

УДК 676.27.274

*Л.В. Кузнецова¹, Д.А. Дулькин², В.А. Спиридонов², В.И. Комаров³*¹ОАО «Полотняно-Заводская бумажная фабрика»²ООО «Управляющая компания «Объединенные бумажные фабрики»³Архангельский государственный технический университет

Кузнецова Лариса Викторовна родилась в 1980 г., окончила в 2001 г. Архангельский государственный технический университет, соискатель кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства АГТУ. Место работы – ОАО «Полотняно-Заводская бумажная фабрика». Имеет 3 печатные работы в области переработки макулатуры, исследования влияния катионов, содержащихся в речной воде, на процессы подготовки волокнистых полуфабрикатов.
E-mail: L-44@yandex.ru



Дулькин Дмитрий Александрович родился в 1966 г., окончил в 1986 г. высшее техническое училище им. Н.Э. Баумана, доктор технических наук, генеральный директор ООО «Управляющая компания «Объединенные бумажные фабрики». Имеет более 80 научных трудов в области переработки макулатуры.
E-mail: dmdulkin@yandex.ru



Спиридонов Валентин Александрович родился в 1941 г., окончил в 1963 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, научный консультант ООО «Управляющая компания «Объединенные бумажные фабрики». Имеет более 100 научных трудов в области переработки макулатуры.
Тел.: (1038044) 510-81-67



Комаров Валерий Иванович родился в 1946 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета, заслуженный деятель науки РФ, почетный работник высшего профессионального образования РФ, член международного научного общества EUROMECH. Имеет более 400 печатных работ в области исследования свойств деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов.
Тел.: (8182) 21-61-82



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В РЕЧНОЙ ВОДЕ, НА НАБУХАНИЕ И РАЗМОЛ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Установлено положительное влияние содержания катионов натрия в воде. Предложено компенсировать снижение их содержания вследствие паводка или проливных дождей добавлением поваренной соли в систему водопользования бумажного производства.

Ключевые слова: макулатурная масса, бумагообразующие свойства, набухание, размол, речная вода, катионы, натриево-калиевый насос, Доннан-эффект, капиллярно-

пористая коллоидная структура волокон целлюлозы, мембрана клеточной стенки, дзета-потенциал, катионная потребность, удельная электропроводность.

Природные воды, обладая рядом аномальных свойств, содержат растворенные и взвешенные вещества, компонентный состав которых меняется в зависимости от водоема, атмосферных осадков и времени года. Это оказывает сильное влияние на производство бумаги и картона (проклейка, физико-механические свойства, отложения, пенообразование) [1].

Цель наших исследований – проанализировать изменения во времени состава воды и выделить характеристики, значимо влияющие на технологию получения компонентов тарного картона, для последующей разработки мер по предупреждению вредного влияния этих изменений. Ранее сообщалось [3] о больших различиях уровней удельной электропроводности воды в системе короткой циркуляции бумагоделательной машины, катионной потребности и дзета-потенциала массы, связанных с сезонными изменениями состава речной воды (табл. 1).

Таблица 1

Сезонные изменения в системе короткой циркуляции БДМ

Параметр	Значение параметра для периода замеров	
	зимнего	летне-осеннего
Удельная электропроводность, мкС·м/см	700...800	800...900
Катионная потребность, мг-экв/л	60...70	220...240
Дзета-потенциал, мВ	-5...-7	-11...-12

При изучении сезонных изменений в составе речной воды за 2006–2009 гг. на предприятиях ОАО «Полотняно-Заводская бумажная фабрика» (р. Суходрев), ООО «Сухонский ЦБК» (р. Сухона), ОАО «Полиграфкартон» (р. Волга) выявлены большие вариации содержания катионов Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} и их связь с качеством бумаги и картона (табл. 2).

Представлялось целесообразным исследовать, прежде всего, влияние содержания катионов натрия и калия в природной воде на набухание и размол массы – самые важные процессы регулирования бумагообразующих свойств волокнистых полуфабрикатов. Наша гипотеза основывается на теории, описывающей роль натрия и калия в минеральном обмене веществ в клетках животных и растений [2, 5–9], т.е. в работе так называемого «натриево-калиевого насоса».

Явления, наблюдаемые в капилляре, обуславливают смачивание и поверхностное натяжение. При этом принято считать, что осмотическое давление – главная сила, обеспечивающая движение воды в структуре волокон. Волокно усиленно набухает вследствие осмотического давления, которое возникает при встречном движении катионов, содержащихся в растворе (Donnan-эффект, названный по имени Ф.Д. Доннана – английского физика-химика, развившего теорию мембранного равновесия Вант-Гоффа) [5, 8].

