАВ в растворе стабильность пен, как правило, повышается, достигая максимального значения при критической концентрации мицеллообразования, затем стабильность снижается. Рост устойчивости пен с

увеличением концентрации ПАВ до определенного предела соответствует насыщению адсорбционного слоя.

Влияние температуры на устойчивость пен сложно и связано с протеканием ряда конкурирующих процессов.

Так, при повышении температуры увеличивается испарение растворителя и пенообразующего вещества и в зависимости от концентрации пенообразователя и его строения устойчивость пены может возрастать или снижаться. При повышении температуры уменьшается адсорбция ПАВ, что может привести к снижению стабильности пены, и одновременно улучшается растворимость пенообразователя, что способствует увеличению устойчивости пены. При повышении температуры усиливаются тепловые колебания адсорбированных молекул, вследствие чего механическая прочность поверхностного слоя, образованного молекулами пенообразователя, ослабляется. Кроме того, вязкость пенообразующего вещества снижается и соответственно увеличивается скорость истечения жидкости из пены, а также изменяются условия гидротации полярных групп пенообразователя. При повышении температуры устойчивость гидратных слоев снижается, что вызывает уменьшение устойчивости пены. Зависимость устойчивости пены от концентрации ПАВ и температуры представлена на рис. 3.4.

Устойчивость пен из растворов анионных ПАВ в кислой среде заметно увеличивается, а в щелочной – снижается. Для соединений с короткой углеводородной цепью характерно снижение стабильности пен в кислой среде и некоторое увеличение – в щелочной.

Это обусловлено, по-видимому, влиянием ионов водорода и гидроксидов на взаимодействие гидрофильных и гидрофобных частей молекул, сдвигающим равновесие между адсорбцией ПАВ и мицеллообразованием в ту или иную сторону.

Стабильность пен достигается введением в раствор веществ-стабилизаторов: карбоксиметилцеллюлозы, полиакриламида, поливинилового спирта и др. Эти вещества, увеличивая вязкость раствора и пленок, способствуют замедлению процесса истечения жидкости из пен.

Определенное влияние на стабильность пен оказывает природа газовой фазы. Время разрушения столба пены может различаться в 10 и более раз, если для процесса устойчивую пленку, а аргон наиболее устойчивую, данный экспериментальный факт можно объяснить различием относительной плотности этих газов и коэффициента диффузии D молекул в жидких пленках. Кроме того устойчивость пен зависит от растворимости газа в жидкости L .

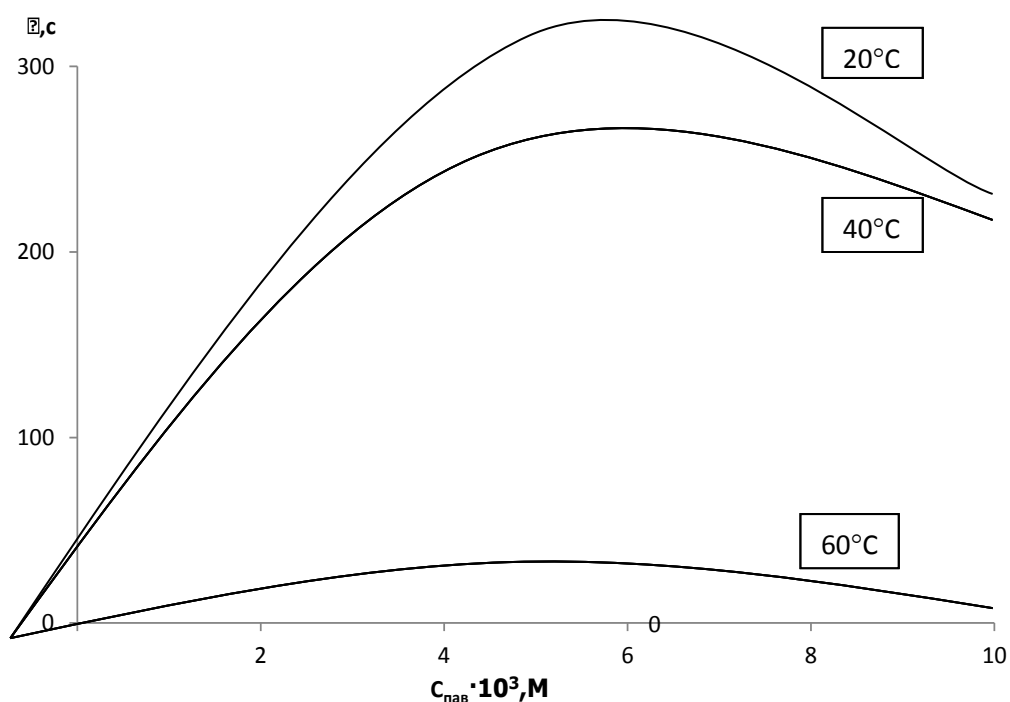


Рис. 3.4. Зависимость устойчивости пены из растворов додецилбензосульфоната натрия от концентрации и температуры

Так, устойчивость пен (выраженная через изменение среднего диаметра пузырьков), заполненных H_2 , O_2 , N_2 и воздухом, обратно пропорциональна произведению DL .

Также экспериментально показано влияние влажности воздуха на стабильность пен. Методика предусматривала обдувание поверхности пены воздухом различной влажности. При обдувании воздухом очень высокой влажности пена практически не разрушалась, тогда как подсушенный воздух вызывал разрушение половины столба пены уже через 10 минут. Данные о влиянии испарения на устойчивость пен необходимы для предсказания их поведения в реальных условиях использования.

Плотность пены зависит от соотношения жидкой и газовой фаз и может колебаться в пределах от $0,5\rho_{ж}$ ($\rho_{ж}$ – плотность жидкой фазы) до значений, близких к нулю.

Дисперсность пен можно оценить средним диаметром пузырьков, удельной поверхностью раздела раствор – воздух или распределением пузырьков по размерам. Обычно размеры пузырьков образующейся пены имеют широкий диапазон – от сотых долей миллиметра до нескольких сантиметров. Поэтому применять средний диаметр пузырьков для оценки дисперсности пен, особенно с ячейками многогранной формы, не вполне правомерно, хотя и допустимо.

На дисперсность пен существенное влияние оказывают физико-химические свойства раствора (поверхностное натяжение, вязкость, концентрация ПАВ и т. д.), способ смешения фаз, конструкция генератора пены или технологического аппарата, а также режимы ведения технологического процесса, в ходе которого образуется пена.

Диаметр пузырьков пены в незначительной степени увеличивается с уменьшением концентрации ПАВ. Это связано, главным образом, с изменением поверхностного натяжения раствора.

Более существенно влияние конструкции аппарата и режима ведения технологического процесса, сопровождающегося пенообразованием. Степень развитости поверхности контакта жидкой и газовой фаз особенно важна в аппаратах, предназначенных для проведения различных химических процессов в пенном слое. Одна из особенностей этих аппаратов состоит в том, что в слое турбулентной пены происходит многократное обновление поверхности контакта фаз, и продолжительность существования пузырька пены исчисляется сотыми долями секунды. Поэтому при расчете истинной поверхности раздела фаз (или среднего диаметра пузырька) необходимо учитывать динамическое состояние пены с помощью коэффициента, характеризующего кратность обновления поверхности.

При постоянной интенсивности перемешивания фаз, когда кратность пены изменялась вследствие незначительных изменений расхода воздуха, были получены данные, характеризующие увеличение среднего диаметра пузырьков при возрастании кратности пены.

Кроме того имеется определенная связь между размерами пузырьков и стабильностью пены: для данного пенообразователя и условий получения пены существует некоторый интервал размеров пузырьков, обладающих наибольшей стабильностью.

В отличие от жидкостей пены имеют особенности, которые позволяют рассматривать их как структурированные системы, обладающие свойствами твердых тел. Внешне это проявляется в способности пены сохранять определенное время первоначальную форму.

Структурно-механические свойства пен теоретически были исследованы Б.В. Дерягиным. Его исследования показали, что пена должна вести себя как упругое тело, несмотря на отсутствие упругости составляющих фаз. Дальнейшее проведение экспериментов подтвердило это положение и показало, что с увеличением концентрации ПАВ прочность поверхностного слоя и его упругость возрастают.

Исследования напряжения сдвига пен, выполненные методом закручивания цилиндра, свидетельствовали о том, что эта величина зависит от концентрации ПАВ в растворе подобно зависимости от нее пенообразующей способности (или кратности пены). Реологические свойства пен можно регулировать введением добавок.

Вязкость пен в процессе их старения вначале увеличивается, а затем в зависимости от типа ПАВ может оставаться постоянной или уменьшаться. Вязкость пены снижается при добавлении к пенообразующему раствору хлорида натрия. Аналогично влияет и повышение температуры.

Высокой вязкостью обладают пены, имеющие меньшую скорость истечения жидкости и высокую вязкость адсорбционных слоев. Эти свойства присущи растворам веществ, содержащим полярные органические группы (например, насыщенным жирным спиртам и кислотам), которые сильно адсорбируются на поверхности раздела фаз жидкость-газ.

Существует определенная связь между дисперсным составом пен и их реологическими свойствами. Экспериментально установлено увеличение вязкости и модуля упругости высокократных пен с уменьшением диаметра пузырьков.

3.3. Облагораживание макулатурной массы (ММ) методом флотации: применяемое оборудование, химикаты и механизм действия

При применении макулатуры как источника сырья необходимо учитывать ее загрязненность и наличие печати. Наряду с механической очисткой от грубых инородных тел, удалением клеящих остатков, решающую роль играет процесс облагораживания, где происходит, возможно, более полное удаление печатной краски.

