

УДК 676.024

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИКАТИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОБЕЗВОЖИВАНИЕ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ

© С.Ю. Кожевников<sup>1</sup>, И.Н. Ковернинский<sup>1\*</sup>, А.С. Смолин<sup>2</sup>, Р.О. Шабиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Общество с ограниченной ответственностью «СКИФ Спешиал Кемикалз»,  
Восточная промзона, 7, Дзержинск, Нижегородская обл., 606000 (Россия),  
e-mail: skif@skif.us, kovem@list.ru

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербурга, 198095  
(Россия), e-mail: smolin@gturp.spb.ru

Приводятся результаты исследования влияния индивидуальных поликатионных полимеров на обезвоживание макулатурной массы.

В бумажной массе представлен весь диапазон размеров частиц – от нескольких миллиметров до нескольких нанометров. На долю волокна – конструкционного элемента структуры бумаги – приходится примерно 95–99%. Остальные 5–1% – фрагментированные волокнистые и иные частицы коллоидных и молекулярных размеров. Бумажная масса имеет отрицательный потенциал, оцениваемый по  $\zeta$ -потенциалу в пределах 15–60 мВ. Поэтому между ингредиентами массы при сближении образуется электростатический барьер, препятствующий самопроизвольному уплотнению массы на сетке.

В исследованиях использовались поликатионные полимеры ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз»: фиксатор анионных частиц «Ультрафикс Р 127», флокулянт «Полиамин ССК», смола для повышения прочности бумаги в сухом состоянии «Ультрарез DS-150», смола для повышения прочности бумаги во влажном состоянии «Ультрарез 200» (Россия, Дзержинск) и катионный крахмал со СЗ 0,030, моль/моль, (торговая марка Emprisol NE25E, производства Emsland Stärke GmbH, Эмлиххайм, Германия).

Все поликатионные полимеры, вне зависимости от их целевого назначения, ускоряют обезвоживание макулатурной массы. При этом наблюдается прямо пропорциональная зависимость, кроме полимера «Ультрафикс Р 127». Отличие во влиянии на обезвоживание «Ультрафикс Р 127» можно объяснить тем, что этот полимер является средством не для повышения обезвоживания, а для повышения удержания волокна и иных частиц. Он не является низкомолекулярным полимером, и эффективность его наивысшая при удельном расходе 1–2 кг/т. За счет малой молекулярной массы молекулы адсорбируются на высокоразвитой поверхности частиц анионных загрязнений и мелкого волокна и способствуют их фиксации и удержанию на волокне больших размеров.

Катионные полимеры имеют высокую степень полимеризации и способны в дополнение к эффекту повышения удержания обеспечивать эффект флокуляции волокна и мелких частиц, обеспечивающий ускорение обезвоживания. Чем больше удельный расход полимеров в массу, тем лучше обезвоживается масса. Удельный расход полимеров в массу – 4–10 кг/т. Для полимера «Ультрарез 200» (ППЕ) удельный расход может быть значительно выше – 30–40 кг/т. Верхние пределы расхода полимеров объясняются тем, что их целевая функция – это повышение механической прочности, а в пределах указанных расходов эффект повышения прочности наибольший.

*Ключевые слова:* макулатурная масса, поликатионные полимеры,  $\zeta$ -потенциал, обезвоживание.

### Введение

Кожевников Сергей Юрьевич – руководитель научно-технических программ развития отдела инновационного развития, кандидат технических наук, e-mail: skif@skif.us  
Ковернинский Иван Николаевич – научный консультант, доктор технических наук, профессор, e-mail: kovem@list.ru  
Смолин Александр Семенович – заведующий кафедрой технологии бумаги и картона, доктор технических наук, профессор, e-mail: smolin@gturp.spb.ru  
Шабиев Руслан Олегович – доцент кафедры технологии бумаги и картона, кандидат химических наук, e-mail: ncjob@yandex.ru

Бумага (картон) производится из целлюлозного волокна растительного происхождения, специально подготовленного для этой цели. Стадия подготовки волокна включает ряд процессов, результатом которых является получение гидроволокнистой суспензии с определенными характеристиками, называемой бумажной массой. Следующей стадией производства, после разбавления и подачи массы на бумаго- или картоноделатель-

\* Автор, с которым следует вести переписку.

