

ропоры с полушириной менее 0,5 нм, практически недоступны для адсорбции J₂ и МГ, однако J₂, имеющий меньший эффективный диаметр молекулы, должен сорбироваться по промежуточному типу между адсорбцией гептана и МГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фадеев С.М., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А., Богданович Н.И. Пиролиз ЛСТ в присутствии карбоната и сульфата натрия // Экология северных территорий России, Т.2: мат-лы междунаро. конф., Арх-к, ИЭПС УрОРАН, 2002, с.585-590.

2. Богданович Н.И., Добеле Г.В., Цаплина С.А., Фадеев С.М., Кузнецова Л.Н. Термохимическая активация технических лигнинов сульфатом и карбонатом натрия // Современные теоретические модели адсорбции в пористых средах: мат-лы Всерос.сим. с участием иностран. ученых, М. ИФХ РАН, 1999, с.65.

3. Богданович Н.И. Пиролиз технических лигнинов //Изв. ВУЗов, Лесной журнал 1998, № 2-3, с.120-132.

УДК 676.2 : 501

И.В. Войтов, д-р техн. наук, проф., ректор rector@belstu.by
(БГТУ, г. Минск)

КОНЦЕПТУАЛЬНОЕ РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА

В технологии бумаги и картона широко используют различные волокнистые полуфабрикаты (первичные и вторичные), а также функциональные (для проклейки, упрочнения, наполнения и т.д.) и процессные (для управления электрокинетическим потенциалом и дисперсностью присутствующих частиц дисперсной фазы, а также для структурообразования, удержания, флокуляции и т.д.) химические вещества. Эффективность применения химических веществ зависит от многих технологических факторов, поскольку технология получения бумаги и картона относится к сложным химико-технологическим системам [1]. Качество готовой продукции зависит от каждой стадии производственного цикла [1, 2], а на ее себестоимость влияют расходы применяемых химических веществ.

Применяемые волокнистые полуфабрикаты, получаемые из хвойных и лиственных пород древесины, отличаются морфологическим строением, размерами, фракционным составом и, следовательно, бумагообразующими свойствами. Целлюлозные волокна относятся к

первичным волокнистым полуфабрикатам; они имеют, как правило отрицательный электрокинетический потенциал, который изменяется от -25 до -120 мВ. Макулатурное сырье относится к вторичным волокнистым полуфабрикатам; его переработка сопровождается определенными технологическими трудностями, среди которых следует отметить необходимость вынужденного повышения расходов применяемых химических веществ для придания бумаге и картону требуемого комплекса регламентируемых показателей качества. На поверхности макулатурных волокон находятся частицы дисперсной фазы ранее использованных функциональных и процессных химических веществ; поэтому электрокинетический потенциал волокон находится в диапазоне от -25 до $+25$ мВ.

Функциональные химические вещества представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются, как правило, частицы размером $50-250$ мкм с отрицательным электрокинетическим потенциалом (от -25 до -120 мВ), а дисперсионной средой – вода. В качестве процессных химических веществ применяют разнообразные водорастворимые соединения (электролиты, полиэлектролиты и др.), отличающиеся физико-химическими свойствами – структурой, степенью полимеризации, молекулярной массой, содержанием положительно и/или отрицательно заряженных групп и др.

Известно [2], что процессы проклейки, упрочнения и наполнения являются конкурирующими.

Существующая технология бумаги и картона основана на протекании процессов проклейки, упрочнения и наполнения в режиме гомокоагуляции [2]. Протекающие коллоидно-химические взаимодействия между присутствующими в бумажных массах частицами функциональных веществ и молекулами процессных химических веществ приводят к тому, что образуются коагуляты (агломераты), не способные равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). Одной из основных причин является, по нашему мнению [2], то, что коагуляты являются не только крупнодисперсными и разновеликими (их размер изменяется от 1800 до 6500 нм), но и электронейтральными. Такие коагуляты обладают пониженной степенью удержания в структуре бумаги и картона, которая не превышает 65% при использовании первичных (целлюлозных) волокон и составляет $35-45\%$ при использовании вторичных (макулатурных) волокон. Укрупненные частицы дисперсной фазы, имеющие размер $2500-6500$ нм, удерживаются в структуре бумаги и картона механически, а удержание остальных частиц размером

1800–2500 нм [2] объясняется известными теориями гидроксида алюминия и координационной [1].

