

А. А. Пенкин, ассистент; В. И. Темрук, ген. директор ПУП «Бумажная фабрика» Гознака;
Т. В. Соловьева, профессор

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МРАМОРНОГО КАЛЬЦИТА В ТЕХНОЛОГИИ СПЕЦИАЛЬНЫХ ВИДОВ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ

The industrial way of modifying of calcium carbonate filler based on marble with solution of cationic starch is developed for special kinds of printing paper. The developed plant for preparation of modified filler consists of tank for preparation of filler suspension, two serially working tanks for modifying filler with gate agitators and frequency regulators, and also account tank of solution of cationic starch, pumps, system of pipelines and gates. Preparation and storage of a solution of cationic starch is carried out on equipment already used at the enterprise. Mill trials confirmed that paper producing with modified filler has increasing filler content and higher printability. It allows recommending modified filler to introduction in industrial production of special kinds of printing paper.

Введение. Использование наполнителей в технологии специальных видов бумаги для печати, к которым относится бумага для печати документов, в первую очередь, связано с необходимостью придания ей высоких оптических и печатных свойств – белизны, непрозрачности, красковосприятости, оптической плотности оттиска и др. При этом степень положительного влияния наполнителей на оптические и печатные свойства бумаги в значительной степени определяется их качеством, в частности показателями белизны и химической чистоты. Одним из наиболее распространенных высококачественных наполнителей бумаги для печати в настоящее время является мраморный кальцит, белизна которого достигает 97%, а содержание основного продукта CaCO_3 – 99%.

Применение наполнителей, в том числе и мраморного кальцита, связано с их неполным удержанием (до 90%) в композиции бумаги и известным ухудшением показателей ее механической прочности. Для устранения этих недостатков в мировой практике используется модифицирование наполнителей.

Способ модифицирования наполнителя, описанный в работе [1], предусматривает совместную заварку нативного кукурузного или картофельного крахмала с суспензией карбонатного наполнителя при их соотношении 1 : 1 при температуре 95°C в течение 30 мин, последующее введение в нее раствора сульфата аммония, фильтрование, промывку частиц модифицированного наполнителя и приготовление его водной суспензии требуемой концентрации. Применение карбонатного наполнителя, модифицированного таким методом, обеспечивает повышение его удержания в бумаге и увеличение ее прочности. Существенным недостатком этого способа является его сложность, выраженная в многостадийности процесса модифицирования, а также повышенный расход энергии, обусловленный нагревом наполнителя, присутствующего в исходной суспензии в коли-

честве не менее 45%, при совместной заварке с крахмалом.

Метод модифицирования наполнителя, описанный в [2], частично устраняет эти недостатки. Он включает обработку суспензии каолина предварительно заваренными нативными кукурузным либо картофельным крахмалами с расходом 2,5–10,0% от а. с. каолина при общем содержании сухих веществ в суспензии 30–60%, высушивание полученной суспензии под вакуумом, измельчение модифицированного наполнителя путем механического размола и приготовление его водной суспензии требуемой концентрации. Модифицирование наполнителя приводит к увеличению его удержания в бумаге с 51 до 70% (при расходе наполнителя 20% от а. с. в.) без снижения ее прочности. Недостатком этого способа является повышенный расход энергии, связанный с высушиванием суспензии наполнителя и его механическим размолом.

Способ изготовления бумаги для печати в нейтральной среде, описанный в работе [3], предусматривает использование модифицированного природного карбонатного наполнителя, полученного в присутствии карбоксиметилцеллюлозы при перемешивании в водной среде с добавлением смеси сульфата и хлорида натрия при их соотношении соответственно от 1 : 1 до 1 : 3 и расходе смеси 2,8–3,0% от массы карбоксиметилцеллюлозы. Применение модифицированного наполнителя способствует повышению стойкости поверхности бумаги к выщипыванию с 1,5 до 2,0 м/с и разрывной длины с 4450 до 5620 м. Однако использование таких сильных электролитов, как сульфат и хлорид натрия, сопровождается накоплением их ионов в оборотной воде и возрастанием удельной электропроводности бумажной массы. В результате этого возможно резкое снижение эффективности действия функциональных химических добавок, входящих в композицию бумажной массы, что потребует увеличения их расхода, а также усилит износ металлических поверхностей оборудования, вызванный их коррозией.