Мембранные каналы селективно проницаемы только для определенных веществ. Селективность обусловлена радиусом пор и распределением заряженных функциональных групп в них. Существуют каналы, пропускающие ионы натрия (натриевые каналы) и калия (калиевые каналы), а также хлора (хлоридные) и др. Для каждого вида ионов существует не один, а довольно много каналов, обеспечивающих очень высокие скорости транспорта ($\sim 10^8$ ионов в секунду).

Таблица 2

Сезонные изменения состава речной воды (р. Суходрев)

Ионы	Содержание ионов, мг/л, для периода замеров			
	Март–апрель	Май–июнь	Июль–август	Сентябрь–октябрь
Na ⁺	4,4	15,0	172,2	9,4
K ⁺	2,7	2,4	11,9	8,4
Ca ⁺	27,2	49,9	522,1	51,7
Mg ⁺²	3,1	9,1	10,1	22,2
Cl ⁻	10,0	10,0	16,3	17,4
SO ₄ ⁻²	12,9	16,0	24,5	18,5

Целлюлоза, как известно, имеет капиллярно-пористую коллоидную структуру. Промежутки между микро- и макрофибриллами образуют макропоры (их диаметр в клеточной стенке достигает 30,0 нм), через которые могут двигаться только ионы, имеющие соответствующий диаметр. Поры и капилляры клеточной стенки доступны для ионов Na⁺ и K⁺ (их радиусы составляют соответственно 13,3 и 9,8 нм), но недоступны для других компонентов, содержащихся в воде (в отличие от ионов натрия, многовалентные катионы, во-первых, препятствуют проникновению заряженных групп через мембрану вследствие диффузии, во-вторых, они не являются биогенными, т.е. постоянно не входят в состав растительных клеток) [2].

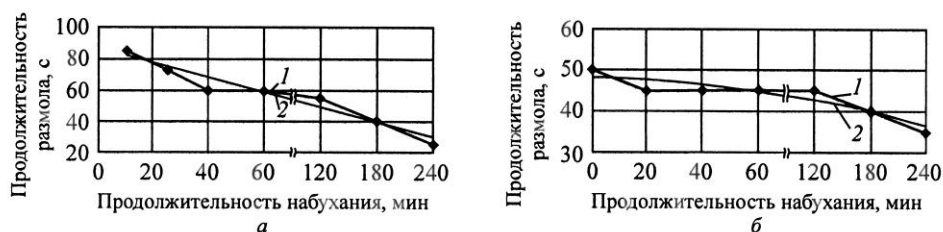
Расклинивающее действие воды, вызываемое осмотическим давлением и действием натриево-калиевого насоса, т.е. ионной частью осмотического давления в пределах микроструктуры стенки волокна, при последующем размоле способствует образованию несвязанных гидроксидов внутри стенки.

Стенки клеток – это мембраны, разделяющие растворы разных концентраций. Таким образом, степень набухания волокна может измениться. Внутри клетки больше ионов калия, в межклеточном пространстве – ионов натрия. Казалось бы, все должно быть наоборот. В связи с тем, что ион натрия почти в 1,5 раза меньше иона калия, он должен легче проникать через мембрану, следовательно, в самой клетке их должно быть больше, чем более крупных ионов калия. Однако ионы натрия, притягивая к себе молекулы воды, образуют водяную оболочку, препятствующую их прохождению через мембрану. Разница в количестве ионов калия внутри клетки и ионов натрия за ее оболочкой приводит к возникновению разности электрических потенциалов, способствующей переносу ионов и различных веществ из межклеточного пространства в клетку и обратно.

В качестве объекта исследования использовали макулатуру марки МС5Б (ГОСТ 10700), которую перед роспуском в лабораторном

гидроразбивателе предварительно замачивали на 0,6...4,0 ч в артезианской воде при температуре 20 °С. Разволокненную в течение 3 мин (в соответствии с реальными производственными условиями) массу размалывали на лабораторной мельнице до степени помола 25 и 35 °ШР. Определяли водоотдачу, водоудержание, средневзвешенную длину волокна и изготавливали отливки, имеющие массу $1 \text{ м}^2 \cdot 100 \text{ г}$, для определения характеристик прочности.

Экспериментальная часть работы состояла из трех этапов. На первом этапе предусматривалось изучить влияния продолжительности набухания исследуемых волокнистых полуфабрикатов перед их разволокнением в гидроразбивателе на бумагообразующие свойства получаемой в результате размала массы. При этом использовали артезианскую воду с постоянным компонентным составом, поскольку в многочисленных публикациях по исследованию динамики бумагообразующих свойств массы при изменении продолжительности набухания отсутствуют сведения об учете



компонентного состава воды и катионов натрия и калия.

