

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.2.024.73

А. А. Драпеза, аспирант (БГТУ); А. В. Костюкевич, аспирант (БГТУ);
Н. В. Черная, профессор (БГТУ); Н. В. Жолнерович, ст. преподаватель (БГТУ);
Л. С. Ещенко, профессор (БГТУ); Л. Ю. Малицкая, науч. сотрудник (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ АЛЮМОКАЛЬЦИЙСУЛЬФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

На сегодняшний день существует большое количество бумаг, которые выпускаются с применением в композиции минеральных соединений. Традиционными наполнителями являются мел, каолин и бланфикс. Однако каждый из них обладает преимуществами и недостатками. Поэтому научный и практический интерес представляет разработка новых наполнителей.

Целью данной работы является исследование влияния алюмокальцийсульфатных соединений на зольность, разрывную длину, сопротивление разрыву, удлинение образцов бумаги и картона.

For today there is a considerable quantity of papers which are discharged with application in a composition of mineral mergences. Traditional fillers are: a chalk, kaolin and a blancfixe. However each of them possesses advantages and lacks. Therefore scientific and practical interest is represented by exploitation of new fillers.

The purpose of the yielded work is influence research new fillers on ash content, breaking length, tensile strength, elongation paper and cardboard.

Введение. На сегодняшний день существует большое количество бумаг с применением в композиции минеральных соединений, введение которых приводит как к изменению показателей качества бумаги, так и замене части дорогостоящего целлюлозного волокна на более дешевое минеральное сырье. Поэтому ежегодно ассортимент минеральных соединений неуклонно расширяется [1]. По способу введения порошковые минеральные соединения разделяются на наполнители, добавляемые в процессе приготовления бумажной массы, и пигменты, наносимые на поверхность бумаги как один из компонентов покровной пасты [2].

В результате использования наполнителей улучшается непрозрачность, гладкость и лоск после каландрирования, воздухопроницаемость, белизна, просвет, упругопластические и печатные свойства.

Однако применение наполнителей ухудшает прочностные показатели бумаги, а также вызывает склонность ее к пылению при печати [3].

В настоящее время мировая промышленность располагает значительным ассортиментом разнообразных по своим свойствам наполнителей [4].

Традиционными наполнителями являются мел, каолин и бланфикс. Однако каждый из них обладает преимуществами и недостатками. Например, мел в кислой среде разлагается с выделением углекислого газа; каолин обладает сравни-

тельно невысокой белизной, но общее достоинство этих наполнителей – невысокая стоимость [5].

Ежегодное потребление наполнителя увеличивается. Это, прежде всего, связано как с увеличением объема потребления бумаги и картона, так и расширением ассортимента целлюлозосодержащих композиционных материалов с использованием наполнителей. Известно [6], что традиционные наполнители являются природными соединениями и по мере увеличения их потребления истощаются месторождения минеральных соединений высокого качества. При этом стоимость товарного наполнителя увеличивается за счет увеличения затрат на его обогащение и очистку [7]. Следовательно, актуальной проблемой является проблема альтернативной замены традиционно используемых наполнителей.

К перспективным наполнителям относятся соединения, полученные специфической обработкой отходов производства химических предприятий. Поэтому научный и практический интерес представляет решение проблемы альтернативной замены природных соединений на алюмокальцийсульфатные соединения.

Целью данной работы является исследование влияния алюмокальцийсульфатных соединений на зольность, разрывную длину, сопротивление разрыву, удлинение целлюлозосодержащих композиционных материалов.

Основная часть. Объектом исследования являлись образцы бумаги и элементарные слои картона, содержащие алюмокальцийсульфатные соединения в виде дисперсной системы $Al_2(SO_4)_3-CaCO_3-NaOH-Na_2CO_3-H_2O$. Последние получали из карбонатного отхода и сульфата алюминия различных концентраций.

Условия получения алюмокальцийсульфатных соединений представлены в табл. 1.

Структуру и элементный состав дисперсионных систем $Al_2(SO_4)_3-CaCO_3-NaOH-Na_2CO_3-H_2O$ анализировали на электронном микроскопе JEOL 5610 LV (рис. 1 и 2).

Анализ рис. 1 и 2 показал, что концентрация исходных реагентов оказывает существенное влияние на морфологию образующейся твердой фазы, характеризующейся полидисперсным составом. Для образца (рис. 1), полученного из разбавленного раствора сульфата алюминия, характерно наличие двух видов частиц, большую часть которых составляют крупные кристаллы пластинчатой формы, вероятно $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, имеющие размер 40–60 мкм. Присутствуют также и мелкие частицы размером до 5–10 мкм, по форме близкие к сферическим, что характерно для гидратированного оксида алюминия.