Основной нерешенной проблемой в технологии бумаги и картона является проблема повышения степени удержания частиц дисперсной фазы функциональных и процессных химических веществ. Особую роль играют коллоидно-химические взаимодействия, протекающие в бумажных массах.

К одним из перспективных способов решения этой актуальной проблемы является, по нашему мнению, способ, основанный на смещении процессов проклейки, упрочнения и наполнения из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц. Протекающие коллоидно-химические взаимодействия позволяют сначала получить новые комплексы (проклеивающие, упрочняющие наполняющие) в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц, а затем обеспечить равномерное распределение их монослоем и прочную фиксацию на поверхности волокон. Такой режим, как доказано нами [2], обеспечивает компенсацию потери гидрофобности (до 5–8%) и прочности (до 8–17%) при производстве клееных видов бумаги и картона, а использование слабоосновного катионного полиэлектролита в количестве 0,8–1,5 кг/т позволяет заменить 10–12 кг/т электролита.

Приведенные ниже результаты исследований, представленные на рис. 1 применительно, например к гидродисперсиям модифицированной канифоли (ГМК), подтверждают целесообразность смещения протекающих процессов проклейки, упрочнения и наполнения из традиционного режима гомокоагуляции (существующая технология) в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц (разработанная технология).

Нами впервые установлено, что в присутствии электролита коагуляционный процесс протекает в двух областях. В первой области коагуляции образуются коагуляты, способные при определенных условиях к пептизации (дезагрегированию), в то время как коагуляты, образовавшиеся во второй области, не способны к пептизации.

В первой области электролитной коагуляции (например, применяют гидродисперсии модифицированной канифоли (ГМК)), когда в дисперсную систему добавляют первую порцию электролита, из коагулюмов формируются коагуляты, способные к пептизации; их размер не превышает 1080 нм, а электрокинетический потенциал находится в области критических значений (от –20 до +20 мВ); степень агрегирования коагулюмов не превышает 10. Образовавшиеся коагуляты, как установлено нами [2], способны к пептизации (дезагрегированию).

Однако процессы проклейки, упрочнения и наполнения протекают в режиме гомокоагуляции из-за того, что размеры коагулятов являются достаточно большими.

Последующее добавление в дисперсную систему электролита (второй порции) приводит к пептизации (дезагрегированию) коагулятов. В этом случае, как установлено нами [2], можно заменить вторую порцию электролита (10–12 кг/т) на слабоосновной катионный полиэлектролит (0,8–1,5 кг/т). Пептизированные частицы являются мелкодисперсными (размер не превышает 210 нм) и положительно заряженными (электрокинетический потенциал возрастает до +35 мВ при

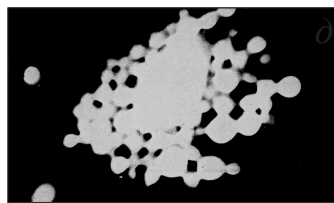
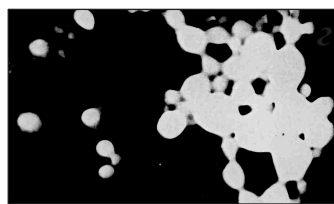
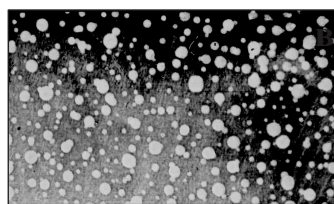
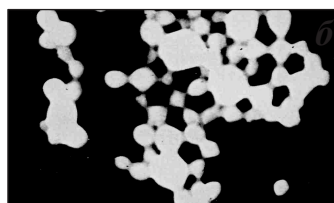
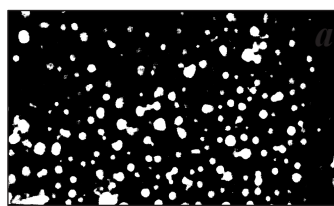


Рисунок 1 – Микрофотографии исходной ГМК (а), коагулятов (б, с и д) и пептизированных частиц (е) при увеличении x500

использовании второй порции электролита и до +50 мВ при использовании слабоосновного катионного полиэлектролита). Процессы проклейки, упрочнения и наполнения протекают в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц (разработанная технология).