Известно три основных способа облагораживания макулатурной массы (ММ): промывка, экстракция и флотация. Различие их состоит в разных химикатах и оборудовании, применяемых при этих процессах. Метод промывки применим только для частиц меньше 20 мкм и требует больших расходов свежей воды. Более интересным и перспективным является метод флотации, позволяющий удалять частицы от 2 до 100 и более мкм.

Флотация – одно из важнейших приложений ортокинетической гетерокоагуляции. Скорость этого процесса в значительной степени определяется гидродинамическим взаимодействием частицы и пузырька, возникающим при их сближении. В случае флотации малых частиц это взаимодействие следует разделять на дальнее (ДГВ) и ближнее (БГВ) гидродинамическое взаимодействие. Первое из них обусловлено

возмущением, которое вносит пузырек в набегающий на него однородный поток жидкости, а второе – возмущением, обусловленным существованием в поле пузырька частицы, которая обычно намного меньше пузырька.

ДГВ в значительной степени определяется динамикой тонкой смачивающей пленки, формирующейся между частицей и пузырьком при их сближении; БГВ всецело зависит от гидродинамического поля пузырька, а следовательно, от режима всплывания и состояния его поверхности.

Флотация осуществляется во флотаторах, назначением которых является введение и диспергирование воздуха в суспензии, перемешивание суспензии с воздухом и поддержанием волокна и частиц краски во взвешенном состоянии, а затем разделение суспензии и пены, содержащей печатную краску, ее удаление и транспортировка. Первый флотатор появился в США в 1952 г., и лишь спустя 10 лет в Европе (Греция). Эти установки представляли собой открытые прямоугольные баки с механическим смешиванием воздуха и ММ с последующим удалением пены и частиц.

Принципиальные изменения в системах флотации впервые появились в 90-х годах прошлого века, когда фирма «Альстрем Камюр» создала в 1991 г. циклон распыления воздуха, позже в 1995 г. реконструированный фирмой «Квернер» и выпущенный ею в виде флотационной колонки – осветлителя. Многочисленные изменения в системах флотации также были сделаны фирмами «Белойт», «Камюр» и «Ламорт».

Однако, несмотря на произведенные принципиальные изменения, улучшения в работе флотационных систем не всегда очевидны. В нескольких случаях лопастные ячейки флотатора фирмы «Фойт» (конструкция 50-х годов), установленные рядом с ячейками новых конструкций дают лучшие результаты по степени удаления краски и повышению белизны при работе на одном и том же макулатурном сырье.

Современные флотаторы различаются по многим технологическим параметрам, включая габариты, форму, способ и глубину подачи воздуха и рядом других. При этом важнейшим является метод расчета флотационной ячейки и применяемые для создания пены химикаты.

Конструкции и принцип действия новых флотационных установок подробно описаны в ряде работ. Созданы также флотаторы для удаления ксерографической и лазерной печати, краски для которых характеризуются высокой прочностью их частиц, остающихся в массе в виде посторонних включений, похожих на перец.

Выше указано на важность правильного выбора ПАВ в процессе облагораживания ММ методом флотации.

В первых европейских флотационно-облагораживающих установках применяли пастообразные мыла. Они были одновременно моюще-активными компонентами и собирателями частиц краски. Трудность использования этих продуктов была поводом их замены на жирные кислоты. В гидроразбивателе они образуют с гидроксидом натрия растворы натриевых солей.

В настоящее время в облагораживающих установках применяют жидкие и твердые жирные кислоты, а также готовые натриевые мыла из технических жиров в виде порошка или гранул.

Количество добавляемых веществ 1-3 %. Для лучшего удаления краски желательно жесткость воды от 9° Н. При флотации избыточная часть мыла удаляется из раствора.

Жирные кислоты так же, как соли жирных кислот, взаимодействуя со смоляной частью ММ, могут привести к ее осаждению. Для предотвращения этой опасности, предлагается также модифицированные жирные кислоты.

Для обеспечения диспергирования печатной краски многие рецептуры для облагораживания ММ в качестве эмульгатора содержат 0,05-0,2 % моюще-активные ПАВ. Оправдал себя жироалкогольполиглюколаты, использование которого повышает белизну ММ на 1-2 пункта и снижает колебание свойств бумаги. Однако надо отметить, что увеличение содержания эмульгатора выше 0,2 % приводит к чрезмерному диспергированию печатной краски, что ухудшает условия флотации.

До настоящего времени нет единого взгляда на механизм удаления печатной краски при флотации ММ. В ряде работ предложен механизм отделения частиц типографской краски от волокна, основанный на реакции омыления связующих веществ краски, состоящих из различных смоляных кислот, гидроксидом натрия, диссоциации полученных солей на ионы и образования мицелл-флокул, способных взаимодействовать с пузырьками воздуха. Механизм отделения частиц типографской краски от волокна представлен на рис. 3.5.

Ионы Na^+ , образовавшиеся в результате диссоциации омыленных связующих веществ типографской краски, ввиду своей высокой подвижности и небольших размеров, проникают в межфибрилярное пространство и капилляры волокна, снижая общую щелочность суспензии.

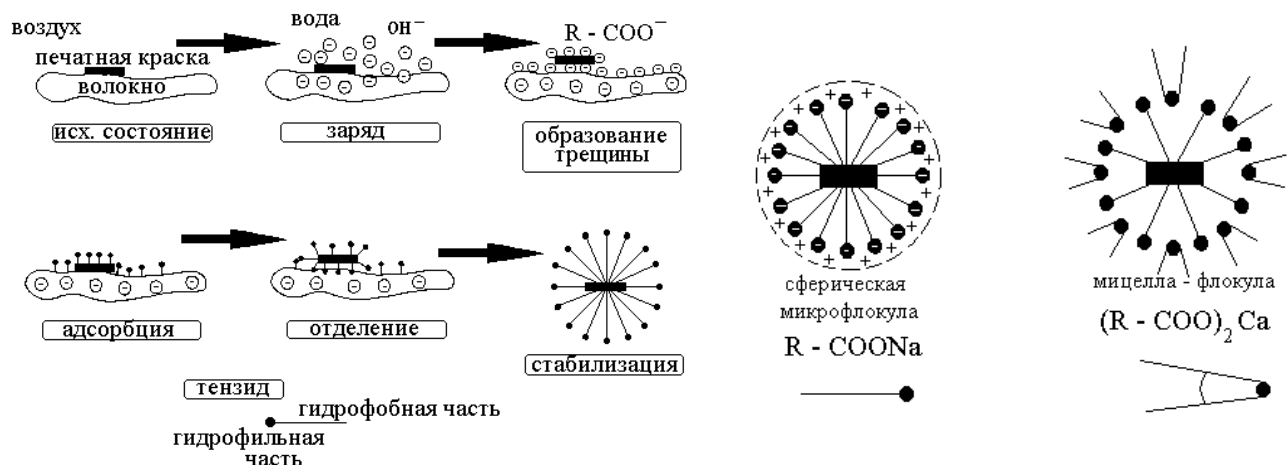
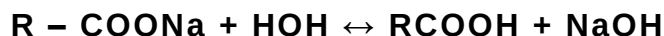


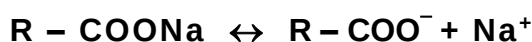
Рис. 3.5. Механизм отделения типографской краски от волокна

Омыленные вещества связующего краски подвергаются гидролизу:



При этом образуется мелкодисперсная смола, которая, также как и волокна, имеет отрицательный заряд. Ионы Na⁺, проникая в пространство между волокном и краской, омыляют смоляные вещества краски также и со стороны, соприкасающейся с волокном.

Образовавшиеся на поверхности волокна и частиц типографской краски отрицательные заряды создают условия для их разделения. Прореагировавшая часть связующих краски (мыла) выполняют роль эмульгатора или стабилизатора частиц краски. Их эмульгирующее действие облегчается тем, что на поверхности частичек печатной краски адсорбируются отрицательные ионы мыла **R - COO⁻**, полученного в результате его диссоциации в воде:



Причем диссоциированные ионы адсорбируются на частицах краски таким образом, что к поверхности частиц направлена длинная смоляная часть молекулы

R - COO⁻ с отрицательным знаком заряда, а ионы Na⁺ с положительным знаком заряда ориентированы в сторону воды. Однако величины зарядов волокна и частичек краски невелики и не обеспечивают устойчивого разделения их и стабилизации частичек краски в суспензии.

Для более эффективного и устойчивого отделения частичек печатной краски от волокна в суспензию вводят поверхностно-активные вещества ионогенного типа (мыла).

Молекулы ПАВ, в силу большей гидрофобности поверхности типографской краски, ориентируются своими гидрофобными (углеводородными) «хвостами» к их

поверхности, модифицируя их, гидрофобизируя их поверхность, в силу высокой полярности «головы» увеличивают их отрицательный заряд. При достижении критической концентрации мицеллообразования поверхностно-активные вещества образуют мицеллы. Углеводородные радикалы с прикрепленными к ним частичками краски, слипаясь за счет Ван-дер-Ваальсовых сил, образуют внутреннюю часть мицелл (ядро), а полярные группы обращаются в водную фазу. Таким образом, полученная мицелла – это как бы микрокапелька (микрофлокула) углеводорода с частичкой типографской краски, заключенная в оболочку из гидротированных полярных групп, химическими силами связанных с углеводородными цепями ядра. Частичка типографской краски с модифицированной поверхностью является устойчивым образованием. На этом заканчивается процесс отделения частицы типографской краски от волокна.