Дисперсный состав осадка, полученного из концентрированных реагентов, что видно из табл. 1, отличался как формой, так и размером частиц. Характерно, что в этом случае образуются частицы пластинчатой и чешуйчатой формы с размером 15–20 мкм. Одновременно присутствуют пластинки вытянутой формы длиной около 10 мкм. Следовательно, для получения мелкодисперсных наполнителей необходимо использование более концентрированных растворов сульфата алюминия.

Исследования влияния алюмокальцийсульфатных соединений на свойства целлюлозосодержащих материалов основывались на изучении и анализе образцов бумаги, полученных из сульфатной хвойной беленой целлюлозы (ГОСТ 9571-89). Степень помола волокнистой суспензии составляла 42°ШР. В волокнистую суспензию вводили 2%-ный раствор сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85), нейтральную гидродисперсию модифицированной канифоли

марки ТМ (ТУ РБ600012243007-2000) и 5%-ную суспензию алюмокальцийсульфатного соединения (образцы 1 или 2). Для сравнения эффективности действия алюмокальцийсульфатных соединений изготавливали и испытывали образцы бумаги с каолином. Количество вводимых химикатов в волокнистую суспензию перед изготовлением образцов бумаги представлено в табл. 2.



Рис. 1. Микрофотография образца 1, полученного в системе $Al_2(SO_4)_3-CaCO_3-NaOH-Na_2CO_3-H_2O$



Рис. 2. Микрофотография образца 2, полученного в системе $Al_2(SO_4)_3-CaCO_3-NaOH-Na_2CO_3-H_2O$

Таблица 1

Условия получения суспензий в системе $Al_2(SO_4)_3-CaCO_3-NaOH-Na_2CO_3-H_2O$

Номер образцов	Условия получения			Результаты исследования			
	Исходные реагенты		рН суспензии	Содержание в продукте, мас. %			Потеря массы образца при 850°С, мас. %
	Содержание СаО в суспензии, мас. %	Сульфат алюминия, моль/л		Al_2O_3	СаО	SO_4^{2-}	
1	5	0,4	4,2	9,3	10,1	39,9	27,9
2	15	0,9	4,2	19,6	26,4	35,3	27,6

Таблица 2
Количество вводимых химикатов

Номер бумажного образца	Вводимые химикаты, % от абсолютно сухого волокна (а. с. в.)		
	Минеральное соединение	Канифольный клей ТМ	Сульфат алюминия (до рН 4,5)
Образец 1 – алюмокальцийсульфатное соединение			
1	6	0,6	0,89
2	9		0,91
3	12		0,93
4	15		0,96
Образец 2 – алюмокальцийсульфатное соединение			
5	6	0,6	0,63
6	9		0,73
7	12		0,75
8	15		0,78
Каолин			
9	6	0,6	0,63
10	9		0,52
11	12		0,46
12	15		0,45

Образцы бумаги массой 80 г/м² получали на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (фирма «Ernst Naage», Германия). Физико-механические показатели образцов бумаги оценивали по разрывной длине, сопротивлению разрыву и удлинению (ISO 1924-2), определенных на разрывной машине фирмы «Lorentzen & Wettre» (Швеция). Гидрофобность образцов бумаги определяли поверхностной впитываемостью воды при одностороннем смачивании бумаги по методу Кобба. Белизну образцов бумаги измеряли на фотометре белизны и цветовых характеристик «КОЛПР» по ГОСТ 30113. Степень удержания наполнителей в структуре образцов бумаги оценивали по зольности [8].

Результаты испытаний образцов бумаги приведены на рис. 3–9.