ную машину (БДМ или КДМ), является формование (отлив) бумажного листа, состоящее из многофакторных процессов, главный из которых – обезвоживание бумажной массы. В процессе отлива на поверхности формующей сетки создается трехмерная волокнистая структура листа бумаги с участием всех компонентов бумажной массы, а через ячейки отделяется вода, с которой частично удаляются мелкое волокно и иные включения малых размеров, так называемые «анионные загрязнения» бумажной массы. От характера обезвоживания на сетке во многом зависит структура бумажного полотна, так как при формовании создаются условия, определяющие свойства продукции.

Обезвоживание осуществляется последовательно тремя процессами: удалением воды на сетке (фильтрацией воды – свободной и через волокнистый слой), механическим отжимом в прессах и термо-сушкой [1]. Для производства макулатурного флютинга и лайнера распределение удаляемой воды из бумажной массы примерно следующее: 95% воды удаляется на сетке, 4% – в прессах и до 1% – при сушке. Концентрация массы, поступающей на БДМ, находится в пределах 0,7–1,0%. Влажность полотна на накате – 7–9%. В натуральном выражении количество удаляемой на сетке воды для приведенной концентрации массы и сухости бумаги после сетки 21–22% находится в пределах 120–150 т/т волокна. При этом понятно, что это количество воды должно удаляться за определенное время, являющееся функцией скорости работы БДМ. Если сравнить скорости, например, 200 и 1000 м/мин, то очевидно, что одно и то же количество воды при скорости 1000 м/мин должно удаляться в 5 раз быстрее. Следовательно, характеристика бумажной массы должна быть такой, чтобы продукция одной и той же марки по качеству обеспечивалась при работе во всем диапазоне технических возможностей по скорости БДМ. Отсюда вытекает важнейшее свойство бумажной массы – это способность к обезвоживанию на сетке.

Цель работы – установление влияния ряда химических полиионогенных полимеров на обезвоживание макулатурной бумажной массы.

### *Экспериментальная часть и обсуждение результатов*

Макулатурная бумажная масса на сетке БДМ обезвоживается трудно, что можно объяснить одной из главных причин – высокой полидисперсностью фракций ингредиентов массы [2]. В таблице приводится обобщенный нами, близкий к реальному состав макулатурной массы. Видно, что в бумажной массе представлен весь диапазон размеров частиц – от нескольких миллиметров до нескольких нанометров. На долю волокна – конструкционного элемента структуры бумаги – приходится примерно 95–99%. Остальные 5–1% – фрагментированные волокнистые и иные частицы коллоидных и молекулярных размеров. Бумажная масса имеет отрицательный потенциал, оцениваемый по  $\zeta$ -потенциалу в пределах 15–60 мВ [3, 4]. Поэтому между ингредиентами массы при сближении образуется электростатический барьер, препятствующий самопроизвольному уплотнению массы на сетке. Ее уплотнение происходит под действием гидродинамических сил и вакуумирования. Вместе с потоком через сетку воды уносится некоторая доля мелких ингредиентов массы, часто называемая «промой». В подсеточной (оборотной) воде удаляемые ингредиенты представлены гетерогенными частицами (мелкое волокно, коллоидные частицы различного происхождения) и молекулярно-растворенными веществами. Размеры частиц промоя в основном соответствуют фракции коротковолокнистой массы и менее (см. табл.). Массовая доля гетерогенной части от суммарного количества в оборотной воде определяется весовым методом (отфильтровываются, высушиваются) как «взвешенные вещества». В зависимости от многих факторов эта доля составляет от десятков до нескольких тысяч мг/л. При удалении воды на сеточном столе 120 т/т бумаги без применения катионных химических средств масса «взвешенных веществ» при содержании их в воде 1000 мг/л составит 120 кг/т бумаги. По содержанию взвешенных веществ в воде определяют эффективность использования волокна в технологии. Для этого существует показатель «удержание волокна» (УВ), который для приведенного примера составляет:  $УВ = 1000 \text{ кг} - 120 \text{ кг} / 1000 \text{ кг} \cdot 100 = 88\%$ . Удержание волокна обычно не выходит за пределы 84–90%. Поэтому технологию организуют таким образом, чтобы взвешенных веществ в оборотной воде было меньше. Для этого широко применяют поликатионные полимеры, значительно повышающие удержание мелкого волокна. С их применением УВ повышается и достигает пределов 92–97%. Повышение удержания, например, до 95% уменьшает промой волокна на 50 кг/т бумаги (120 кг – 50 кг = 70 кг). Вот почему важно добавлять в массу удерживающие средства.