В литературе нам не удалось обнаружить сведений об облагораживании ММ с помощью ПАВ непосредственно в гидроразбивателе при роспуске макулатуры. Указывается только на возможность удаления некоторых загрязнений.

Компания «Andritz» (Грац, Австрия) разработала и выпустила на рынок серию компактных диспергаторов (ДС) «CompaDis» включающих горизонтальный шнековый питатель и ДС с конической и плоской размалывающей гарнитурой.

Производительность ДС 50 – 1200 т/сут, концентрация ММ 25 – 30 %, температура 70 – 80° С, удельный расход энергии 40 – 120 кВт·ч/т, мощность электродвигателя привода ДС 315 – 4400 кВт.

Обработка ДС обеспечивает эффективное удаление из ММ битума, липких частиц и других загрязнений в напорных сортировках со щелевыми ситами, имеющими шлицы 0,15 мм.

Компактная конструкция ДС дает возможность уменьшить производственную площадь цеха подготовки ММ и сократить эксплуатационные расходы.

3.4. Пенный способ формования бумаги

Известно, что пенообразование на сеточном столе БДМ играет отрицательную роль, так как снижается скорость обезвоживания бумажной массы и, следовательно, производительность машины, а также получается бумага с неравномерной структурой, что ведет к ухудшению, прежде всего, ее прочностных свойств.

Вместе с тем в начале 80-х годов прошлого века отечественные ученые предложили «пенный» способ формования бумаги. Суть его заключалась в создании в регистровой

части сеточного стола слоя пены, содержащее минимальное количество воды с помощью пеногенератора, установленного вместо напорного ящика. Пена в пеногенераторе создавалась с помощью небольших добавок ПАВ в бумажную массу.

В результате опытных работ показано, что, во-первых, получаемая таким способом бумага имеет исключительно равномерную структуру при использовании не только растительных волокон, но и искусственных, синтетических и минеральных с длиной до 10 мм. Ранее бумагу из длинных волокон получали только при использовании напускных устройств наклонного типа (НО – ВО формер) при концентрации массы 0,01 – 0,02 %.

Таким образом «пенный» способ имеет следующие преимущества, перед традиционным мокрым способом формования бумажного полотна:

- возможность отлива бумаги при концентрации на три порядка выше, чем при использовании наклонного сеточного стола и, следовательно, таким же уменьшением расхода воды;
- длина синтетических и минеральных волокон может достигать 30 – 40 мм без ухудшения структуры бумагоподобных материалов;
- минимальная масса 1м² бумаги может быть всего 5 – 7 г, максимальная достигать сотен граммов;
- возможность подачи синтетических и минеральных волокон непосредственно в пеногенератор, что исключает необходимость предварительной, весьма дорогостоящей массоподготовки к отливу этих волокон;
- возможность установки пеногенератора на любой плоскосеточной машине с использованием на ней дорогих и наукоемких материалов из синтетических и минеральных волокон.

Последнее особенно актуально для большинства небольших бумажных фабрик России, которые из-за недостатка средств для развития изготавливают на устаревших плоскосеточных БДМ дешевые и низкорентабельные виды продукции, в основном тароупаковочные виды бумаги и картона.

К сожалению, прекращение финансирования науки в 90-х годах прошлого века не позволило создать промышленные пеногенераторы и освоить пенный способ на отечественных БФ. Поэтому впервые он появился в Великобритании под названием «RadFoum». В настоящее время в России существует только одно предприятие,

выпускающее кровельные материалы из стекловолокна на финском оборудовании по «пенному» способу формования.

4. Химикаты для придания бумаге специальных свойств: влагопрочности и огнестойкости

4.1. Влагопрочность: определение, виды влагопрочной бумаги и картона, вещества для придания им влагопрочности

Принято разделять влагопрочность бумаги и картона на постоянную (V_p) и временную (V_v).

Под постоянной влагопрочностью понимают сохранение части первоначальной прочности бумаги после ее намокания в воде в течение 24 часов.

Под временной то же, но после намокания в воде в течение 10 минут.

Влагопрочность бумаги (V) является относительной величиной, выражается в % и определяется по формуле:

$$V = (P_c - P_v) / P_c \times 100,$$

где P_c – прочность бумаги в сухом состоянии, Н;

P_v – прочность бумаги после намокания в воде, Н.

Показатель влагопрочности бумаги следует отличать от первоначальной прочности мокрого бумажного полотна, сформованного на сетке БДМ, которая является не относительной, а абсолютной величиной, выражаемой H (г).

Часто этот показатель не вполне корректно называют естественной или начальной влагопрочностью, так как здесь речь идет о влажной бумаге на сетке, а не подвергнутой намоканию после сушки.

Временной влагопрочностью в той или иной степени обладают все виды бумаги и картона. Для ее усиления, прежде всего в санитарно-гигиенических видах бумаги («тисью» по зарубежной классификации) применяют глицериновые соли многоатомных спиртов.

Для таких видов бумаги, например, туалетной, салфеточной, которые кратковременно соприкасаются с влажными поверхностями не требуется постоянная влагопрочность, поскольку после использования они должны легко распадаться на волокна при утилизации в воде.

Постоянная влагопрочность необходима для тех видов бумаги, которые длительное время соприкасаются с водой и не должны при этом разрушаться. К ним относятся многие

тароупаковочные виды бумаг и картона, например, мешочная, а также картографическая, документная, фотоподложка и другие виды.

Усиление постоянной влагонепроницаемости бумаги достигается введением в массу различных синтетических смол, прежде всего мочевино- и меламиноформальдегидных. Указанные смолы применяли практически весь прошлый век для придания бумаге постоянной влагонепроницаемости. Для получения 40-45%-й влагонепроницаемости достаточно ввести в бумажную массу 2-3% смолы от массы волокон. Однако по ряду отрицательных свойств и технологий их применения они в настоящее время для этих целей не используются.

К основным причинам относятся:

- выделение в процессе изготовления и особенно в условиях эксплуатации бумаги очень вредных веществ (формальдегида и др), которые могут вызвать даже онкологические заболевания;
- поскольку эти смолы нерастворимы в воде, их сложно подготавливать к использованию. Например, меламино-формальдегидную смолу необходимо растворять в соляной кислоте.

Значительно реже для получения постоянной влагонепроницаемости применяли глиоксаль, диальдегидкрахмал, изопреновый латекс.

Выше указано, что бумага, содержащая 5-10 % соединений алюминия (в пересчете на оксид алюминия), после кратковременной термообработки в течение 105 минут при температуре 150-200°C приобретает высокую влагонепроницаемость с одновременным повышением прочности в сухом состоянии. Эти обстоятельства можно использовать для изготовления мешочной бумаги, которая в большинстве случаев используется для производства мешков под затаривания цементом.

Практика показывает, что обычно для экономии времени на заводах цемент засыпают с нарушением технологии не охлажденным, а имеющим температуру 100-200°C. Мешки при этом из-за термодеструкции волокон теряют свою прочность. Напротив, бумага с добавлением соединений алюминия становится в этих условиях не только более прочной, но еще и влагонепроницаемой.

В конце прошлого века и до настоящего времени основной смолой для придания бумаге и картону высокой влагонепроницаемости является водорастворимая полиамидо-полиамино-этилхлоргидринная смола (ППЭ). В бывшем СССР она имела торговую марку «Водамин» и такие смолы покупаются в основном на западе под различными торговыми названиями. Особую известность имеет ППЭ под маркой «Кюмене».

Помимо водорастворимости эти смолы одновременно с влагопрочностью придают бумаге много других ценных свойств: повышение удержания минеральных наполнителей и мелких волокон, стабильность размеров, повышение показателей механической прочности, и особенно выщипыванию волокон с поверхности бумаги (при введении в массу из неразмолотой и несклеенной целлюлозы 1% ППЭ этот показатель увеличивается в 2 раза), устойчивость к старению бумаги, изготовленной в нейтральной среде с добавкой карбоната кальция и проклейкой димерами алкилкетена (ДАК), хорошую восприимчивость печатной краске (при оптимальной добавке в данном случае 0,35-0,50% ППЭ) и некоторых других.

Фирма «Геркулес» (в настоящее время поглощенная «БАСФ») выпускает несколько видов «Кюмене»: полиамид-эпихлоргидринные (ПЭ), полиамин-эпихлоргидринные, полиамид-эпихлоргидрин-эпоксидные и постоянно совершенствует их производство с улучшением их качества. Эволюция влагопрочных смол компании «Геркулес» показана на рис. 4.1 и 4.2.