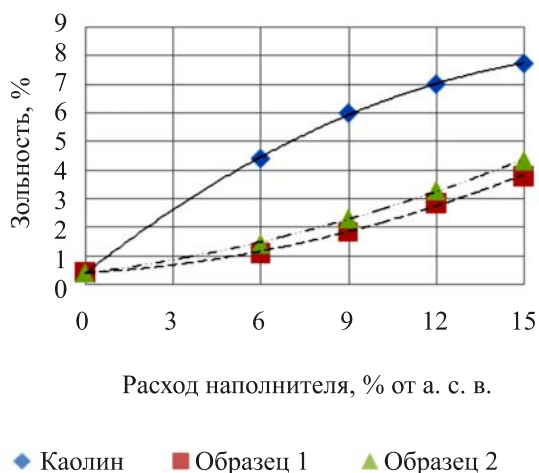


Рис. 3. Влияние расхода и вида наполнителя на зольность образцов бумаги

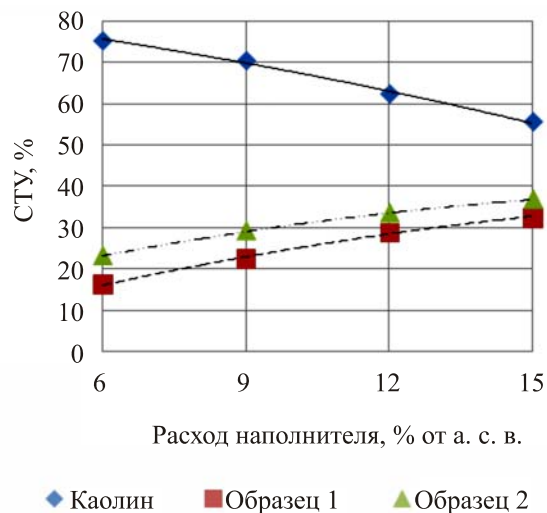


Рис. 4. Влияние расхода и вида наполнителя на его степень удержания в образцах бумаги

Как показано на рис. 3, с увеличением расхода минерального соединения от 6 до 12% от а. с. в. происходит увеличение зольности. Для образцов 1 и 2 этот показатель изменяется в диапазоне 1,1–4,4%, а для каолина в диапазоне 4,4–7,7%. Кривые зависимости степени удержания минеральных соединений от их расхода (рис. 4) имеют неоднозначный характер, т. к. степень удержания образцов 1 и 2 увеличивается от 16,2 до 37%, при этом большее увеличение наблюдается у образца 2 (с 23 до 37%). В свою очередь, для каолина наблюдается уменьшение показателя степени удержания наполнителя в структуре бумаги с 75 до 55%.

Однако при использовании современных высокоэффективных бинарных систем удержание компонентов бумажной массы способствует увеличению этого показателя до 70% [9].

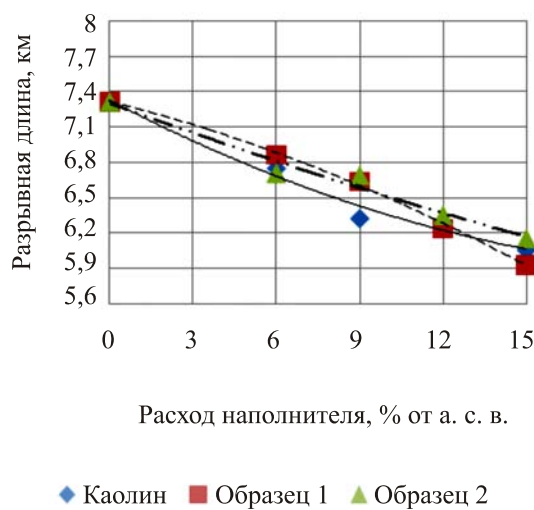


Рис. 5. Влияние расхода и вида наполнителя на разрывную длину образцов бумаги

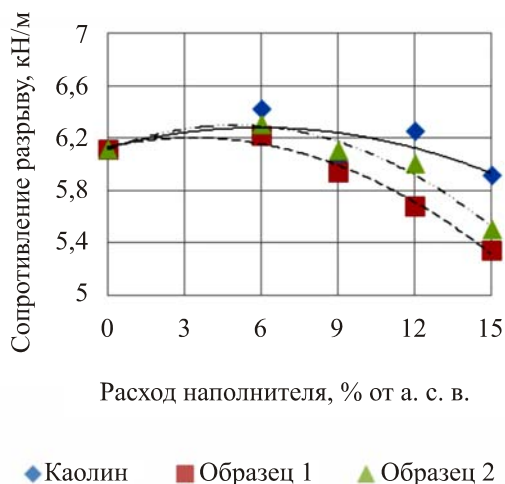


Рис. 6. Влияние расхода и вида наполнителя на сопротивление разрыву образцов бумаги

Сопоставительный анализ рис. 5–7 свидетельствует о том, что с увеличением расхода нового минерального соединения с 6 до 15 % от а. с. в. разрывная длина (рис. 5) находится в диапазоне 7300–6000 м. При этом разрывная длина образцов бумаги с использованием данных соединений отличается незначительно друг от друга (около 2%). Так при расходе минерального соединения 9% от а. с. в. минимальное значение разрывной длины оказалось у каолина равное 6350 м, а максимальное значение для образца 2 – 6700 м.