Таким образом, известные в настоящее время технологические решения по модифицированию наполнителей в промышленных условиях, на наш взгляд, являются недостаточно эффективными. Это и предопределило необходимость проведения исследований по разработке новой технологии применения модифицированного наполнителя в виде мраморного кальцита в промышленном производстве бумаги для печати.

Основная часть. Цель работы – научное обоснование и разработка технологии использования модифицированного мраморного кальцита в композиции специальных видов бумаги для печати.

При разработке технологии применения модифицированного мраморного кальцита рассматривалось два основных возможных способа его модифицирования. Первый из них основан на формировании на поверхности частиц наполнителя сплошной пленки модификатора. Механизм увеличения прочности бумаги в этом случае объясняется возникновением дополнительных сил связи в зоне контакта модифицированного наполнителя и целлюлозного волокна. Несмотря на высокую эффективность этого метода в отношении увеличения механической прочности бумаги, покрытие частиц наполнителя сплошной пленкой модификатора может привести к существенному ухудшению его оптических свойств, например белизны. Этим объясняется малая пригодность данного способа для модифицирования высококачественных карбонатных наполнителей, в частности мраморного кальцита. Более приемлемым, на наш взгляд, является второй метод модифицирования наполнителей, называемый предварительной флокуляцией, который основан на дискретном распределении модификатора на поверхности частиц наполнителя. Механизм повышения прочности бумаги в этом случае сводится к уменьшению блокирующего действия наполнителя относительно поверхности целлюлозных волокон, в результате снижения его кроющей способности.

Достоинства первого способа модифицирования наполнителя обеспечиваются использованием веществ, обладающих сильным сродством к целлюлозным волокнам – полисахаридов. Преимущества второго метода модифицирования наполнителя создаются за счет применения веществ, вызывающих флокуляцию суспензии наполнителя – катионных флокулянтов. Логично предположить, что использование катионных флокулянтов на основе полисахаридов позволит объединить достоинства обоих рассмотренных выше способов модифицирования. Поэтому в качестве модификатора мраморного кальцита использована нетоксичная, широко распространенная в бумажном производстве, благодаря высокой флокулирующей и связующей способ-

ности, многофункциональная добавка – катионный крахмал.

Разработка технологии осуществлялась с учетом ряда требований, предъявляемых к модифицированию наполнителей способом предварительной флокуляции:

1) размер флокулированных частиц наполнителя должен быть легко регулируемым;

2) флокуляция частиц не должна приводить к ухудшению оптических свойств бумаги;

3) образовавшиеся флокулы должны быть устойчивыми к напряжениям сдвига в технологических потоках бумажного производства.

Первое требование выполнено нами за счет регулирования интенсивности перемешивания суспензии наполнителя при модифицировании.

Второе требование реализовано нами благодаря использованию модифицированного наполнителя с наименьшим радиусом частиц в пределах 8–18 мкм, который не будет вызывать ухудшения оптических свойств бумаги (в первую очередь показателя непрозрачности).

Третье требование выполнено нами в результате определения необходимого места введения модифицированных наполнителей в бумажную массу в технологической схеме производства бумаги.

В результате проведенных исследований на бумагоделательной машине № 2 ПУП «Бумажная фабрика» Гознака была впервые смонтирована промышленная установка для приготовления составов для наполнения бумаги, в основу которой положен разработанный способ модифицирования мраморного кальцита. Технологическая схема установки представлена на рис. 1.

Как видно из рис. 1, разработанная установка состоит из емкости для приготовления суспензии наполнителя 1, двух поочередно работающих емкостей для модифицирования наполнителя 4 с перемешивающими устройствами рамного типа и частотными регуляторами, а также расходной емкости катионного крахмала 8, съемных сит 3, насосов 2, 6, 9, системы трубопроводов и вентиляей. При этом приготовление и хранение раствора катионного крахмала осуществляется на уже используемом на предприятии оборудовании (5, 6, 7).

Необходимость использования перемешивающего устройства рамного типа обусловлена тем, что оно оказывает наименьшие сдвиговые напряжения на частицы модифицированного наполнителя. Благодаря этому модифицированные наполнители обладают равномерным гранулометрическим составом и невысокой полидисперсностью. Привод с частотным регулятором позволяет регулировать частоту вращения перемешивающего устройства и, следовательно, гидродинамические условия модифицирования наполнителей. Этим обеспечивается возможность регулирования размера частиц модифицированных наполнителей.