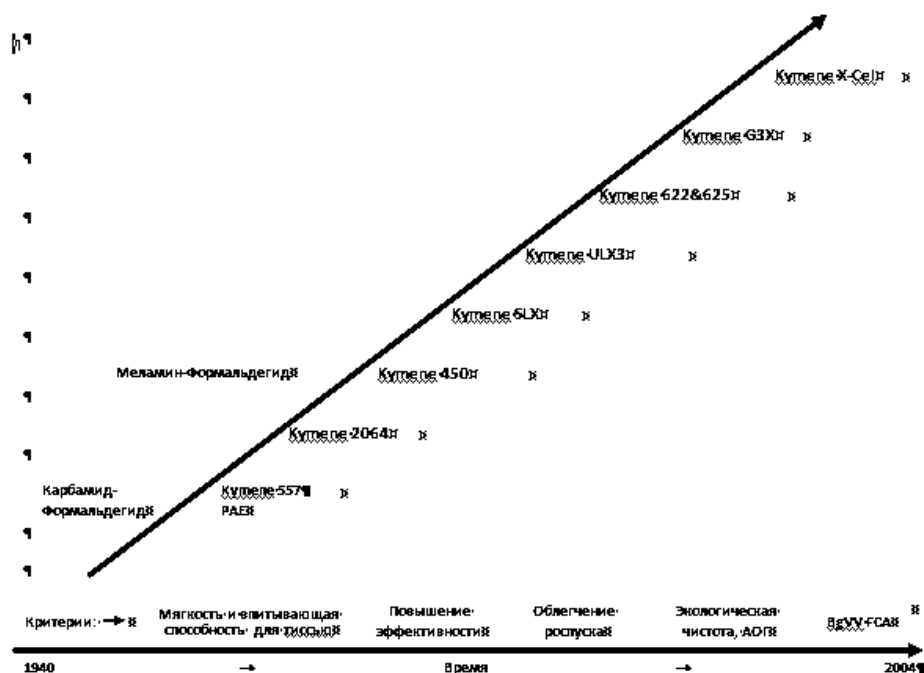


Рис. 4.1. Развитие влагопрочности смол компании «Геркулес»

Полный спектр влагопрочных смол второго и третьего поколения, отвечающих всем современным требованиям производителей влагопрочных бумаг и потребностям рынка, включает в себя продукты, обладающие следующими преимуществами:

- высокое содержание активного компонента;

- низкое содержание АОГ;
- низкое содержание остаточного эпихлоргидрина;
- соответствие требованиям BgVV для материалов, контактирующих с пищевыми продуктами;
- высокая эффективность;
- низкий уровень затрат при применении.

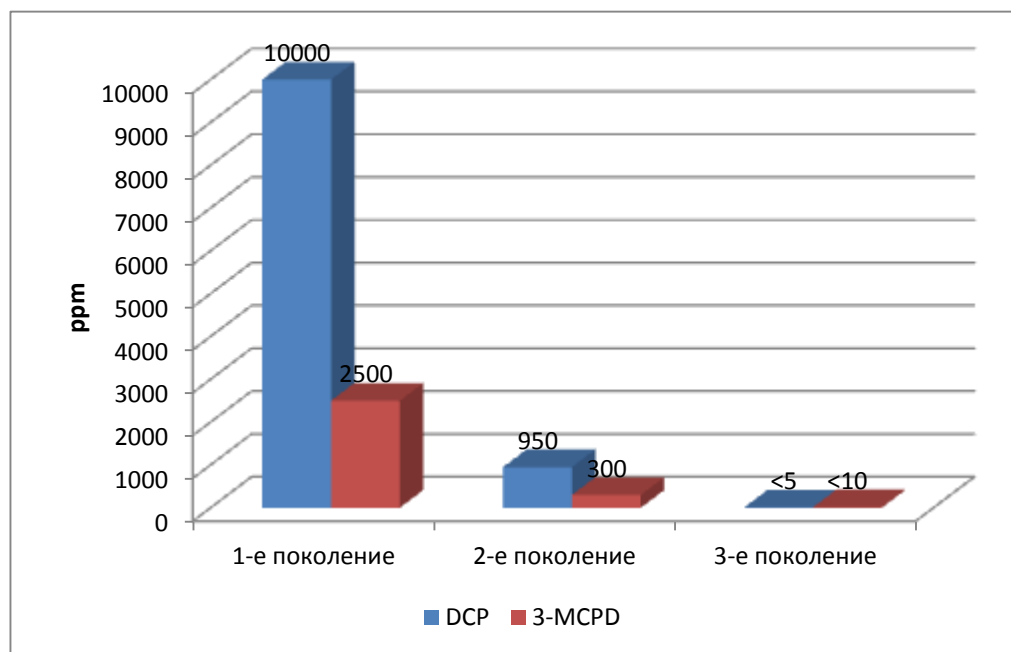


Рис. 4.2. Различные поколения смол «Кюмене»

Смола «Кюмене» может применяться в широком диапазоне pH от 4 до 9, но особенно эффективно при pH 7-9.

Механизм придания влагопрочности бумаге с помощью ППЭ изучен недостаточно. Предполагают, что он включает 2 типа реакций, в которые вступает смола:

- поперечное взаимодействие частиц смолы между собой, создающее «эффект защиты» за счет косвенной ковалентной связи образующей как бы сетку на «воздушном шаре», ограничивающую набухание волокон в воде;
- усиление влагопрочности за счет непосредственной связи смолы с карбоксильными группами целлюлозы, ограничивающими набухание волокон подобно вулканизированной резине, которая не дает «воздушному шару» увеличиваться в объеме.

В последнее время в стране из импортных химикатов организовано производство ППЭ под торговой маркой «Ультрарез».

Препарат для проклейки бумаги и картона «Ультрарез» или влагопрочная смола ППЭ является водным раствором полиаминполиамид-эпихлоргидриновой смолы (ППЭ) и выпускается по ТУ 2453-003-70048729-2007 «Препарат для проклейки бумаги и картона «Ультрарез». Он имеет санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.01.03.245. П.045503.06.08 от 09.06.2008 г. и разрешен в качестве проклеивающего агента в производстве бумаги и картона, используемых в контакте с пищевыми продуктами.

Смола «Ультрарез» применяется в целлюлозно-бумажной промышленности для придания бумаге и картону прочности во влажном состоянии.

ООО «СКИФ Специал Кемикалз» выпускает три разновидности влагопрочной смолы: «Ультрарез 150», «Ультрарез 200», «Ультрарез 250». Прежде всего, смолы отличаются содержанием сухих веществ. Для указанных марок смол содержание сухих веществ составляет 15, 20 и 25 % соответственно. Технические характеристики указаны в табл. 4.1.

Согласно мнению специалистов указанной фирмы механизм возникновения влагопрочности в бумаге с добавкой отечественной ППЭ заключается в следующем. Смолы «Ультрарез» относятся к категории полиаминполиамид-эпихлоргидриновых смол.

Таблица 4.1

Свойства смолы «Ультрарез»

Наименование показателя	Норма для марки «Ультрарез 250»	Норма для марки «Ультрарез 200»	Норма для марки «Ультрарез 150»
Внешний вид	Прозрачная жидкость от желтого до светло-коричневого цвета		
Массовая доля сухих веществ, %	24,0±0,5	20,0±1,0	15,0±1,0
рН среды	4,0±1,5 согласно мнению специалистов	4,0±1,5	4,0±1,5
Плотность, кг/дм ³	1,070±0,015	1,060±0,015	1,045±0,015
Динамическая вязкость (по Брукфильду), сП	110,0±30,0	70,0±30,0	50,0±30,0

По международной классификации это смолы типа PPE. Это, так называемые, термореактивные смолы. То есть смолы, вступающие в химическую реакцию при нагревании. Активным началом смол является эпоксидное кольцо, которое раскрывается при контакте с волокном и нагревании, в частности в сушильной части БДМ. Полимерная цепочка смолы ППЭ при раскрытии эпоксидной группы химически пришивается к гидроксильным группам разных волокон и волокна оказываются

связанными друг с другом водостойкой химической связью через полимерную цепочку смолы. Этот процесс начинается в сушильной части БДМ и продолжается при хранении готовой бумаги. Основные связи в бумаге – водородные, как известно, не являются водостойкими.

В процессе сушки и последующего хранения реакция смолы с волокном продолжается и влагопрочность бумаги нарастает. В зависимости от условий хранения бумаги развитие влагопрочной смолы продолжается от нескольких дней до нескольких недель.

Практический опыт использования влагопрочной смолы на бумажных фабриках России показал, что смолы «Ультрарез» являются наиболее эффективным и наиболее востребованным видом смол данной категории на отечественном рынке.

Смолы «Ультрарез» широко применяются для производства следующих видов бумаги:

- бумага-основа для обоев;
- мешочная и влагопрочная бумага для упаковки пищевых и технических продуктов;
- санитарно-бытовые виды бумаги – для полотенец, салфеток, туалетная;
- бумага-основа для последующей пропитки функциональными растворами;
- мебельная, различные специальные виды бумаги;
- бумага-основа для производства денежных знаков;
- картон для плоских слоев и бумага для гофрирования, когда требуется придать транспортной таре стойкость к атмосферным воздействиям и к циклам замораживания-оттаивания.

Из трех марок смол наиболее удобными с практической точки зрения показали себя смолы «Ультрарез 200» и «Ультрарез 150». Прежде всего, это связано со сроками хранения и условиями транспортировки и хранения. Смола «Ультрарез 250» имеет наибольшую концентрацию активных веществ, поэтому на практике сроки ее хранения будут несколько более ограниченными. В особенности это проявляется при высокой температуре хранения (более 25-30°C). Смолы «Ультрарез 200» и «Ультрарез 150» менее подвержены старению, поэтому на практике их можно хранить дольше. Смолы «Ультрарез» не допускается перевозить и хранить при пониженной температуре (0°C и ниже).

При добавлении в бумагу или картон всего 3-4 кг/т смолы типа «Ультрарез» влагопрочность бумаги быстро возрастает до уровня 10-14 % от прочности сухой бумаги

независимо от того, проклеена ли бумага гидрофобным клеем или нет. Дальнейший рост влагопрочности идет более медленно. Для достижения влагопрочности на уровне 20 % приходится добавлять 10-15 кг/т смолы. В некоторые виды бумаги добавляют до 50 кг/т смолы. При этом получают особенно высокую прочность бумаги в сухом и влажном состоянии.

Особенности применения и созревания смолы «Ультрарез» в бумаге

Опыт работы со смолами «Ультрарез» показал, что технология применения влагопрочной смолы для различных видов бумаги может существенно отличаться.