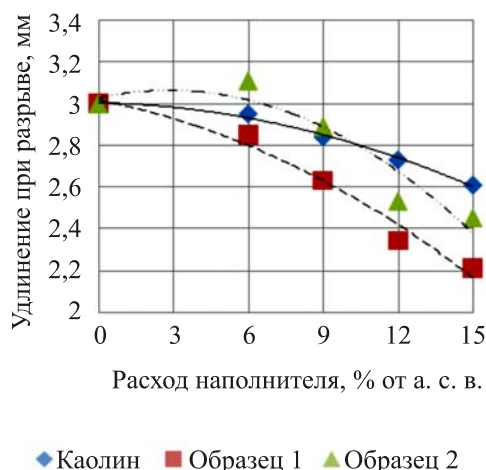


Рис. 7. Влияние расхода и вида наполнителя соединения на сопротивление разрыву образцов бумаги

Характер изменения зависимостей сопротивления разрыву (рис. 6) и удлинения (рис. 7) аналогичен зависимостям по разрывной длине. При увеличении расхода минеральных соединений от 6 до 12% от а. с. в. происходит монотонное снижения показателей качества. Однако, обращает на себя внимание тот факт, что для показателя качества сопротивление разрыву при расходе минерального соединения до

6% от а. с. в. наблюдается некоторое увеличение. Так например для каолина сначала сопротивление разрыву увеличивается от 6100 м до 6400 м, а затем снова уменьшается. Следует отметить, что образец 2 по сравнению с образцом 1 меньше ухудшает эти показатели качества (не более 2%).

Такое поведение механических показателей связано с дисперсностью вводимых соединений. Так, при относительно большом размере частиц дисперсной фазы минеральных соединений появляется большое количество воздушных полостей, волокна получают оптимальную «свободу», и при сушке происходит их усадка и скручивание, что приводит к уменьшению прочности бумаги из-за увеличения расхода минерального соединения [10].

Впитываемость при одностороннем смачивании (ВПИТ), как видно из рис. 8, для всех наполнителей возрастает. Это можно объяснить повышением гидрофобности образцов бумаги из-за увеличения в их структуре пор и капилляров, благоприятно влияющих на проникновение воды. Получено, что избыточное содержание алюмокальцийсульфатных соединений (более 15%) в волокнистой суспензии способствует повышению пористости образцов бумаги и, следовательно, снижению межволоконных сил.

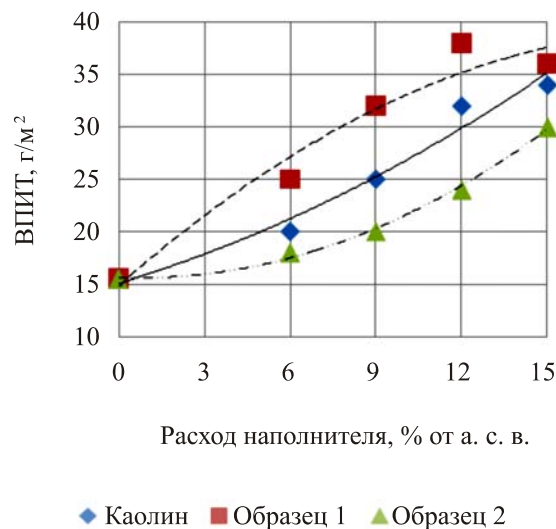


Рис. 8. Влияние расхода и вида наполнителя на впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги

Однако обращает внимание на себя тот факт, что при расходе наполнителя от 6 до 15% от а. с. в. впитываемость при одностороннем смачивании для всех наполнителей находится в регламентируемом диапазоне (ГОСТ 9168-80).

Белизна образцов бумаги (рис. 9) увеличивается от 63 до 71% при повышении расхода наполнителя. Причем в аналогичных условиях белизна образцов бумаги при использовании каолина

превышает белизну бумаги с использованием алюмокальцийсульфатных соединений. Данная закономерность объясняется тем, что наполнители с более высокими, чем у целлюлозы показателями преломления, увеличивают белизну вследствие высокого рассеяния на поверхности наполнитель – воздух. Поскольку коэффициент рассеяния прямо пропорционален удельной поверхности, приходящейся на единицу массы бумаги, то важную роль в формировании оптических свойств бумаги играет размер частиц наполнителя. При уменьшении частиц наполнителя влияние его на белизну бумаги повышается. Это происходит потому, что по мере уменьшения размера частиц возрастает их число в единице объема бумаги. Поэтому увеличивается число поверхностей раздела наполнитель – воздух, через которые свет должен проходить и, преломляясь, отражаться [11].