Рис. 1. Влияние продолжительности набухания массы перед разволокнением на продолжительность ее размала до степени помола 25 (а) и 35 °ШР (б):
1 – практические данные; 2 – аппроксимированная прямая ($R^2 = 0,937$)

На втором этапе в артезианскую воду добавляли поваренную соль в количестве 9 г/л при продолжительности набухания волокнистого материала перед разволокнением 0,5 и 1,0 ч. Далее материал обрабатывали как на первом этапе, но размалывали на лабораторной мельнице до степени помола 25, 35 и 45 °ШР.

На третьем этапе исследовали динамику набухания и размала в дистиллированной воде без добавок, а также с добавками катионов натрия и калия.

На рис. 1 приведена динамика снижения продолжительности размала массы до степени помола 25 и 35 °ШР при изменении продолжительности ее набухания перед разволокнением.

Набухание волокон вызвано проникновением воды в межмицеллярные пространства и связыванием ее с гидроксильными группами на поверхности мицелл, что служит причиной набухания волокон. Внутри мицелл вода не проникает. Набухание способствует росту удельной развернутой поверхности волокон, что увеличивает прочность листа.

Замедление размала (рис.1, б) связано с тем, что развитие удельной

поверхности (фибриллирование) волокон в основном происходит на стадии размола до 25 °ШР и в дальнейшем увеличение степени помола достигается за счет расщепления и укорочения волокон.

Чрезмерное (более 3 ч) набухание основной части волокна приводит к снижению его прочности (рис. 2).

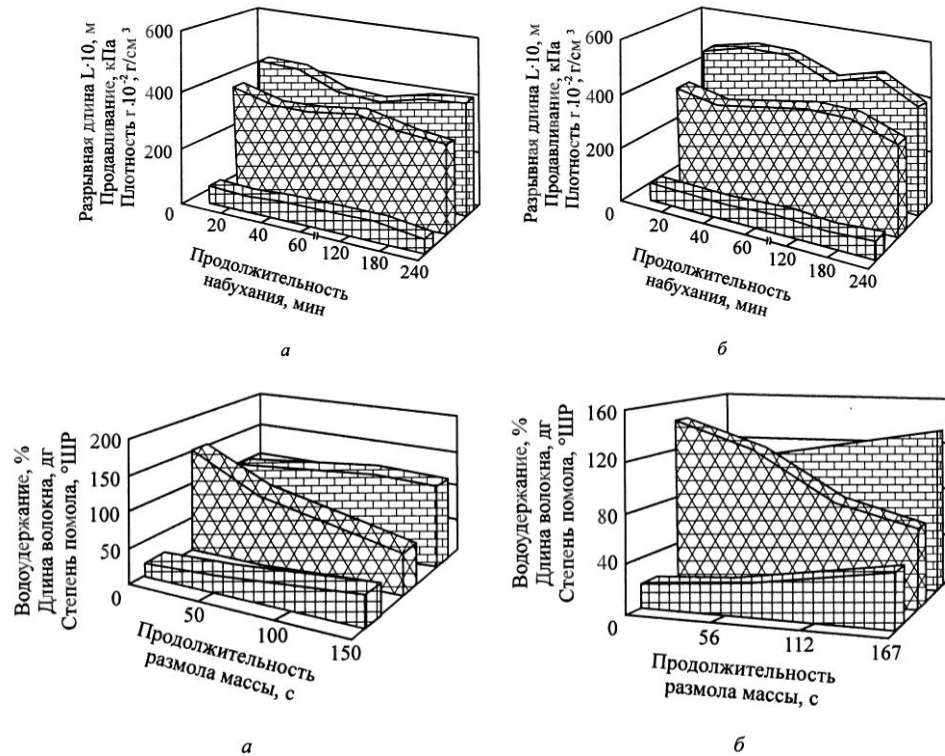
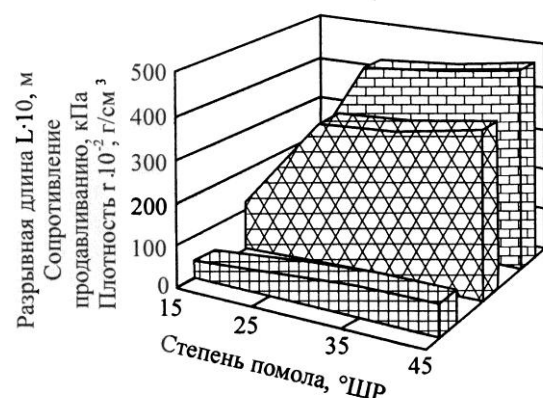


Рис. 3. Динамика свойств образцов из массы, размолотой после набухания полуфабриката в течение 30 (а) и 60 мин (б): ■ – степень помола; ■ – длина волокна; ■ – водоудержание

Очевидно, продолжительность предварительного замачивания (набухания) полуфабрикатов перед их разволокнением можно ограничить одним часом, но при этом необходимо контролировать содержание катионов натрия и калия в воде.