Это связано с ее молекулярной структурой. Длина полимерной цепочки и молекулярная масса смолы сравнительно небольшие. Поэтому в бумажной массе отмечается явления внутренней адсорбции, когда растворенные молекулы смолы проникают через поры во внутренние полости волокна. Другой момент – катионный заряд молекул достаточно высокий и может вызвать существенное изменение коллоидного заряда бумажной массы и ее катионной потребности. При очень больших расходах может происходить перезарядка системы с анионной на катионную. При этом может отмечаться снижение удержания на сеточном столе, ухудшение обезвоживания при отливе, прессовании.

Указанные сложные явления наблюдаются, как правило, в экстремальных случаях. Однако, для достижения максимальной эффективности смолы «Ультрарез» необходимо учитывать все эти факторы. В частности, для повышения эффективности смолы в некоторых случаях целесообразно подавать коагулянты и анионные удерживающие средства.

Влагопрочная смола «Ультрарез» работает в широкой области pH от 5,5 до 9,0, но наиболее эффективно в нейтральной и слабощелочной среде при pH 7,0 - 8,5, так как реакция образования химической связи смолы с волокном происходит именно в нейтральной и щелочной среде.

Как уже было отмечено до полного эффекта влагопрочности в бумаге и картоне на накате БДМ еще не достигается. Скорость химической реакции с гидроксильными группами целлюлозы у смолы ППЭ не очень высокая, и в зависимости от температуры хранения бумаги может составлять от нескольких суток до нескольких недель. Для примера можно сказать, что эта реакция значительно медленнее, чем скорость развития проклейки клеем АКП. Для того, чтобы прогнозировать ожидаемый уровень влагопрочности бумаги после полного созревания смолы ППЭ проводят искусственное

дозревание смолы в бумаге. Обычно это выдержка в сушильном шкафу в течение 10 минут при 110-115°C. После такой термообработки реакция взаимодействия смолы с компонентами бумаги полностью заканчивается и влагопрочность картона и бумаги в дальнейшем существенно не меняется.

Отечественная ППЭ пока существенно уступает смолам импортным, смолам «Кюмене» последних поколений, так как придаваемая ей влагопрочность не превышает 20-30 %, при 50 % при добавке «Кюмене».

Весьма важное значение имеют химикаты для роспуска сухого брака из влагопрочных бумаги и картона. Ранее для этих целей рекомендовали применение глинозема и хлорсодержащих препаратов при подогреве бумажной массы.

В настоящее время бумаги с добавкой ППЭ предлагают использовать препарат под торговой маркой «Kубreak» фирмы «Геркулес» (теперь «БАСФ»).

Kубreak окисляет аминокруппы влагопрочных смол, ослабляя связи между волокнами. NaOH, применяемый вместе с Kубreak, отделяет и вымывает из волокон окисленные фрагменты молекул смолы.

Согласно рекламным данным фирмы технология роспуска с помощью «Kубreak 500» является новейшей разработкой компании «Геркулес» в области высокоэффективных химикатов для роспуска влагопрочных бумаг.

Данная технология при использовании моноперсульфата предоставляет потребителям следующие преимущества:

- продукт не содержит хлора, с низкой степенью опасности при применении,; побочные продукты не наносят урона окружающей среде;
- короткое время действия;
- великолепная стабильность при хранении продукта;
- химикат поставляется в виде белой пудры или гранул в бумажных пакетах различного объема.

4.2. Химикаты для придания бумаге и картону огнестойкости

Ранее предполагалось, что при загорании бумаги пламя движется вдоль поверхности благодаря движению воздуха и газов, образующихся при пиролизе перед фронтом пламени, при этом поверхность нагревается до температуры пиролиза. Однако, в настоящее время при изучении методов борьбы с пожарами целлюлозных материалов установлено, что газы, образующиеся при пиролизе, выделяются под пламенем, а не

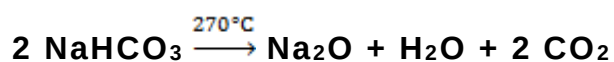
впереди него. Продвижение пламени за пределы зоны пиролиза из-за диффузии газов приводит вследствие теплопроводности в газовой фазе к нагреву прилегающей поверхности до температуры пиролиза. На основании этих представлений была разработана математическая модель процесса горения, которая позволяет предсказать скорость распространения пламени в целлюлозных материалах.

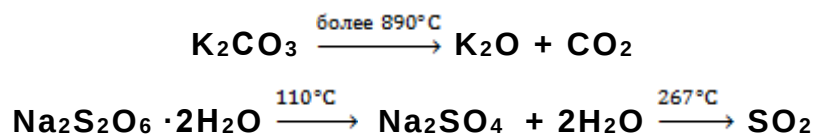
Для придания бумаге огнестойкости чаще всего обрабатывают ее в клеильном прессе полезными растворами аммониевых солей (сульфат аммония, фосфат аммония, диаммонийфосфат и др.), применяемых в различных соотношениях. В некоторых случаях для придания бумаге невоспламеняемости ее пропитывают растворами сульфата аммония и альгината натрия или тетраоксиметиллолфосфонийхлорида. Однако полной несгораемости бумаги добиться нельзя, можно лишь более или менее снизить скорость сгорания. Даже бумагу, состоящую из асбестовых, стеклянных или других негорючих волокон нельзя признать полностью несгораемой, так как подобная бумага обычно содержит известное количество сгораемого органического связующего. Известно, что бумага из неорганических волокон подвержена горению даже в том случае, если она на 98 % состоит из неорганических волокон и только 2 % составляют органические целлюлозные волокна. Вместе с тем добавка к обычной бумаге из растительных волокон асбестовых волокон или даже такого минерального наполнителя, как каолин, заметно снижает скорость сгорания бумаги.

Судя по литературным данным, в Англии разработана технология и осуществлен выпуск огнестойкого искусственного органического вещества в виде волокон под названием «кинол». Из всех искусственных волокон волокна кинол, выдерживающие температуру до 2500°C, являются наиболее огнестойким. Они стойки также к действию большинства органических растворителей, имеют высокие показатели сопротивления разрыву и теплоизоляционным свойствам. Эти волокна могут быть использованы для изготовления бумаги, картона и войлока.

Механизм действия добавок, снижающих скорость сгорания бумаги (антипиренов), различен и зависит от природы используемых добавок. В некоторых случаях под влиянием повышенной температуры добавляемые химикаты разлагаются с выделением воды или газов, не поддерживающих горение (**CO₂**, **SO₂**, **NH₃**). Это происходит, например, при пропитке бумаги с использованием соды (**NaHCO₃**), поташа (**K₂CO₃**) или датионата натрия (**Na₂S₂O₆ · 2H₂O**).

Реакции идут соответственно по следующим схемам:





Действие аммониевых солей основано на их разложении с выделением аммиака. Реакция сопровождается поглощением тепла, вследствие чего окружающий бумагу воздух охлаждается.

В других случаях огнестойкость достигается введением в бумагу веществ, которые под влиянием высокой температуры плавятся и создают на бумаге в месте ее загорания стекловидный защитный слой, препятствующий распространению огня по поверхности бумаги. К таким веществам относятся бура, жидкое стекло, борная кислота. Последняя (H_2BO_3) в виде стекловидной массы защищает бумагу от горения.

Огнезащитное действие кислой фосфорноаммониевой натриевой соли $\text{Na}(\text{NH}_4) \cdot \text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ основано на ее разложении при высокой температуре с выделением аммиака и образованием метафосфоронатриевой соли NaPO_3 , которая в виде тонкого защитного слоя предохраняет бумагу от горения. Таким образом, в данном случае огнезащитное действие достигается как благодаря выделению газообразного аммиака, так и образованию защитного слоя на волокнах.

А.А. Демченко с сотрудниками приводит сведения о технологическом режиме изготовления огнезащитных древесно-волоконистых плит путем введения в их состав природного нефелина ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), фосфорной кислоты (H_3PO_4) и газообразного аммиака.

А.А. Леонович предложил осуществлять огнезащиту древесно-волоконистых плит обработкой волокон ортофосфорной кислотой, нейтрализованной карбамидом и дициандиамином. Последний, как показали последующие наблюдения, может быть заменен хлоридом аммония. Этот метод был успешно использован и при изготовлении бумаги, служащей для выработки декоративного бумажно-слоистого пластика. Автор показал, что бумага вносит основной вклад в горючесть декоративного бумажно-слоистого пластика. В результате введения в бумагу предложенного огнезащитного состава и последующей пропитки бакелитовым лаком получают трудновоспламеняемый материал. Использование при этом меламиноформальдегидных смол позволяет получить трудногорючий пластик.

Путем использования огнезащитного состава был изготовлен огнезащищенный гофрированный картон. Установлением надлежащей температуры гофрирования можно добиться размягчения огнезащитного состава и пластификации им волокон бумаги,

что способствует проведению процесса гофрирования, после осуществления которого, достигается высокая жесткость готового гофрированного картона.

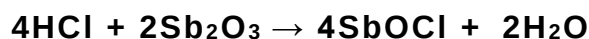
Известен также метод придания волокнистым материалам огнезащиты путем получения привитых сополимеров целлюлозы с поливинилиденхлоридом или с фосфоросодержащими мономерами.

В некоторых случаях эффект огнезащиты при действии антипиренов объясняется дегидратацией целлюлозы под влиянием кислот, образующихся при разложении антипирена при высоких температурах. Дегидратация целлюлозы приводит к углеобразованию; корка угля является огнезащитным предохранительным слоем.