Во второй области электролитной коагуляции ГМК, в дисперсную систему дополнительно добавляют следующую (третью порцию) электролита, коагуляционный процесс возобновляется. Результатом этого является образование крупнодисперсных и разновеликих (их размер изменяется от 4200 до 6500 нм) электронейтральных коагулятов. Процессы проклейки, упрочнения и наполнения протекают в режиме гомокоагуляции (существующая технология).

Анализ микрофотографий (рис. 1) свидетельствует о том, что размеры коагулятов (б), образовавшихся в первой области электролитной коагуляции ГМК, меньше размеров коагулятов (с и д), образовавшихся во второй области коагуляции. Размеры пептизированных частиц (е) максимально приближаются к размеру частиц дисперсной фазы исходной ГМК (а).

Для образования пептизирующихся коагулятов и получения из них пептизированных частиц должны выполняться следующие основные условия:

- частицы дисперсной фазы в исходной ГМК должны иметь радиус не более 10^{-8} м и ξ -потенциал не более -90 мВ;

- повышение дисперсности системы способствует углублению протекающего процесса пептизации;
- эффективная толщина диффузной части двойного электрического слоя не должна превышать $3 \cdot 10^{-10}$ м (3 Å);
- константа Гамакера, учитывающая когезионное взаимодействие частиц между собой, не должна превышать 10^{-20} Дж;
- пептизирующиеся коагуляты должны представлять коагуляционные структуры с высокой подвижностью частиц относительно друг друга за счет разделения мест контактов прослойками дисперсионной среды (воды);
- толщина прослойки дисперсионной среды h_0 должна быть не менее $2 \cdot 10^{-10}$ м;
- необходимо уменьшать эффективную константу Гамакера A^* , характеризующую когезионное и адгезионное взаимодействие, до 10^{-21} Дж и менее; для этого дисперсная система должна содержать требуемые формы пептизирующих катионов с учетом коллоидно-химических свойств применяемых ГМК;

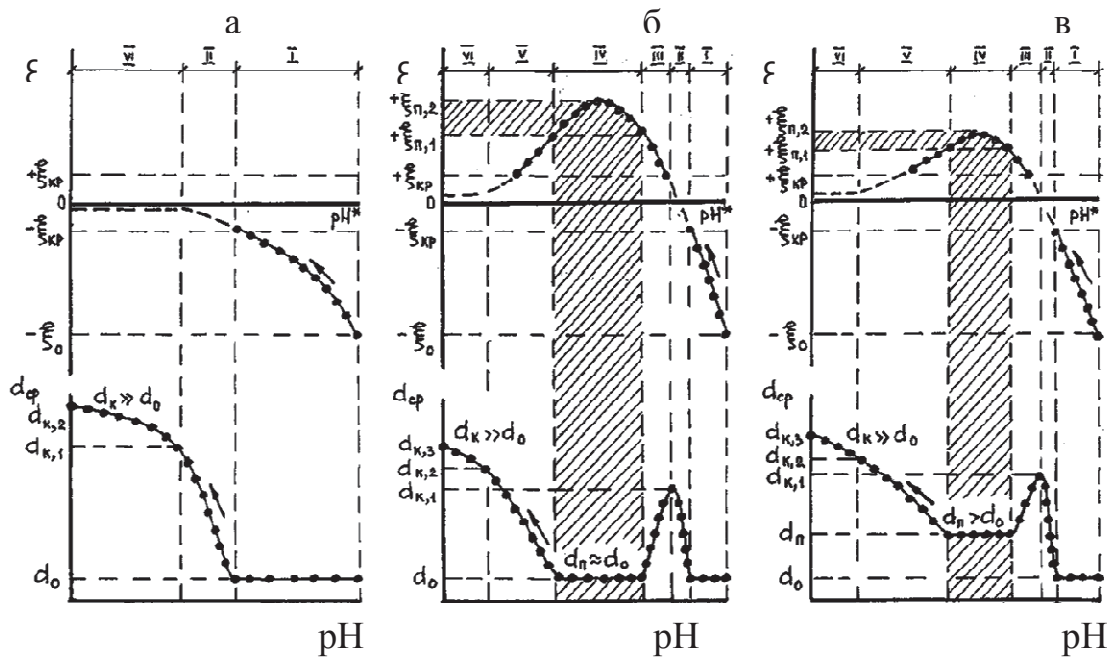


Рисунок 2 – Влияние рН дисперсной системы на ξ -потенциал и размеры (d_{cp}) частиц при проклейке, упрочнении и наполнении бумажной массы в режимах гомокоагуляции (а), гетероадагуляции (б) и промежуточном режиме (в)

- для отталкивания поверхностных слоев расклинивающее давление (суммарный параметр, учитывающий как силы отталкивания, так и силы притяжения, действующие в пленке) должно быть положительным, что соответствует уменьшению энергии Гиббса с ростом толщины пленки.