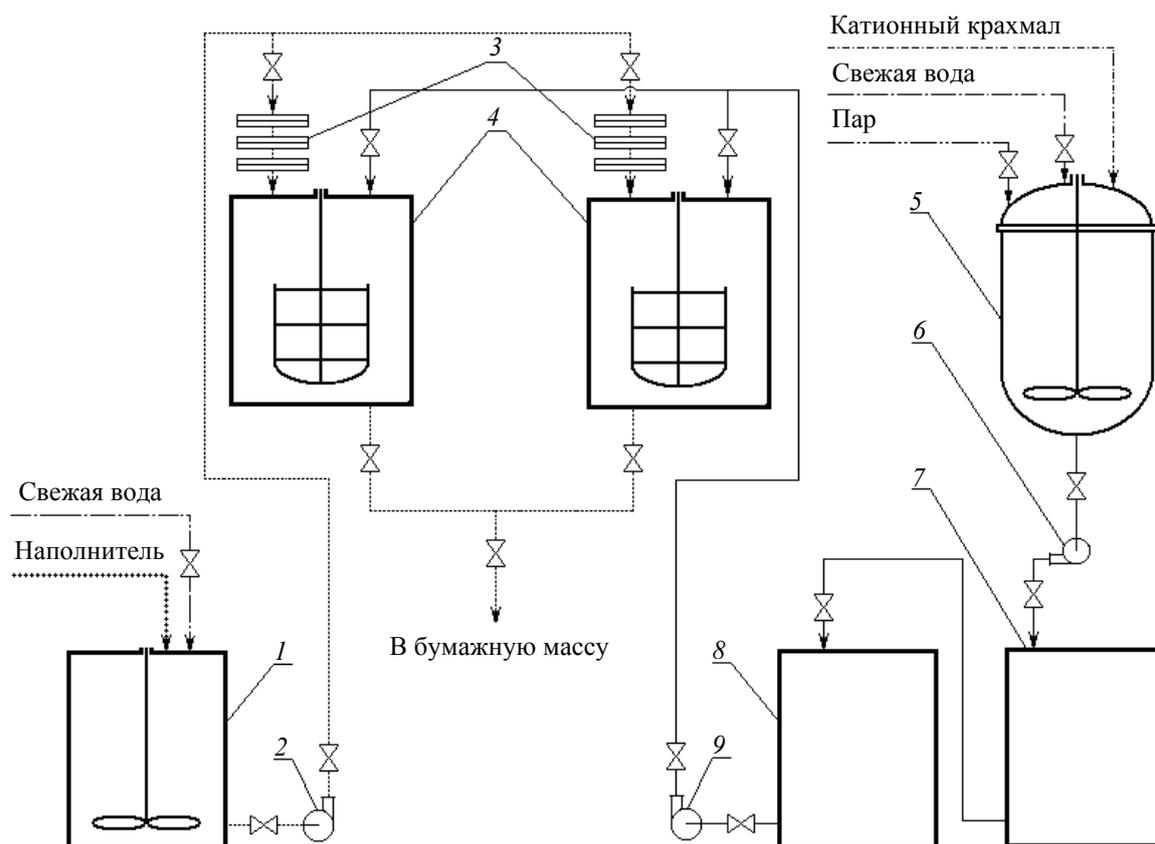


Рис. 1. Технологическая схема приготовления составов для наполнения бумаги на основе мраморного кальцита, модифицированного катионным крахмалом:

- 1 – емкость для приготовления суспензии наполнителя; 2, 6, 9 – насосы;
 3 – съемное сито; 4 – емкость для модифицирования наполнителя;
 5 – реактор приготовления катионного крахмала;
 7 – промежуточная емкость катионного крахмала;
 8 – расходная емкость катионного крахмала

Разработанная технология модифицирования мраморного кальцита катионным крахмалом может быть успешно применена и на уже существующих установках приготовления составов для наполнения бумаги путем адаптации их технологической схемы под условия модифицирования наполнителей. Для этого необходимо оборудовать приводы перемешивающих устройств расходных баков наполнителя частотными регуляторами и установить насос подачи катионного крахмала для модифицирования наполнителей.