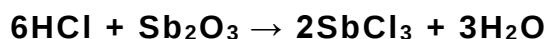
Д.С. Добровольский изучал влияние на огнестойкость бумаги ее пропитки водными растворами буры, борной кислоты, жидкого стекла, хлористого цинка, кислого фосфорнокислого натра и кислого фосфорнокислого аммония. Опыты, проведенные в сравнимых условиях, показали, что наилучшим антипиреном из указанных выше, является раствор кислого фосфорнокислого аммония.

При добавке в бумагу хлорированного парафина, хлоропрена, поливинилхлорида и поливинилиденхлорида скорость горения бумаги замедляется. Это объясняется либо образованием в результате разложения галоидопроизводных таких негорючих соединений, как **HCl** и **HBr**, либо способностью хлора и брома окисляться до высших окислов, что связано с потреблением кислорода, необходимого для процесса горения. Поглощение кислорода на окисление хлора и брома тем самым затрудняет процесс горения.

Для снижения скорости горения бумаги могут быть использованы также окислы некоторых металлов (например, сурьмы **Sb₂O₃**), которые при высокой температуре легко возгораются, вытесняя из зоны горения кислород. В сочетании с галлоиднопроизводными наблюдается еще больший эффект их действия. Реакции идут при этом по следующим схемам:



или



Способы введения в бумагу огнезащитных добавок различны. Выше уже указывалась возможность использования для этой цели клеильного пресса. Однако при таком методе введения огнезащитных добавок бумажное полотно должно обладать достаточно высокими показателями впитывающей способности и влагопрочности. Это относится и к методу введения огнезащитных добавок путем пропитки бумажного

полотна на бумагокрасильной или подобных машинах. Лучше всего пропитываются крепированные виды бумаги, бумага из хлопковых или синтетических волокон, а также нетканые волокнистые материалы.

Концентрация в растворе пропитывающего бумагу вещества и его расход зависят от свойств пропитываемой бумаги, и в первую очередь от ее впитывающей способности.

Введение огнезащитных добавок в массу осуществляется в напорном ящике или в начале сеточного стола бумагоделательной машины. Этот метод применяется при использовании водонерастворимых добавок, так как даже сравнительно небольшая растворимость добавок в воде приводит к значительным потерям химикатов со сточной водой. Считается хорошим, если удержание химикатов достигает 80 %. Метод рекомендуется при выработке огнестойких картона или бумаги повышенной массы 1 м².

Метод нанесения покровного слоя на бумагу, как правило, не обеспечивает ее эффективную защиту от огня и применяется лишь в ограниченных случаях при выработке декоративных и упаковочных видов бумаги и картона. Для достижения более длительного эффекта от действия огнезащитных веществ в Японии после каждой пропитки покрывают бумагу с поверхности ацетилцеллюлозным лаком. Основное назначение этого покрытия – предохранить антипирен от выветривания.

Известно, что в Германии разработана специальная огнестойкая бумага с покровным слоем, обеспечивающим отсутствие потери влаги бумагой в вакууме и сохранение ею при этом эластичности. Бумага испытывалась в жестких условиях и не загоралась даже при температуре 1 100° С в атмосфере с содержанием 60 % кислорода. Бумага была признана пригодной для использования в лунной капсуле космического корабля «Апполон – 12».

В Японии выпускается огнестойкая бумага из силикатных волокон. Бумага устойчива к воздействию температуры до 1 400° С. Тонкие виды этой бумаги (толщиной 0,2-0,4 мм) используются в качестве электроизоляционных и для изготовления фильтров очистки дымовых газов перед их выбросом в атмосферу. Толстые виды огнестойкой бумаги (0,5-2 мм) применяются для термоизоляции в нагревательных устройствах, а более толстые (3-5 мм) – для изготовления деталей атомных реакторов, негорючих строительных деталей, изоляции космических кораблей и т.д. выпуск аналогичных видов бумаги с толщиной 0,5-2 мм освоен в США.

Ведутся работы по прививке фосфатных или галоидированных мономеров к волокнам. Ожидается, что это обеспечит стабильное и длительное действие этих мономеров как замедлителей горения бумаги.

Известны методы придания огнезащиты целлюлозным текстильным материалам. Огнезащитные текстильные материалы приобретают все большее значение при изготовлении обивочных и декоративных материалов, а также для изготовления специальной одежды для рабочих горячих цехов, летчиков, космонавтов и лиц других профессий.

Для получения огнезащитных целлюлозных материалов, как известно, могут быть использованы два метода: пропитка тканей растворами антипиренов или введение антипирена в прядильный раствор (при получении огнезащитных вискозных волокон); присоединение к целлюлозе различных антипиренов методами этерификации, алкилирования или привитой полимеризации. В той же работе отмечается перспективность использования синергической (взаимоусиливающей) смеси двух или нескольких антипиренов, например, фосфор – азотосодержащих соединений.

5. Антивспениватели и деаэраторы, применяемые в бумажном производстве

Бумажная масса обычно содержит 5-10 % как механически удерживаемого, так и растворенного в воде воздуха.

Воздух является основной причиной пенообразования в мокрой части БДМ и также в бассейнах и другом оборудовании для подготовки бумажной массы.

Все химикаты, применяемые в бумажном производстве (клей, наполнители, красители и др.), а также остатки в массе отбеливающих растворов усиливают пенообразование. Особенно вредны остающиеся в плохо промытой сульфитной небеленой целлюлозе сульфонаты. Опыт работы КДМ Братского ЛПК в 70-е годы прошлого века, показал, что лигносульфонатные комплексы создают столь плотную пену, что ее невозможно разрушить даже очень мощными водяными sprays с одновременной подачей до 25 м³/мин раствора глинозема. Пена из бассейнов заполняла всю «0» отметку, а на сетке БДМ ее не удавалось разрушить вплоть до гауч-вала. Это вело к тому, что вместо крафт-лайнера приходилось изготавливать ролевую целлюлозу, что вело к огромным убыткам.

Методы борьбы с пенообразованием на сетке БДМ и КДМ делят на пассивные и активные. К пассивным относятся методы, использующие антивспенивающие

и деаризующие добавки химикатов или глушение пены на сетке водяными или паровыми sprays. Однако кардинальным решением проблемы пенообразования является удаление воздуха из бумажной массы с помощью декуляторов различной конструкции, без которых не обходится ни одна современная БДМ.

До середины XX века среди бумажников очень популярным, доступным и эффективным средством был керосин, который являлся отличным пеногасителем и антиадгезионным средством, предотвращающим выщипывание волокон из бумаги на верхние валы прессов. К сожалению, одна капля керосина дает пленку, не пропускающую воздух на 10 м² воды, что с точки зрения экологии является совершенно неприемлемым.

Лидером в производстве современных пеногасителей и деаэраторов бумажной массы является фирма «БАСФ», предлагающая их на рынке под торговой маркой «Афранил» (Afrasil).

Согласно рекламным данным фирмы добавка «Афранил»:

- сдерживает образование пены;
- улучшает удержание компонентов;
- улучшает обезвоживание на сетках и прессах;
- уменьшает дырчатость и шероховатость поверхности бумаги;
- приводит к значительной экономии энергии, несмотря на подачу массы насосом;
- уменьшает нагрузку рафинера и насосов;
- оказывает положительное воздействие на работоспособность и производительность бумагоделательной машины;
- улучшает эффективность других промышленных химикатов, таких как вспомогательные удерживающие вещества.

Наглядно эти преимущества показаны на рис. 5.1.

Области применения и специальные возможности деаэраторов бумажной массы «Афранил» представлены в табл. 5.1.

Диапазон температуры бумажной массы применения различных марок деаэраторов «Афранил» представлен на рис. 5.2.

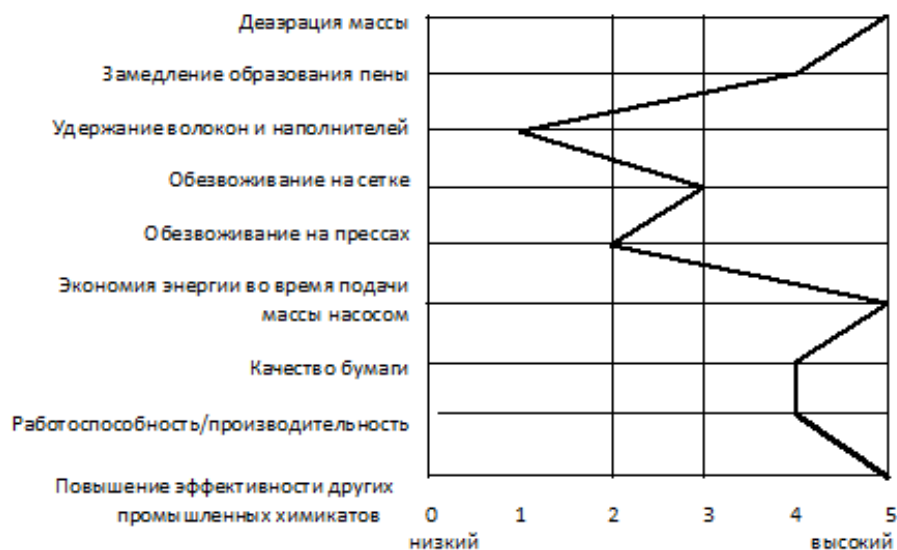


Рис. 5.1. Выгоды потребителя добавки «Афранил»

Таблица 5.1

Области применения и специальные возможности деаэраторов бумажной массы
«Афранил»