О смещении процессов проклейки, упрочнения и наполнения в из режима гомокоагуляции (а) к режиму гетероадагуляции (б) и о существовании промежуточного режима (в) свидетельствуют зависимости, приведенные на рис. 2.

Из рис. 2, б видно, что пептизированные частицы имеют размер $d_{п}$, максимально близкий к исходным размерам частиц дисперсной фазы d_0 ; они являются мелкодисперсными и положительно заряженными. Их электрокинетический потенциал ξ является положительным и находится в диапазоне от $\xi_{п,1}$ до $\xi_{п,2}$. При пептизации выполняются два условия: во-первых, $d_{п} \approx d_0$ и, во-вторых, $\xi_{п,1} \leq \xi \leq \xi_{п,2}$.

Коагуляты имеют размер $d_{к}$, значительно превышающий d_0 и электрокинетический потенциал в области критических значений ($-\xi_{кр} \leq \xi \leq +\xi_{кр}$).

К положительным аспектам, подтверждающим необходимость дополнительного присутствия в дисперсной системе оптимального количества катионного полиэлектролита $R_{опт}$, % от абсолютно сухого волокна, относится снижение содержания взвешенных веществ C , мг/л, в регистровой воде за счет повышения степени удержания волокна $СТУ_{в}$, %, и функциональных химических веществ $СТУ_{к}$, %. Применение слабоосновного (ППЭС) или сильноосновного (ПДМДААХ) катионного полиэлектролита способствует улучшению качества бумаги и картона. Об этом свидетельствуют данные, представленные в табл. Видно, что впитываемость при одностороннем смачивании Y_1 , г/м², уменьшается, степень проклейки по штриховому методу Y_2 , мм, повышается, влагонепрочность Y_3 , %, и разрывная длина Y_4 , м возрастают.

Таблица – Состав дисперсной системы и ее основные свойства

Состав дисперсной системы			Основные свойства дисперсной системы					
$R_{опт}$	pH*	C	$СТУ_{в}$	$СТУ_{к}$	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
«Целлюлозные волокна – ГМК – электролит»								
–	7,2	11,8	94,3	70,4	17,0	2,4	2,6	4 600
«Целлюлозные волокна – ГМК – электролит – ППЭС»								
0,030	7,0	0,2	99,3	96,4	17,5	2,4	12,5	4 950
«Целлюлозные волокна – ГМК – ППЭС – электролит»								
0,035	6,9	1,8	99,2	89,3	23,0	2,1	9,8	4 750
«Целлюлозные волокна – ППЭС – ГМК – электролит»								
0,040	6,8	3,9	99,0	92,2	26,5	2,0	5,8	5 100
«Целлюлозные волокна – ГМК – электролит – ПДМДААХ»								
0,015	7,0	9,4	96,5	93,0	14,2	2,4	7,2	5 500
«Целлюлозные волокна – ГМК – ПДМДААХ – электролит»								
0,035	7,1	5,5	98,4	65,6	36,7	1,4	8,5	5 300
«Целлюлозные волокна – ПДМДААХ – ГМК – электролит»								
0,050	6,8	4,0	98,7	61,3	38,0	1,4	6,5	5 320

Из таблицы видно, что последовательность введения ГМК, электролита и катионного полиэлектролита оказывает существенное влияние на свойства дисперсных систем и полученных из них образцов бумаги (элементарных слоев картона). Поэтому рассматриваемая схема добавления химикатов к целлюлозным волокнам (в частности, по последовательности 1 «ГМК → электролит → катионный полиэлектролит») является, на наш взгляд, оптимальной при изготовлении высококачественных видов бумаги и картона, проклеенных ГМК в кислой и нейтральной средах.