На втором этапе исследований оценивали оптимальную продолжительность предварительного набухания полуфабриката перед разволокнением и размолом. Данные эксперимента представлены на рис. 3, 4.

Продолжительность набухания в течение 1 ч оказалась более предпочтительной по критериям роста водоудержания и сохранения длины волокна. Заметим, что продолжительность размола массы до степени помола 25



°ШР сократилась в 1,5 раза, что свидетельствует о более интенсивном расклинивающем действии воды, вызываемом осмотическим давлением в пределах микроструктуры стенки волокна в присутствии катионов натрия.

На рис. 4 показано изменение свойств образцов, полученных из массы, которая размолота после часового набухания полу- фабриката в артезианской воде, содержащей 3528 мг Na⁺/л.

Плотность образцов при степени помола 35 и 45 °ШР значительно превышает плотность образцов из массы, разволокненной и размолотой в артезианской воде без до-

бавления катионов натрия.

Этот факт свидетельствует о более эффективном внутреннем фибриллировании волокон, вызванном осмотическим давлением в присутствии катионов натрия.

Таким образом, полученные результаты подтверждают положительное влияние ионов натрия и калия в воде при набухании и размолу макулатурной массы.

Рис. 4. Динамика свойств образцов из массы, размолотой после набухания полуфабриката в течение 60 мин в артезианской воде, содержащей катионы натрия (см. обозначения на рис. 2)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белянин, В.* Жизнь, молекула воды и золотая пропорция [Текст] / В. Белянин, Е. Романова // Наука и жизнь. – 2004. – № 10.
2. БСЭ [Текст]. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т. 3. – С. 640.
3. *Кузнецова, Л.В.* Исследование влияния сезонных изменений свойств речной воды на физико-химические параметры бумажной массы [Текст] / Л.В. Кузнецова, Д.А. Дулькин, В.А. Спиридонов // Новейшие технологии в производстве бумаги из макулатурного сырья и переработке гофрокартона: Десятая юбилейная международная науч.-техн. конф. – М.: Изд-во МГУЛ, 2009. – С. 38–42.
4. *Alanko, K.* Recyclability of thermomechanical fibers [Text] / K. Alanko // M. Sc. thesis / Helsinki University of Technology; Department of Forest Products Technology. – Espoo, 1993.
5. *Lane, J.* A non-chemical water treatment Device [Text] / J. Lane // Cooling Technology Institute Annual Conference. – Houston, 2000.
6. *Lane, J.* Biological control in cooling towers treated with pulsed-power systems [Text] / J. Lane, Ph. Ophelm, D. Dennis. – Pittsburgh, 2001.
7. *Scallan, A.* Elasticity of fiber wall; effects of pulping and recycling [Text] / A. Scallan, A.C. Tigerstrom // CPPA 1st Research Forum on Recycling. – Montreal, 1991. – P. 149.
8. Task Group T-7K-2. Control factors in performance testing of nonchemical water treatment devices [Text] / NACE. – Mar. 1997.
9. Task Group T-7K-3. Predictably effective equipment and in situ processes applied to water systems [Text] / NACE. – Jun. 1998.

Поступила 04.12.09

L.V. Kuznetsova¹, D.A. Dulkin², V.A. Spiridonov², V.I. Komarov³

¹ OJSC Polotnyanyi Zavod Paper Factory

² «Consolidated Paper Mills» Management Company

³ Arkhangelsk State Technical University

Investigation of Cations Influence Contained in River Water on Swelling and Stock Beating

The positive influence of sodium cations content in water is established. It is offered to compensate the reduction of their content resulting from flood or pouring rain by adding table salt to the water consumption system of the paper production.

Keywords: waste paper mass, paper-making properties, swelling, milling, river water, cations, sodium-potassium pump, Donnan effect, capillary-porous colloid structure of pulp fibers, cell wall membrane, zeta potential, cationic potential, electrical conductivity.