Марка	Afrasil MG	Afrasil SLO	AfrasilPR 8177	Afrasil RS
	Водная эмульсия смеси жирных спиртов Для применения в мокрой части	Водная эмульсия смеси жирных спиртов Для применения в мокрой части	Водная эмульсия смеси жирных спиртов Для применения в мокрой части	Водная эмульсия смеси жирных спиртов Для применения в мокрой части
Области применения	Может использоваться для бумаги, произведенной из всех типов композиций Эффективен в диапазоне 30-45°C	Может использоваться для бумаги, произведенной из всех типов композиций Эффективен в диапазоне 40-55°C	Может использоваться для бумаги, произведенной из всех типов композиций Эффективен в диапазоне 50-60°C	Может использоваться для бумаги, произведенной из всех типов композиций Эффективен в диапазоне 40-60°C
Специальные возможности	Очень эффективный деаэратор Не допускает увеличения флотации смоляных частиц Не оказывает вредного воздействия на процесс проклейки	Очень эффективный деаэратор Не допускает увеличения флотации смоляных частиц Не оказывает вредного воздействия на процесс проклейки	Очень эффективный деаэратор Не допускает увеличения флотации смоляных частиц Не оказывает вредного воздействия на процесс проклейки	Не допускает увеличения флотации смоляных частиц Не оказывает вредного воздействия на процесс проклейки

Диапазон применения деаэраторов

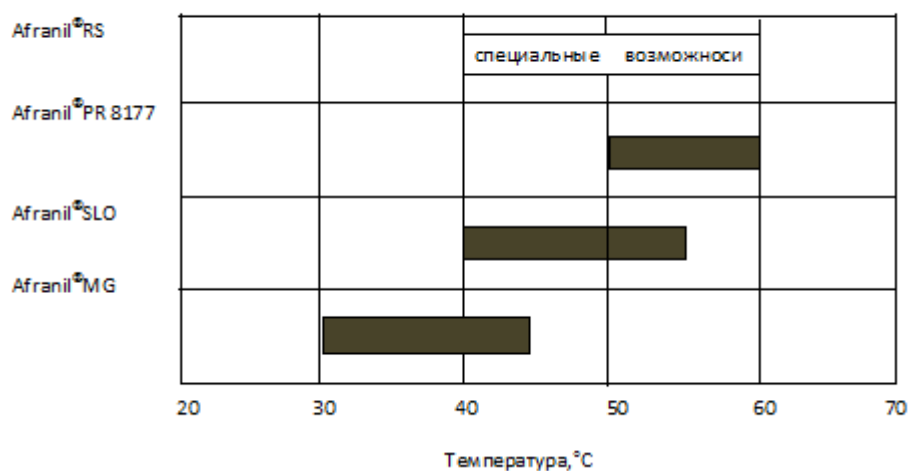


Рис. 5.2. Диапазон температуры бумажной массы применения различных марок деаэраторов «Афранил»

Области применения и возможности пеногасителей «Афранил» представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Области применения и возможности пеногасителей «Афранил»

Марка	Afranil AW	Afranil F Liquid	Afranil T Liquid
	Смесь длинноцепочечных углеводов	Вторичный полиэфир алифатических спиртов Для применения в мокрой части	Смесь полиэфирных жирных кислот Для применения в мокрой части
Области применения	Может использоваться для бумаги, произведенной из всех типов композиций Используется в основном для удержания образования пены на поверхности	Может использоваться для бумаги, произведенной из всех типов композиций Может использоваться в древесной массе и при сульфитной варке целлюлозы	Может использоваться для бумаги, произведенной из всех типов композиций
Специальные возможности	Может дозироваться непосредственно дозирующим насосом	Может дозироваться непосредственно дозирующим насосом Действует также в качестве деаэратора	Может дозироваться непосредственно дозирующим насосом Действует также в качестве деаэратора

Развитие пеногасителей и деаэраторов является давней традицией компании БАСФ. Целевое исследование и оптимизированные аналитические методы привели к постоянному усовершенствованию качества, эффективности и экологической совместимости наших изделий. Главное крупное достижение в развитии было достигнуто с началом использования ультразвука для измерения содержания воздуха в продукте. Применение этого нового подхода сделало возможным впервые контролировать содержание в продукте воздуха, являющееся причиной нежелательного формирования пены, фактически обращаясь к процессу производства бумаги.

Таблица 5.3

Свойства и области применения пеногасителей и деаэраторов «Банмарк»

Марка	Свойства и применение	Характеристика
Bandefoam MV 2005	Для предотвращения вспенивания при промывке небеленой сульфатной целлюлозы на фильтрах, прессах и ДД-промывателе.	Эмульсия на силиконовой основе. Обладает отличным антивспенивающим действием.
Bandefoam MV 2009	Для предотвращения вспенивания при промывке небеленой сульфатной целлюлозы на фильтрах, прессах и ДД-промывателе.	Эмульсия на силиконовой основе нового поколения. Обладает отличным пеногасящим действием.
BUBREAK 4227	Применяется для уменьшения пенообразования на станциях биологической очистки сточных вод	Эмульсия растительных масел и производных от них веществ.
Bandefoam 450	Применяется для борьбы с пеной в ЦБП и системах водоочистки. Выполняет роль деаэратора	Эмульсия на основе натуральных жиров.
Bandefoam 5001, 5002	Высокая эффективность в качестве деаэратора способствует водоотделению и формованию полотна. Эффективен при различных pH и температурах.	Водная дисперсия не ионных эмульгаторов и производных жиров.
Bandefoam DF 6000K	Эффективен при борьбе с пенообразованием в ферментационном оборудовании. Применяется как пеногаситель для дрожжевой бражки.	Смесь сополимеров алкилена с диметилполисилоксанами.

Часть оборотной воды проходит через измерительный модуль, на стенках которого установлены ультразвуковые передатчики. Ультразвуковые волны рассеяны в пространстве между воздухом и водой. Чем выше количество и размеры воздушных пузырей, содержащихся в воде, тем меньше энергии фиксирует приемник. Содержание воздуха может быть рассчитано, исходя из данной потери энергии. Добавление в процесс деаэраторов позволяет непосредственно контролировать уменьшение содержания воздуха

путем дозирования. Это дает дополнительную возможность сократить производственные расходы. Кроме того, деаэрация приводит к такому эффекту как, например, улучшение удержания.

Предлагаемые фирмой «Банмарк» пеногасители и деаэраторы бумажной массы представлены в табл. 5.3.

6. Биоциды в производстве бумаги и картона

Применение биоцидов при производстве бумаги и картона стали широко практиковать несколько лет назад, фактически через несколько лет после начала широкого применения нейтральной проклейки. Это не случайное совпадение. При производстве бумаги в кислой среде в присутствии канифоли и глинозема бактерии развиваются в бумажной массе не так активно, как в нейтральной среде да еще с добавлением катионного крахмала. Кроме того в эти же годы многие фабрики перешли на производство картона и бумаги из макулатуры. Изменился состав макулатуры, который стал включать большую долю гофрокартона. А в гофрокартоне в качестве клея содержится до 25 кг/т натурального крахмала, который при попадании в поток БДМ и КДМ превращает оборотную воду практически в крахмальный кисель при концентрации крахмала до 350 мг/л, что в пересчете означает, что в напорном ящике БДМ на 1т волокна приходится до 50-70 кг/т растворенного крахмала. Добавим к этому повсеместное повышение замкнутости водооборота с целью экономии свежей воды.

В результате этих тенденций в бумажной массе имеется достаточно загрязненное макулатурное сырье, мало обновляемую оборотную воду, избыток легко усваиваемой бактериями питательной среды, комфортную температуру около 40°C и нейтральное значение pH – чем не пиршество для бактерий и прочих микроорганизмов?

Кроме проблемы обрывности и дефектов бумаги, вызываемых слизевыми отложениями на оборудовании, развитие микроорганизмов в бумажной массе вызывает и целый ряд других недостатков – снижается уровень качества картона и бумаги, повышается расход химикатов.

Рассмотрим крахмал, растворенный в бумажной массе. Казалось бы, данный крахмал должен повышать прочность картона. Однако, этого практически не происходит, так как ферменты, выделяемые микроорганизмами, расщепляют крахмал и превращают его в очень слабое связующее. И недостатков от растворенного крахмала возникает гораздо больше, чем его слабые связующие свойства. А именно, вязкость воды и бумажной массы значительно возрастают, ухудшаются обезвоживание, прессование и

сушка картона и бумаги, снижается производительность. Тонкая пленка полуразрушенного крахмала покрывает частично разрушенные волокна и после высушивания между волокнами формируются хрупкая и слабая структура, образованная полуразрушенными углеводами (волокнами и крахмалом).

Простой опыт показывает, что при замене оборотной воды на свежую прочностные свойства картона и бумаги резко возрастают. Прежде всего, потому, что «сироп из разлагающегося крахмала» вымывается свежей водой и волокна образуют между собой более надежные связи без «сомнительных посредников».

Кроме отрицательного влияния на обезвоживание и на прочностные свойства бумаги и картона продукты биодеструкции крахмала и деструкции поверхности самого волокна препятствуют осаждению частиц клея на волокнах и расход клея АКД при этом может возрастать на 20-30 % и более.

Отсюда ясно, насколько важно предотвратить порчу бумажной массы под воздействием бактерий.

6.1. Отечественные и импортные антимикробные препараты и опыт их применения

Российская фирма ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз» выпускает несколько видов биоцидов, наибольшее распространение нашли следующие биоциды:

- «Ультрацид 50МСТ» на основе соединений хлорометилизотиозолонов;
- «Ультрацид 330» на основе дибромонитрилопропионамида (ДБНПА);
- «Ультрацид 500» на основе глутарового альдегида;
- «Ультрацид 12МВТ» на основе метиленбистиоцианата.

