

УДК 676.12

А.В. Кулешов, А.С. Смолин

Кулешов Александр Васильевич родился в 1980 г. окончил в 2005 г. С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, аспирант, ассистент кафедры технологии бумаги и картона СПбГТУРП. Имеет около 10 печатных научных работ в области использования вторичного волокна.



Смолин Александр Семенович окончил в 1962 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии бумаги и картона С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 120 научных трудов в области изучения процессов бумажно-картонного производства, химии бумаги, использования вторичного волокна.



ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАКУЛАТУРНОГО ВОЛОКНА НА БУМАГООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Изучено влияние цикличности использования растительных волокон на фракционный состав, среднюю длину волокна, вододерживающую способность; определены различия свежих и вторичных волокон и основные причины снижения бумагообразующих свойств вторичных волокон.

Ключевые слова: макулатура, цикличность, ороговение, бумагообразующие свойства.
Характеристика макулатуры как источника волокна

В отличие от первичных полуфабрикатов волокнистая масса из макулатуры представляет собой многокомпонентную систему, которая характеризуется высокой полидисперсностью и неоднородностью по компонентному составу. Макулатура, как источник вторичного волокна, состоит из смеси волокон различного происхождения и состояния (волокна беленых и небеленых видов целлюлозы, древесной массы, полуцеллюлозы, полученных из различных пород древесины различными способами с применением различных химикатов); набора включений неволокнистого характера и различной плотности, природы и происхождения (частицы наполнителя, типографской краски, связующих и проклеивающих веществ). При этом в макулатурной массе присутствуют включения, не только применяемые в композиции бумаги и картона, но и попавшие при сборе, транспортировке и упаковке макулатуры (песок, скотч, канатно-веревочные материалы и т.д.).

Таким образом, макулатура является достаточно ценным источником волокна для производства бумаги и картона, однако из-за ее неоднородности процесс подготовки макулатурной массы значительно отличается от подготовки массы из первичных полуфабрикатов. Он включает в себя боль-

шее количество стадий, а их условия зачастую отличаются от условий переработки первичных полуфабрикатов.

Основные различия первичных и вторичных полуфабрикатов

Главное отличие вторичных полуфабрикатов заключается в изначально низких бумагообразующих свойствах по сравнению с первичными волокнами.

Волокна в результате влияния технологических стадий изготовления бумаги и картона (ропуск, размол, сушка, отделка и т.д.), а также процессов переработки бумаги и картона (например, процессы гофрообразования) приобретают новые физические свойства, которые являются причиной ухудшения бумагообразующих свойств вторичного волокна.

Вторичные волокна характеризуются:

значительным изменением физических и химических свойств по сравнению с первичными;

пониженной прочностью индивидуальных волокон; мелкие обрывки волокон с поврежденной поверхностью имеют слабую способность к образованию межмолекулярных связей, а при формировании листа уменьшается механическое сцепление волокон;

ухудшением способности волокон к набуханию, гидратации и внутреннему фибриллированию;

повышенной восприимчивостью к измельчению в процессе роспуска и размола и, как следствие, ухудшением фракционного состава;

значительной потерей способности к образованию межволоконных химических водородных связей.

Необходимо выделить проблему цикличности использования макулатуры (многократное использование макулатуры в процессе производства бумажно-картонной продукции). Эта проблема является скрытой, так как на сегодняшний день невозможно определить количество производственных циклов с участием вторичного волокна, т. е. сколько раз макулатурные волокна подвергали роспуску, размолу, сушке и т.д.

Изучить проблему цикличности невозможно при исследовании промышленной макулатуры. Это объясняется следующим. Классический метод исследования предусматривает изменение только одного фактора, тогда как при применении промышленных марок макулатуры неизбежно будут меняться и другие факторы, например такие, как наличие наполнителей, проклеивающих и связующих веществ, а также композиция макулатуры.

Поэтому особая роль отводится исследованиям в рамках лаборатории, где может быть осуществлено моделирование процесса цикличности. При этом целесообразно в качестве объекта исследования использовать не промышленную макулатуру, а первичные полуфабрикаты.

Пониженные бумагообразующие свойства вторичных волокон приводят к тому, что вырабатываемая на их основе продукция имеет более низкую прочность по сравнению с материалами из первичных полуфабрикатов.