Целесообразность достижения максимального положительного эффекта от использования модифицированного мраморного кальцита в композиции бумаги для печати предопределила необходимость разработки технологии их применения, заключающуюся в определении условий и места введения модифицированного наполнителя в бумажную массу в технологической схеме производства бумаги.

В результате выполненных исследований было установлено, что модифицированный мраморный кальцит желательно добавлять в бумажную массу, согласно рис. 2, а не в гидро-

разбиватель, как в случае использования немодифицированного наполнителя.

Как видно из рис. 2, модифицированный мраморный кальцит в композицию бумаги для печати следует вводить в бумажную массу после прохождения ею конических очистителей перед точкой дозирования второго компонента двойной системы удержания – анионного полиакриламида. Это обеспечивает стабильность требуемого гранулометрического состава модифицированного наполнителя. Дозирование модифицированного наполнителя в бумажную массу после конических очистителей, а не в гидоразбиватель, также способствует увеличению срока службы гарнитуры размалывающего оборудования.

Опытно-промышленная апробация разработанной технологии применения модифицированного мраморного кальцита в композиции бумаги для печати проведена в производственных условиях на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси. Расход катионного крахмала марки «Hi-Cat C 323 A» при модифицировании мраморного кальцита составил 1%. Результаты выполненных испытаний представлены в таблице.

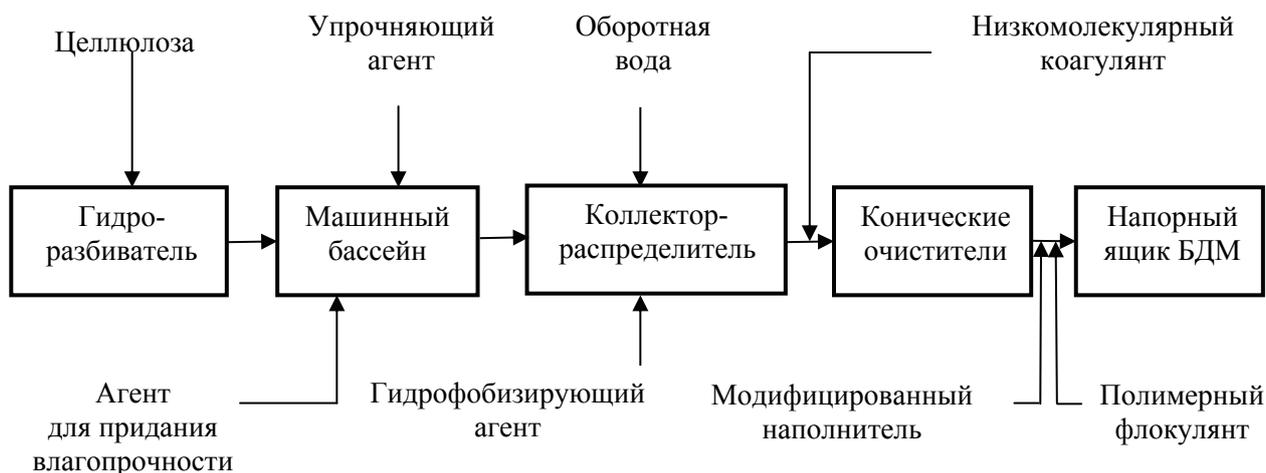


Рис. 2. Блок-схема использования химических вспомогательных веществ и модифицированного катионным крахмалом мраморного кальцита

Таблица

Свойства опытно-промышленных образцов бумаги для печати

Показатель бумаги			Вид наполнителя		
			немодифицированный кальцит	модифицированный кальцит	
Белизна, %			80,5	84,5	
Координаты цвета		<i>L</i>	95,28	96,34	
		<i>a</i>	1,78	1,10	
		<i>b</i>	5,01	3,76	
Оптическая плотность оттиска, Б			1,27	1,43	
Разрешающая способность, мкм			58	51	
Выделяющая способность, мкм		Позитив	10	10	
		Негатив	27	20	
Воспроизведение шрифтов, пт	Гарнитура шрифта	Позитив	Arial	1,1	0,8
			Times	1,3	0,9
			Script	1,7	1,2
		Негатив	Arial	1,3	1,0
			Times	1,5	1,1
			Script	1,8	1,3
Сопротивление излому, ч. д. п.			149	264	
Разрывная длина, км			6,7	6,9	
Гладкость, с			50	67	
Зольность, %			6,2	9,7	
Степень удержания, %			55,6	87,7	