До освоения производства отечественных биоцидов («Ультрацид») в течение нескольких лет в Россию поставлялись зарубежные продукты на основе ДБНПА и глутарового альдегида. Опыт их использования в течение нескольких лет показал, что в настоящее время повсеместно наблюдается заметное снижение их эффективности.

В этих условиях сравнительно новый биоцид «Ультрацид 50МСТ» показывает весьма высокую эффективность и в последние 1-2 года получил наибольшее распространение.

Так, на одном из предприятий при замене неэффективного биоцида на «Ультрацид 50МСТ» было отмечено снижение расхода клея АКД до 30 % и повышение показателей механической прочности бумаги для гофрирования на 5-15 %.

Опыт использования биоцидов на предприятиях РФ показал следующее. Известно, что биоциды действуют на микрофлору достаточно мягко, всего лишь подавляя скорость их размножения, но не уничтожая их. Поэтому микрофлора способна привыкать к биоцидам. Чтобы уменьшить такое привыкание, в мировой практике используется простой прием. Вид биоцида целесообразно менять примерно каждые 2-4 недели. Это может быть, например, поочередное (иногда совместное) использование биоцидов «Ультрацид 50МСТ» и «Ультрацид 330».

Также необходимо отметить, что контроль биозагрязненности потока бумажного производства ведут обычно по нескольким параметрам – общепатогенной загрязненности, содержанию грибков и содержанию дрожжей. Для этого существуют приборы экспресс-анализа и тесты типа «Easicult».

При использовании различных биоцидов оказалось, что снизить общепатогенную загрязненность потока сравнительно нетрудно, при этом, однако, видимого снижения слизевых отложений на оборудовании может и не наблюдаться. Снижение общепатогенной загрязненности еще не говорит о победе сил человеческого разума над природой. Напротив, при снижении общепатогенной загрязненности может наблюдаться ускоренный рост, но уже не бактерий, а грибов и дрожжей. Иначе говоря, фактически подавляя одну форму жизни, биоциды могут стимулировать активность другой формы. Более того, при подаче слабого биоцида или подачи биоцида при низкой концентрации бактерии начинают вырабатывать защитные коллоиды, которые проявляются в повышенных слизевых отложениях на оборудовании.

На практике выработаны следующие приемы подачи биоцидов:

Норма расхода и вид биоцида зависит от конкретных условий – состава микрофлоры, уровня биозагрязненности, температуры и т.д. Обычная норма расхода колеблется от 150 до 400 г/т бумаги. Наиболее универсальным и эффективным методом биоцида на сегодняшний день показал себя «Ультрацид 50МСТ», который весьма эффективен не только против бактерий, но также против грибов и дрожжей.

Способ подачи. Биоциды подают в бумажную массу, как правило, периодически, ударными дозами, например, 1 раз в течение 30 минут каждые 4 часа. При этом в течение 30 минут в бумажной массе достигается примерно восьмикратная концентрация биоцида, если сравнить ее с концентрацией при непрерывной дозировке. В это период при повышенной концентрации биоцида рост микроорганизмов активно подавляется. А период восстановления их роста составляет несколько часов.

Таким образом, пока бактерии восстанавливаются, биоцид можно не дозировать, а после восстановления их активного роста подается новая порция биоцида.

Точки подачи. Биоциды подаются не только в бумажную массу, но и в некоторые химикаты, где содержатся и могут активно развиваться бактерии, а также на локальные ловушки при осветлении оборотной воды.

Таблица 6.1

Биоциды фирмы «Бионейтраль»

Назначение	Название	Применение
Препараты предназначены для защиты технологического оборудования и оборотной воды в мокрой части бумагоделательной машины от образования слизи.	«Bioneutral PL 10M» «Bioneutral P 10»	Внешний вид: Прозрачный раствор, цвет от голубого до зеленого. Расход: От 50 до 400 г на тонну продукции
Используют для консервации расходных сырьевых материалов, применяемых в виде водных суспензий и эмульсий (крахмал, наполнители пр.)	«Bioneutral P 35»	Внешний вид: Прозрачный раствор от бесцветного до темно-желтого цвета с характерным запахом. Расход: От 50 до 400 г на тонну продукции
Позволяют уменьшить холостой ход БДМ, вызванный слизевыми обрывами.	«Bioneutral P 11»	Внешний вид: Раствор темно-коричневого цвета Расход: От 50 до 400 г на тонну продукции
Удаление органических, неорганических микробиологических отложений с поверхности трубопроводов, емкостей и оборудования. Применяется при проведении ППР. (Биодиспергатор).	«Bioneutral L 10»	Внешний вид: Прозрачный вязкий раствор, цвет от бесцветного до темно-желтого. Расход: От 0,5 до 5 кг на 1м ³ промывной воды в зависимости от степени обрастания
Нейтрализация анионных загрязнений, образующихся в процессе производства бумаги и картона. Увеличение показателей удержания и эффективности проклейки. Использование в системе водоподготовки и очистки сточных вод.	«Bioneutral P 54»	Внешний вид: Прозрачный вязкий раствор, цвет от бесцветного до желтого. Расход: От 1 до 2 кг на тонну при использовании в качестве фиксирующего реагента; для использования в качестве коагулянта расход определяется лабораторным путем, в зависимости от степени обрастания.

Таблица 6.2

Биоциды фирмы «Банмарк»

Марка	Свойства и применение	Характеристика
Antimicrobial 7287	– Уничтожает бактерии, грибки, плесень, слизь цианобактерии, микроводоросли – Предотвращает микробиологическое разложение меловальных паст, крахмальных суспензий и др. компонентов для производства бумаги	Биоцид быстрого действия
Bansan 20	– Уничтожает бактерии, плесневые грибы и дрожжи – стабилен в средах с pH 4-12, термоустойчив	Консервант
Bansan 200	– уничтожает различные типы микроорганизмов – устойчив к формальдегиду – активный компонент: изитиазолины	Консервант
Bansan 207	– Уничтожает водоросли и слизь в водных системах и предотвращает ее появление – стабилен в средах с pH от кислого до нейтрального	Биоцид быстрого действия
Bansan 210	– Уничтожает водоросли и слизь в водных системах и предотвращает ее появление – стабилен в средах с pH от кислого до нейтрального	Биоцид быстрого действия
Bansan 215 N	– Уничтожает водоросли и слизь в водных системах и предотвращает ее появление – Активный компонент: – Водно-гликольный состав – 2-бromo-2-нитро-1,3 пропанедиола	Консервант для сырья и вспомогательных веществ
Bansan 240	– уничтожает различные типы микроорганизмов в широком спектре температур и pH (более эффективен в щелочных средах, чем кислых). – активный компонент: глютаральдегид (25 %)	Биоцид средней скорости действия, консервант
Bansan 500	– уничтожает различные типы микроорганизмов в широком спектре температур и pH (более эффективен в щелочных средах, чем кислых). – активный компонент: глютаральдегид (50 %)	Биоцид средней скорости действия, консервант

Точка подачи в бумажную массу, как правило, лежит недалеко от напорного ящика. Это обеспечивает максимальную концентрацию биоцида в коротком цикле БДМ, где слизевые отложения наиболее опасны. Из химикатов заслуживает внимание суспензия и рабочий раствор крахмала, а также суспензия мела, если там отмечается повышенная биозагрязненность.

Выше указано, что отечественные антимикробные препараты появились на рынке сравнительно недавно. По импорту БФ закупали биоциды фирм «Бионейтраль», «БАСФ», «Банмарк» и некоторые другие, представленные в табл. 6.1.

Фирма «Банмарк» поставляет следующие марки биоцидов (табл. 6.2).

Фирма «БАСФ» поставляет бактерицидные средства под торговой маркой «Spectrum», которые служат для эффективного предотвращения роста колоний микроорганизмов в системах бумажного производства.

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. Paperprodric – 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
1. Органические связующие для улучшения свойств бумаги и картона	4
1.1. Классификация органических связующих и клеящих веществ	4
1.2. Крахмал и системы на его основе	7
1.2.1. Виды крахмала	9
1.2.2. Современные крахмальные клеи и системы на основе крахмала: свойства, эффективность и условия применения	12
1.2.3. Другие органические связующие	16
2. Неорганические связующие	19
2.1. Полиядерные комплексы - продукт регулируемого гидролиза соединений алюминия	19
2.2. Взаимодействие полиядерных комплексов алюминия с растительными волокнами	23
2.3. Взаимодействие комплексов алюминия с минеральными волокнами	28
2.4. Алумосиликатные неорганические связующие	30
2.5. Процесс связеобразования и упрочнения бумаги по критериям нанотехнологии	31
2.5.1. Нанотеория и практика упрочнения бумаги и картона	32
3. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) в бумажном производстве	37
3.1. Области применения, классификация и свойства ПАВ	37
3.2. Пена: образование, структура и свойства	43
3.3. Облагораживание макулатурной массы (ММ) методом флотации: применяемое оборудование, химикаты и механизм действия	54
3.4. Пенный способ формования бумаги	58
4. Химикаты для придания бумаге специальных свойств: влагопрочности и огнестойкости	60
4.1. Влагопрочность: определение, виды влагопрочной бумаги и картона, вещества для придания им влагопрочности	60
4.2. Химикаты для придания бумаге и картону огнестойкости	67
5. Антивспениватели и деаэраторы, применяемые в бумажном производстве	72
6. Бициды в производстве бумаги и картона	77
6.1. Отечественные и импортные антимикробные препараты и опыт их применения	78
Библиографический список	83