Однако для повышения влагопрочности клееных видов бумаги и картона целесообразно использовать другую схему добавления химикатов к целлюлозным волокнам, а именно «ГМК → катионный полиэлектролит → электролит» (последовательность 2). Установлено, что введение в систему сильноосновного катионного полиэлектролита ПДМДААХ ($R = 0,035$) способствует не только увеличению влагопрочности Y_3 образцов бумаги от 2,6 до 8,5%, но и повышению разрывной длины Y_4 от 4600 до 5300 м. Это можно объяснить повышением прочности структурированной сетки в результате увеличения степени флокуляции проклеенных целлюлозных волокон.

Следует подчеркнуть достоинства третьей схемы добавления химикатов к целлюлозным волокнам (последовательность 3 «катионный полиэлектролит → ГМК → электролит»). Эта схема рекомендуется нами при изготовлении слабоклееных бумаги и картона из волокнистого сырья с повышенным содержанием в нем мелковолокнуистой фракции. Особенно заметно этот эффект проявляется при использовании в дисперсных системах сильноосновных катионных полиэлектролитов в целом и ПДМДААХ в частности.

Следовательно, полученные данные свидетельствуют о целесообразности применения катионных полиэлектролитов при получении высококачественных видов бумаги и картона.

Таким образом, смещение процессов проклейки, упрочнения и наполнения из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц является необходимым условием при получении бумаги и картона улучшенного качества. Экологичность действующих производств повышается за счет максимального увеличения степени удержания в структуре бумаги и картона присутствующих функциональных и процессных химических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1 Фляте, Д.М. Свойства бумаги / Д.М. Фляте. – С-Пб: Лань, 2012.

2 Черная, Н.В. Технология производства бумаги и картона : учеб. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности «Химическая технология переработки древесины» / Н.В. Черная, В.Л. Колесников, Н.В. Жолнерович. – Минск: БГТУ, 2013. – 435 с.

УДК 676 : 338

Н.В. Черная¹, проф., д-р техн. наук
Е.В. Дубоделова¹, ст. препод., канд. техн. наук katedubodelova@tut.by
И.П. Деревяго², зав. отделом, доц., канд. экон. наук
(¹БГТУ, ²ГНУ «НИЭИ Министерства экономики РБ», г. Минск)

СОСТОЯНИЕ СОВРЕМЕННОГО РЫНКА БУМАЖНОЙ И КАРТОННОЙ ПРОДУКЦИИ

Инвестирование в промышленность основывается на анализе комплекса факторов, среди которых роль маркетинговых исследований сложно недооценить. Согласно статистическим данным за 2016 г. количество инновационно-активных организаций целлюлозно-бумажного производства (далее ЦБП) и издательской деятельности (далее ИД) Республики Беларусь за период 2011-2015 гг. варьировало от 6 до 9 единиц. При этом их удельный вес в общем числе организаций промышленности составлял достаточно высокую величину – от 10,2 до 15% [1]. Структура затрат на технологические инновации показана на рисунке 1.

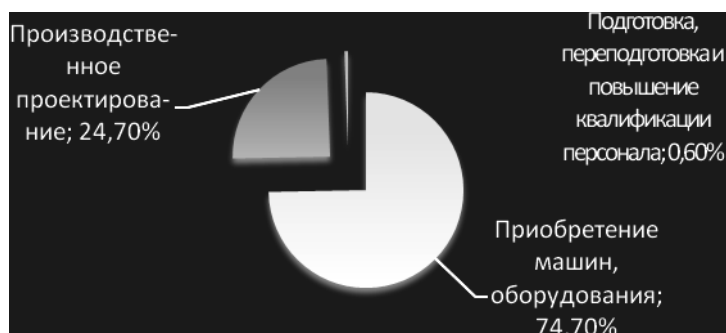


Рисунок 1 – Структура затрат на технологические инновации организаций ЦБП и ИД Республики Беларусь

Из рисунка 1 видно, что основные средства в РБ выделялись на техническое перевооружение отрасли. При этом в структуре инноваций за указанный период отсутствовали такие важные элементы развития отрасли как: исследования и разработки; приобретение новых и высоких технологий; компьютерных программ, баз данных и маркетинговые исследования. Для выбора направления развития отрасли ЦБП и ИД на текущий период необходимо проанализировать состоя-