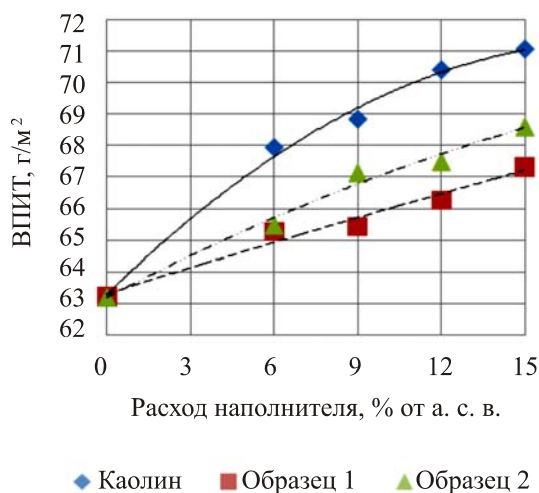


Рис. 9. Влияние расхода и вида наполнителя на белизну по ISO образцов бумаги

Кроме того, меньшее значение белизны у образцов 1 и 2 (от 63 до 67%) по сравнению с каолином (от 63 до 71%) связано, видимо, и с меньшей степенью удержания наполнителя.

Заключение. Таким образом, анализ графических зависимостей показывает, что алюмокальцийсульфатные соединения могут использоваться в качестве наполнителей при производстве целлюлозосодержащих композиционных материалов. При этом решаются две задачи: замена дорогостоящего целлюлозного сырья на более дешевый минеральный наполнитель и замена традиционно используемого каолина, импортируемого из-за рубежа за валютные средства, на разработанные отечественные алюмокальцийсульфатные наполнители.

При этом модифицирование карбонатного отхода необходимо проводить из концентрированных растворов, т. к. при высоких концентрациях исходных реагентов образуются частицы пластинчатой и чешуйчатой формы (средний диаметр частиц 15–20 мкм), что повышает сте-

пень удержания наполнителя. При этом наполнители, приготовленные из концентрированных растворов, в меньшей степени снижают показатели качества образцов бумаги по сравнению с наполнителями, полученными из растворов с низкой концентрацией [12].

Алюмокальцийсульфатные наполнители целесообразно вводить в волокнистую суспензию, содержащую частицы дисперсной фазы гидродисперсии модифицированной канифоли марки ТМ, в количестве 6–9% от а. с. в. После равномерного распределения химикатов в волокнистую суспензию необходимо вводить раствор электролита (сульфата алюминия) в количестве, обеспечивающим рН бумажной массы 4,5–5,2.

Литература

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов (гл. ред.) [и др.]. – СПб.: Политехника, 2006. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 2: Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит / М. Остреров [и др.]. – 2006. – 499 с.
2. Половинкин, В. Л. Карбонат кальция – наполнитель и пигмент в бумажной промышленности / В. Л. Половинкин, Ш. О. Минасян // Бумага и целлюлоза, 1975. – 31 с.
3. Половинкин, В. Л. Минеральные наполнители и прочностные свойства бумаги / В. Л. Половинкин, С. В. Благодатских // Бумага и целлюлоза, 1975. – 26 с.
4. Фляте, Д. М. Технология бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 440 с.
5. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М.: Лесная пром-сть, 1970. – 695 с.
6. Лапин, В. В. Каолин и оптические свойства бумаги / В. В. Лапин, Д. А. Данилова. – М.: Лесная пром-сть, 1978 г. – 120 с.
7. Фляте, Д. М. Направления развития производства бумаги для письма и печати / Д. М. Фляте // Бумага и целлюлоза, 1990. – 44 с.
8. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С. Ф. Примаков [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1980. – 168 с.
9. Осипов, П. В. Регулирование параметров формирования бумажного полотна в мокрой части машин применением систем химических продуктов / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 8. – С. 68–72.
10. Иванов, С. Н. Синтетические наполнители на основе кремнезема / С. Н. Иванов, В. В. Кузнецкий // Бумага и целлюлоза, 1969. – 44 с.
11. Гадушвили, В. М. Применение кремнийорганических соединений в производстве бумаги / В. М. Гадушвили, О. В. Богданова, Г. Б. Орехова // Бумага и целлюлоза, 1983. – 48 с.
12. Лапин, В. В. Перспективы использования талька в ЦБП / В. В. Лапин // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2009. – № 1. – С. 42–45.

Поступила 26.03.2010