Авторами статьи были проведены исследования влияния цикличности на показатели прочности материалов из макулатуры марок МС-2А, МС-5Б, МС-8В. Макулатуру подвергали разволокнению в ролле, затем незначительному размолу с целью более полного разделения пучков и сгустков на отдельные волокна. На следующем этапе были изготовлены и испытаны образцы (масса $1 \text{ м}^2 - 100 \text{ г}$). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние цикличности использования макулатуры на показатели прочности

Номер цикла	$P, \text{ Н}$	ТЕА, Дж/м ²	$\epsilon_p, \%$	$L, \text{ м}$	$N, \text{ ч.д.п.}$
МС-4А					
1	54,48	62,82	2,5	3702	233
2	45,96	47,96	2,3	3121	184
3	44,88	39,20	1,9	3049	122
4	36,84	29,06	1,8	2499	83
МС-5Б					
1	47,04	30,89	1,8	3192	71
2	45,84	29,90	1,5	3111	57
3	40,32	20,55	1,2	2733	48
4	34,08	16,58	1,2	2315	30
МС-8В					
1	31,32	25,46	1,7	2121	10
2	31,08	21,02	1,6	2111	7
3	24,24	14,98	1,5	1642	4
4	22,20	12,66	1,4	1509	3

Таблица 2

Влияние цикличности использования макулатуры на водоудерживающую способность и длину волокна

Номер цикла	$WRV, \%$	$L, \text{ мм}$	
		$L_{\text{ср}}$	$L_{\text{пр}}$
Сульфатная беленая хвойная целлюлоза (сосна)			
1	98,0	2,31	1,90
2	219,5	2,09	1,73
3	187,0	1,88	1,51
4	178,5	1,85	1,44
5	157,0	1,86	1,47
Сульфатная беленая лиственная целлюлоза (береза)			
1	102,5	1,00	0,87
2	192,0	0,97	0,82
3	165,0	0,98	0,82
4	175,5	0,99	0,83
5	161,0	0,93	0,78
Сульфатная небеленая хвойная целлюлоза (сосна)			
1	186,0	2,38	2,04
2	200,0	2,32	1,87

3	184,0	2,24	1,84
4	179,5	2,18	1,68
5	164,5	2,18	1,65

Как следует из полученных данных, для всех марок макулатуры наблюдается снижение бумагообразующих свойств вторичных волокон с каждым последующим циклом переработки.

Анализ причин снижения бумагообразующих свойств вторичных волокон

Снижение бумагообразующих свойств вторичных волокон обусловлено явлением «необратимого» ороговения, физический смысл которого заключается в снижении величины характеристики водоудержания волокнистой массой при центрифугировании. Это явление косвенно выражается в уменьшении способности волокон к набуханию и гидратации в процессе размола и выдерживания макулатурной массы перед подачей на машину.

Авторами были проведены исследования влияния цикличности на водоудерживающую способность WRV , среднюю $L_{ср}$ и проекционную $L_{пр}$ длину волокон массы из первичных полуфабрикатов [2]. Размол производили на лабораторной мельнице PFI до степени помола 35 °ШР, кроме первого цикла, где степень помола соответствовала исходной товарной целлюлозе. Данные эксперимента представлены в табл. 2.

Как следует из полученных данных, при цикличном использовании наблюдается снижение средней длины волокна, а также водоудерживающей способности целлюлозных волокон.

Снижение водоудерживающей способности начинается с сухости 30 ... 35 % и продолжается до 70 ... 80 %. Причем это явление происходит не за счет усадки волокон, так как наибольшая усадка отмечена при сухости 80 %. С повышением сухости начинаются морфологические изменения в стенке волокна. Стенки под действием капиллярных сил приближаются друг к другу, микропоры сжимаются. Усадка происходит исключительно под прямым углом между слоями стенок волокон, стенки при этом становятся тоньше. К концу сушки вода из аморфной части целлюлозы удаляется, полностью исчезают поры диаметром менее 1 нм.

Усадка при сухости более 80 % необратима. Повторное набухание не способствует восстановлению первоначальных размеров волокна. Под воздействием сушки наблюдается потеря упругости волокна, увеличивается его хрупкость, снижается гибкость.

Кроме вопросов, связанных с ороговением, интересно рассмотреть явление термодеструкции полисахаридов при сушке. Полисахариды устойчивы к нагреванию примерно до температуры 100 °С, при дальнейшем ее повышении они начинают разрушаться со все возрастающей скоростью, при этом гемицеллюлозы более чувствительны к нагреванию, чем целлюлоза. Гемицеллюлозы аморфны, что объясняет их меньшую устойчивость к термической деструкции по сравнению с целлюлозой. Например, при темпера-

туре 120 ... 140 °С [1] начинается фрагментация макромолекул ксилана, что отрицательно сказывается на прочности бумаги.