Как видно из таблицы, использование модифицированного мраморного кальцита привело к повышению белизны бумаги с 80,5 до 84,5%, что можно объяснить увеличением зольности бумаги с 6,2 до 9,7% за счет более высокого удержания модифицированного наполнителя в структуре бумажного листа. Поскольку специальная бумага для печати не может содержать в своей композиции оптических отбеливающих веществ, такое существенное повышение ее белизны благодаря модифицированному наполнителю имеет высокую значимость.

Увеличение удержания наполнителя в результате его модифицирования катионным крахмалом с 55,6 до 87,7% (на 32,1%) объясня-

ется как усиленным электростатическим взаимодействием частиц модифицированного наполнителя с целлюлозными волокнами, так и увеличенным размером его частиц [4].

Применение модифицированного мраморного кальцита способствовало уменьшению координат цвета бумаги *a* с 1,78 до 1,10 и *b* с 5,01 до 3,76, благодаря чему ее цвет перешел в более предпочтительную для зрительного восприятия синюю область, а повышение координаты цвета *L* с 95,28 до 96,34 вызвало увеличение яркости такого цвета.

Рост оптической плотности оттиска с 1,27 до 1,43 Б, наблюдаемый при использовании модифицированного мраморного кальцита, обеспечивает повышение контраста печати и,

таким образом, облегчает зрительное восприятие текста, рисунков и других элементов печатного оттиска.

Установлено, что модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом привело к уменьшению показателей разрешающей способности бумаги с 58 до 51 мкм, выделяющей способности в негативе с 27 до 20 мкм и воспроизведения шрифтов на 0,3–0,5 пт, как в негативе, так и в позитиве. Благодаря этому появляется возможность более детального и четкого воспроизведения ею печатного рисунка или микротекста, что особенно важно для специальной бумаги для печати. Улучшение показателей оптической плотности оттиска, разрешающей и выделяющей способности, воспроизведения шрифтов можно объяснить увеличением гладкости бумаги с 50 до 67 с, свидетельствующем об улучшении микрогеометрии ее поверхности.

Из таблицы видно, что модифицирование мраморного кальцита способствует значительному повышению показателя сопротивления излому – с 149 до 264 ч. д. п. Это можно объяснить тем, что частицы модифицированного наполнителя находятся в агломерированной форме, которая в меньшей степени блокирует активную поверхность целлюлозных волокон и снижает их перетирающее действие на целлюлозные волокна при многократных двойных перегибах.

Заключение. Опытные промышленные испытания технологии применения модифицированного наполнителя в композиции специальной бумаги для печати, проведенные на ПУП «Бумажная фабрика» Гознака Беларуси, пока-

зали повышение белизны бумаги с 80,5 до 84,5%, увеличение оптической плотности оттиска с 1,27 до 1,43 Б, повышение гладкости бумаги с 50 до 67 с и улучшение показателей разрешающей способности бумаги с 58 до 51 мкм, выделяющей способности в негативе с 27 до 20 мкм и воспроизведения шрифтов на 0,3–0,5 пт, как в негативе, так и в позитиве. Модифицирование мраморного кальцита катионным крахмалом привело к увеличению степени удержания наполнителя с 55,6 до 87,7% и зольности бумаги с 6,2 до 9,7% при одновременном повышении показателя сопротивления излому с 149 до 264 ч. д. п.

Литература

1. Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler / Y. Zhao [et al.] // TAPPI Journal. – 2005. – Vol. 4, № 2. – P. 3–7.
2. Improvement of paper strength with starch modified clay / Z. Yan [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 97. – P. 44–50.
3. Тюрин, Е. Т. Вспомогательные химические вещества в композиции офсетной бумаги / Е. Т. Тюрин, Д. У. Товстошкурова, Т. И. Ермакова // Проблемы развития российской целлюлозно-бумажной промышленности: сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Черногоровка, 25–28 нояб. 2003 г. – Черногоровка, 2003. – С. 125–128.
4. Опытные промышленные испытания составов для наполнения бумаги на основе модифицированного карбонатного наполнителя / А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 262–264.