С другой стороны, повышение удержания направлено на коротковолокнистую часть массы, грубодисперсные и коллоидные частицы размером менее 0,2 мм. В литературе многократно показано [2, 5–7], что повышение удержания указанных ингредиентов массы существенно снижает механическую прочность бумаги. Поэтому величина УВ является важным фактором управления прочностью и экономичностью использования макулатуры.

## Характеристика состава макулатурной массы

Ингредиенты массы	Содержание, %	Средневзвешенная длина волокна, мм
Группа I – волокнистого происхождения		
Нефракционированная масса	100	1,53
Длинноволокнистая фракция:	57	1,66
а) фракция	1,0	3,91–6,79
б) фракция	21	2,09–3,91
в) фракция	15	1,44–2,09
г) фракция	20	1,02–1,44
Коротковолокнистая фракция:	43	0,75
д) фракция	24	0,61–1,02
е) фракция	19	0,01–0,61
Группа II – анионные загрязняющие включения волокнистого и неволокнистого происхождения – «анионные загрязнения»		
Ингредиенты массы	Содержание, %	Размеры, нм (мм)
Часть коротковолокнистой фракции – % от фракций «д+е»:	5–10	10–200·10 <sup>3</sup> (0,01–0,20)
а) макрогетерогенные частицы (грубодисперсные): обрывки волокна, частицы наполнителя, разнородных клеев и частицы механических примесей	0,1–0,5	> 500 (5·10 <sup>-3</sup> )
б) микрогетерогенные частицы (коллоидные): обрывки фибрилл, микрофибрилл, частички клеев макромолекулы полимеров, % от 1 т продукции	0,1–0,2	1–500 нм
в) молекулярные: макромолекулы полимеров, молекулы, % от 1 т продукции	0,1–0,2	<1 нм

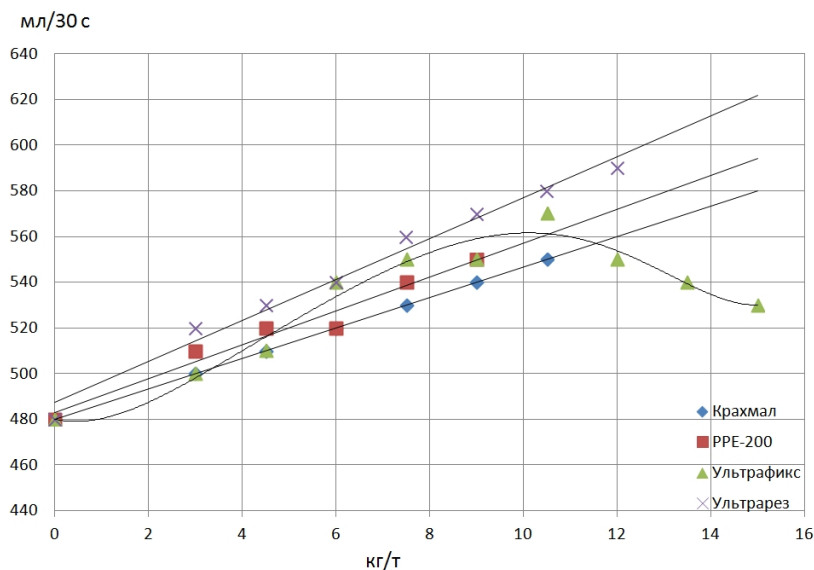
Наряду с показателями «взвешенные вещества» и УВ, важной характеристикой бумажной массы является «катионная потребность». Это количественная характеристика содержания компонентов дисперсной фазы в оборотной воде с размерами, соответствующими группе II (см. табл.), по их электрическому заряду.

В исследованиях использовались поликатионные полимеры ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз»: фиксатор анионных частиц «Ультрафикс Р 127», флокулянт «Полиамин ССК», смола для повышения прочности бумаги в сухом состоянии «Ультрарез DS-150», смола для повышения прочности бумаги во влажном состоянии «Ультрарез 200» (Россия, Дзержинск) и катионный крахмал со СЗ 0.030, моль/моль (торговая марка Emprisol NE25E, производства Emsland Stärke GmbH, Эмлиххайм, Германия).