В связи с этим необходимо отметить, что явление термодеструкции не следует отождествлять только с процессом сушки в сушильной части машины. Необходимо считаться с другими высокотемпературными процессами:

горячая термодисперсионная обработка – осуществляется при температуре 130 ... 150 °С в течение 6 ... 8 мин (проведенные исследования подтвердили отрицательное влияние данной термообработки на прочностные показатели) [3];

переработка картона и бумаги для гофрирования в гофрокартон; температура гофроматериалов при прохождении через гофроагрегат может достигать 160...180 °С, при этом гофрокартон после станка поперечной резки направляется в зону отлежки для обеспечения полного схватывания клея (этот процесс может длиться несколько суток); если учесть, что большая часть картона и флютинга изготавливается из макулатуры или с ее добавлением, то процессы гофрообразования становятся наиболее значимыми с точки зрения снижения бумагообразующих свойств.

Кроме явлений, связанных с воздействием температуры, можно выделить еще одну группу процессов, ухудшающих бумагообразующие свойства вторичного волокна. Это процессы, связанные с роспуском и размолом, которые сопровождаются разрушением волокнистой структуры, что приводит к увеличению количества как мелких волокон, обрывков, так и наружных повреждений (сжатия, вмятины и скручивания). И, как следствие, наблюдается ухудшение фракционного состава макулатурной массы – увели-

Таблица 3
Влияние цикличности на фракционный состав целлюлозных полуфабрикатов

Номер цикла	Доля фракций с размером частиц, мм				
	0,20...0,60	0,60...1,20	1,20...2,00	2,00...3,00	3,00...7,00
Сульфатная беленая хвойная целлюлоза (сосна)					
0	23,1	22,5	22,0	20,5	11,9
1	38,5	22,2	17,4	14,2	7,8
2	42,7	23,7	16,2	12,0	5,4
3	43,3	24,7	15,7	11,4	4,9
4	42,4	24,7	16,5	11,4	5,0
5	43,5	25,4	16,2	10,5	4,4
Сульфатная беленая лиственная целлюлоза (береза)					
0	21,8	62,4	15,5	0,3	0,0
1	25,1	61,6	12,9	0,4	0,0
2	24,0	61,7	14,1	0,3	0,0
3	24,1	61,3	14,2	0,4	0,0
4	28,5	61,5	9,9	0,1	0,0
5	27,0	60,4	12,3	0,3	0,0
Сульфатная небеленая хвойная целлюлоза (сосна)					

0	24,0	19,3	20,7	23,1	12,9
1	26,1	20,1	20,9	21,4	11,5
2	26,4	20,8	21,3	21,0	10,5
3	28,0	22,1	21,5	19,2	9,2
4	26,4	22,7	21,3	20,6	9,0
5	28,0	22,9	22,5	18,7	8,0

чивается доля коротковолокнистой фракции и снижается доля длинноволокнистой и средневолокнистой фракций.

Наряду с увеличением доли мелочи одновременно происходит и ее активное удаление в технологических процессах (провал волокна под сетку и удаление мелочи из потока с избыточной оборотной водой). Причина этого явления заключается в том, что наружные фибриллы частиц мелочи скручиваются или разрушаются, после чего частицы легко удаляются. Особенно это характерно для целлюлозы из лиственных пород древесины.

В исследовании [2] было изучено влияние цикличности на фракционный состав. Фракционный состав определяли на лазерном анализаторе длины Kajaani FS300 фирмы «Metso». Метод основан на лазерном сканировании водной волокнистой суспензии с высокой степенью разбавления. Результаты представлены в табл. 3.

Снижению бумагообразующих свойств макулатурных волокон способствуют и частицы, пассивные к образованию химических связей между волокнами (частицы наполнителя, технологические добавки, связующие, частицы типографской краски и т.д.). Связующие, используемые в композиции бумаги или картона, при повторной переработке макулатуры переходят в разряд «неактивных» компонентов, которые не способны образовывать связи с волокном и по своим свойствам близки к свойствам наполнителя. Часть этих компонентов не удаляется на стадиях подготовки макулатурной массы, а остается на целлюлозных волокнах, блокируя гидроксильные группы и тем самым снижая бумагообразующие свойства волокон.

Процессы подготовки макулатурной массы с точки зрения сохранения бумагообразующих свойств

Процессы подготовки макулатурной массы должны быть направлены на сохранение и улучшение бумагообразующих свойств вторичного волокна.

Роспуск. Для эффективного роспуска необходимо использовать гидроразбиватели, специально предназначенные для работы с макулатурой, с правильно подобранными конструктивными элементами (тип ротора, количество направляющих ребер и т.д.) и режимом работы.

Размол. На предприятиях по переработке макулатуры в большинстве случаев используют дополнительный размол, что не всегда оправдано, так как это не всегда улучшает бумагообразующие свойства, а в случае с макулатурой зачастую снижает. Рекомендуется макулатурную массу подвергать фракционированию. Дополнительному размолу следует подвергать только

грубую длиноволокнистую фракцию, при этом характер размола должен быть фибриллирующим с минимальным укорачиванием волокна.

Очистка и сортирование. Задача этих операций – как можно более полное удаление загрязнений. При этом загрязнения необходимо выводить из потока на более ранних стадиях переработки макулатуры, чтобы избежать их измельчения или изменения формы.

Введение добавок. Для повышения прочности материалов на основе макулатурного волокна в массу необходимо вводить связующие и упрочняющие вещества (например, катионный крахмал), а также вещества для удержания волокон при отливе.

Сушка. Уменьшить отрицательное воздействие температуры на волокно не представляется возможным, однако при переработке макулатуры целесообразно увеличивать продолжительность набухания и гидратации волокна, что позволит частично восстановить бумагообразующие свойства.

Реализация бумагообразующих свойств в производстве материалов из макулатуры

Наиболее высока доля макулатуры (до 100 % в композиции) в производстве газетной, санитарно-бытовой бумаги, бумаги для гофрирования, а также макулатурного картона – тест-лайнера. В последние годы макулатурное волокно начинают добавлять в композицию бумаги и картона, которые ранее изготавливали только из первичных полуфабрикатов (картон крафт-лайнера, мешочная бумага, высококачественная печатная бумага).

Технологические схемы подготовки макулатурной массы можно разделить на три группы:

- для производства упаковочных видов бумаги и картона;
- для производства санитарно-бытовых видов бумаги;
- для производства писче-печатных видов бумаги.

При подготовке макулатурной массы для производства упаковочных видов бумаги и картона наиболее значимым является достижение наиболее высоких показателей механической прочности. Как правило, сырьем для получения макулатурной массы первой группы материалов является макулатура из тароупаковочных видов бумаги и картона. Процесс подготовки макулатурной массы для производства бумаги для гофрирования и тест-лайнера довольно прост, однако он должен включать все основные стадии подготовки макулатурной массы: роспуск, грубую очистку, дополнительное разволокнение, тонкую очистку и тонкое сортирование. Для получения макулатурной массы с более высокими бумагообразующими свойствами в процесс ее подготовки необходимо включать операции фракционирования и дефлокуляции. При наличии фракционатора длиноволокнистую фракцию можно дополнительно подвергать размолу с целью повысить механическую прочность картона. Выход макулатурной массы при данной переработке может достигать 93 %.

Основной проблемой подготовки макулатурной массы для производства санитарно-бытовых видов бумаги является снижение содержания липких веществ, частиц наполнителя, типографской краски, меловальных покрытий и других элементов, близких по своим свойствам к свойствам наполнителя. Для этого в технологической схеме должны присутствовать стадии флотации, промывки и диспергирования. Для достижения максимальной белизны необходима отбелка.

В производстве писче-печатных видов бумаги предъявляются еще более высокие требования к чистоте и белизне макулатурной массы. Сырьем для получения белой макулатурной массы служит офисная макулатура, а также макулатура из смеси журналов и газет. Для более полного удаления печатной краски и частиц наполнителя применяют две ступени флотации и две ступени промывки. Кроме этого, макулатурная масса подвергается двухступенчатой отбелке: первая ступень – пероксидом водорода (повышает белизну и обесцвечивает волокна), вторая ступень – дитионитом натрия или формамидином сульфоновой кислоты (FAS). Дитионит натрия и FAS позволяют дополнительно повысить степень и стабильность белизны макулатурной массы.

При наличии полного цикла переработки макулатуры (применение очистки, промывки, флотации, отбелки и т.д.) выход существенно понижается и может составлять 60 % и менее. Необходимо учитывать, что использование той или иной технологической схемы переработки макулатуры обусловлено экономической, технологической, экологической целесообразностью для каждого конкретного вида продукции и каждого конкретного предприятия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Азаров, В.И.* Химия древесины и синтетических полимеров [Текст]: учеб. для вузов / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
2. *Смолин, А.С.* Бумагообразующие свойства растительных волокон при их неоднократном использовании [Текст] / А.С. Смолин, А.В. Кулешов, Е.С. Николаев // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2006. – Пилотный научный выпуск. – С. 27–31.
3. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т.1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 3. Производство полуфабрикатов. – СПб.: Политехника, 2004. – 316 с.

С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

Поступила 14.05.07

A.V. Kuleshov, A.S. Smolin

Saint-Petersburg State Technological University of Plant Polymers

Effect of Cyclic Use of Waste Paper Fiber on Paper-formation Properties

The influence of cyclic use of plant fibers on breakup, mean fiber length, water retaining capacity is studied; the differences between fresh and secondary fibers and main reasons for lowering paper-formation properties of secondary fibers are determined.

Keywords: waste paper, cyclicality, cornification, paper-formation properties.