Графики зависимости скорости обезвоживания макулатурной массы ( $38 \pm 2^{-1}$  °ШР, концентрация 4 г/дм<sup>3</sup>) от вида поликатионного полимера представлены на рисунке.

На рисунке видно, что все поликатионные полимеры, вне зависимости от их целевого назначения, ускоряют обезвоживание макулатурной массы. При этом наблюдается прямо пропорциональная зависимость, кроме полимера «Ультрафикс Р 127». Отличие во влиянии на обезвоживание «Ультрафикс Р 127» можно объяснить тем, что этот полимер является средством не для повышения обезвоживания, а для повышения удержания волокна и иных частиц. Он не является низкомолекулярным полимером, и эффективность его наивысшая при удельном расходе 1–2 кг/т. В этих пределах, как видно на рисунке, на скорость обезвоживания практического влияния почти не оказывает. За счет малой молекулярной массы молекулы адсорбируются на высокоразвитой поверхности частиц анионных загрязнений и мелкого волокна и способствуют их фиксации и удержанию на волокне больших размеров. Обеспечивать флокуляцию массы они не могут.

Остальные три катионных полимера имеют высокую степень полимеризации и способны в дополнение к эффекту повышения удержания обеспечивать эффект флокуляции волокна и мелких частиц, обеспечивающий ускорение обезвоживания. Чем больше удельный расход этих полимеров в массу, тем лучше обезвоживается масса. Удельный расход данных полимеров в массу – 4–10 кг/т. Для полимера «Ультрарез 200» (ППЕ) удельный расход может быть значительно выше – 30–40 кг/т. Верхние пределы расхода полимеров объясняются тем, что их целевая функция – это повышение механической прочности, а в пределах указанных расходов эффект повышения прочности наибольший.



Зависимость скорости обезвоживания макулатурной массы от вида поликатионного полимера

### Выводы

1. В современной технологии производства макулатурного тарного картона важнейшим свойством массы является скорость обезвоживания, которую возможно корректировать поликатионными полимерами.

2. В работе рассмотрено влияние поликатионных полимеров «Ультрафикс Р 127», «Полиамин ССК», «Ультрарез DS-150», «Ультрарез 200» и катионного крахмала со СЗ 0.030, моль/моль, на скорость обезвоживания макулатурной массы.

3. Показано, что все катионные продукты активно влияют на скорость обезвоживания и могут применяться для этой цели.

### Список литературы

1. Ковернинский И.Н., Комаров В.И., Третьяков С.И., Богданович Н.И., Соколов О.М., Кутакова Н.А., Селяник-на Л.И., Дьякова Е.В. Комплексная химическая переработка древесины : учебник для вузов. Архангельск, 2006. 374 с.
2. Блинушова О.И. Эффективное использование фракций короткого и длинного волокна из макулатуры в технологии тарного картона // Гофрокартон от сырья до печати : труды Междунар. науч.-практ. конф. СПб., 2008. С. 27–30.
3. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Яркола П. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 177–184.
4. Ковернинский И.Н., Дулькин Д.А., Дубовый В.К., Кожевников С.Ю. Роль  $\zeta$ -потенциала в межволоконном взаимодействии // Физикохимия растительных полимеров : материалы IV Междунар. конф. Архангельск, 2011. С. 133–134.
5. Кожевников С.Ю., Дубовый В.К. Научные основы упрочнения бумаги при участии полимерполионных наночастиц // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2010. №10. С. 51–52.
6. Шабиев Р.О., Смолин А.С., Кожевников Ю.С., Ковернинский И.Н. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок // Химия растительного сырья. 2014. №4. С. 263–270.
7. Ковернинский И.Н., Дулькин Д.А., Кожевников С.Ю. Теоретические основы и технология придания прочности целлюлозно-бумажным материалам полиионполимерами // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : материал I Междунар. науч.-техн. конф. Архангельск, 2011. С. 52–56.

Поступило в редакцию 28 января 2016 г.

После переработки 25 февраля 2016 г.

Kozhevnikov S.Yu.<sup>1</sup>, Koverninskii I.N.<sup>1</sup>, Smolin A.S.<sup>2</sup>, Shabiev R.O.<sup>2</sup> STUDY OF POLYCATIONIC POLYMER DEHYDRATION DEINKING

<sup>1</sup>Limited Liability Company "SKIF Special Chemicals", Vostochnaja promzona, 7, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, 606000 (Russia), e-mail: skif@skif.us

<sup>2</sup>St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Ivana Chernykh st., 4, St. Petersburg, 198095 (Russia), e-mail: smolin@gturp.spb.ru

The paper presents the results of studies of the effect of individual polycationic polymers dehydration wastepaper.

The paper presents the entire mass range of particle sizes from a few millimeters to a few nanometers. In the fiber fraction – the structural element a paper structure, accounting for about 95–99%. The remaining 5–1% – fragmented fiber and other colloidal particles and molecular size. The stock has a negative potential, as measured by the z-potential of 15–60 mV. Therefore, between the mass of ingredients when approaching forms an electrostatic barrier to spontaneous sealing mass on the grid.

The study used polycationic polymers LLC "SKIF Special Chemicals": retainer anionic species "Ultrafiks P 127" flocculant "polyamine SSK", the resin to increase "Ultrarez DS-150" paper strength in a dry state, the resin to improve the strength of paper in the wet state "Ultrarez 200" (Russia, Dzerzhinsk) and cationic starch with a DS of 0,030 mol/mol (trade-mark Emprisol NE25E, prospect Island Emsland Stärke GmbH, emlichheim, Germany).

All polycationic polymers, regardless of their purpose, accelerate dehydration wastepaper. At the same time there is a directly proportional relationship, in addition to the polymer "Ultrafiks P 127". The difference in the effect on dehydration "Ultrafiks P 127" can be explained by the fact that the polymer is not a means to increase dehydration, but a means to improve the retention of fiber and other particles. It is not a low molecular weight polymer and its highest efficiency at a specific flow rate of 1,2 kg/t. Due to low molecular weight molecules adsorbed onto the surface of the highly anionic particles and fine fibers contaminants and facilitate their fixing and retention at a larger size fiber.

Cationic polymers have a high degree of polymerization, and capable of, in addition to the effect of improving retention effect flocculation provide fibers and fine particles providing acceleration of dehydration. The greater the specific consumption of the polymers in the mass, the better dewatered mass. Specific consumption of polymers in the mass of 4–10 kg/t. For polymer "Ultrarez 200" (PPE), a specific flow rate can be much higher (30–40 kg / t). The upper limits of the flow of polymers due to the fact that their objective function - this increase in mechanical strength, and within these expenses increase the strength of the greatest effect.

*Keywords:* waste paper, poly cationic polymers, the z-potential, dehydration.

## References

1. Koverninskii I.N., Komarov V.I., Tret'jakov S.I., Bogdanovich N.I., Sokolov O.M., Kutakova N.A., Selianikna L.I., D'iakova E.V. *Kompleksnaia khimicheskaja pererabotka drevesiny*. [Integrated chemical processing of wood]. Arkhangelsk, 2006, 374 p. (in Russ.).
2. Blinushova O.I. *Gofrokarton ot syr'ia do pechati: trudy Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* [Corrugated cardboard from raw material to the press: proceedings of the international scientific-practical conference]. St. Petersburg, 2008. pp. 27–30. (in Russ.).
3. Smolin A.S., Shabiev R.O., Iakkola P. *Khimia rastitel'nogo syr'ia*, 2009, no. 1, pp. 177–184. (in Russ.).
4. Koverninskii I.N., Dul'kin D.A., Dubovyi V.K., Kozhevnikov S.Iu. *Fizikokhimiia rastitel'nykh polimerov: materialy IV Mezhdunar. konf.* [Physical Chemistry of Plant Polymers: materials of IV International Conference]. Arkhangelsk, 2011, pp. 133–134. (in Russ.).
5. Kozhevnikov S.Iu., Dubovyi V.K. *Tseliuloza. Bumaga. Karton*, 2010, no. 10, pp. 51–52. (in Russ.).
6. Shabiev R.O., Smolin A.S., Kozhevnikov Iu.S., Koverninskii I.N. *Khimia rastitel'nogo syr'ia*, 2014, no. 4, pp. 263–270. (in Russ.).
7. Koverninskii I.N., Dul'kin D.A., Kozhevnikov S.Iu. *Problemy mekhaniki tseliulozno-bumazhnykh materialov: material I Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.* [Problems of the pulp and paper materials: The material I International Scientific and Technical Conference]. Arkhangelsk, 2011, pp. 52–56. (in Russ.).

Received January 28, 2016

Revised February 25, 2016

