

А. А. Пенкин, аспирант; В. И. Темрук, директор УП «Бумажная фабрика» Гознака;
Т. А. Бутько, доцент; Т. В. Соловьева, профессор

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ

Modification of filler (ground calcium carbonate) with cationic starch was carried out. Retention of modified filler with using Fennosil A microparticle retention aids system was investigated.

Использование различных наполнителей в производстве бумаги для печати в настоящее время обусловлено как сугубо экономическими (снижение себестоимости), так и технологическими аспектами (улучшение потребительских свойств продукции).

Наполнители на основе карбоната кальция (CaCO_3) являются наиболее распространенными в бумажном производстве. Так, на долю CaCO_3 приходится 49% (природный CaCO_3 – 36%, осажденный CaCO_3 – 13%) от общего количества наполнителей, потребляемых бумажной промышленностью мира [1]. Широкое использование именно природного CaCO_3 определяется его высокой белизной, плотностью, требуемым распределением частиц по размерам.

Различают три разновидности пород природного CaCO_3 : мел, известняк, мрамор. Мел представляет собой слабо сцементированную осадочную породу биогенного происхождения, сформировавшуюся приблизительно 80–110 млн. лет тому назад. Известняк – это более уплотненная по сравнению с мелом порода, сформированная 110–150 млн. лет тому назад. Мрамор, возраст которого составляет 300–500 млн. лет, представляет собой перекристаллизовавшийся мел или известняк, которые подвергались воздействию больших давлений и высоких температур. Используемые в бумажном производстве наполнители на основе мрамора характеризуются очень высокой белизной [2].

Для эффективного использования наполнителя, независимо от вида и характеристик, необходима высокая степень его удержания в композиции бумаги. Известно, что снижение потерь наполнителя повышает экономические резервы производства за счет снижения себестоимости продукции и увеличения производительности бумагоделательной машины (БДМ). Кроме того, снижение количества загрязняющих минеральных веществ в сточных водах уменьшает затраты на их обработку.

Из литературных источников [3] известно, что удержание наполнителя в процессе производства бумаги протекает по механизму механической агломерации и коллоидного агрегирования. Относительное взаимодействие этих двух составляющих процесса зависит от многих факторов, таких как скорость бумагоделательной машины, масса 1 м^2 бумаги, concentra-

ция в напорном ящике и т. д. Эффективность удерживающих систем определяется структурой и прочностью скрепления флокул, а также их способностью к перефлокуляции.

Хорошо известная удерживающая система в процессе производства бумаги была многие годы основана на использовании сернокислого алюминия. Затем доминирующими стали полимерные системы, которые широко используются до сих пор. Двойная система удержания микро- и наночастиц была разработана в начале 1980-х и основана на физико-химическом взаимодействии полимеров с различной степенью катионной активности [3, 4].

Одной из современных двойных удерживающих систем микро- и наночастиц является система Fennosil A, состоящая из скрепленных в полимерной структуре микрочастиц Fennosil FS 158 и удерживающего полимера Fennopol. Fennosil FS 158 – амфотерный полимер с низкой молекулярной массой. Fennopol – это полиакриламид, имеющий высокую молекулярную массу, обладающий хорошей растворимостью в воде, небольшой пылимостью, очень низким остаточным содержанием мономера и, следовательно, низкой токсичностью.

На рис. 1 представлен механизм действия двойной системы удержания Fennosil A.



Рис. 1. Механизм действия двойной системы удержания Fennosil A

Механизм двойной системы удержания Fennosil A значительно отличается от механизма действия других удерживающих систем используемыми химикатами, порядком дозирования и формированием флокул.

При добавлении полимера Fennosil FS 158 в бумажную массу происходит образование «мягких флокул». Положительно заряженные микро- и наночастицы адсорбируются на поверхности волокна за счет электростатического взаимодействия, а анионные микро-частицы, в свою очередь, вступают во взаимодействие с положительными частицами бумажной массы [4, 5].

Установлено, что формирование «мягких флокул» в системе происходит до состояния, соответствующего точке достижения максимального сдвигового усилия. Далее, уже после достижения точки максимального сдвига, добавляется анионный, а в некоторых случаях катионный полиакриламид для образования плотных и более крепких флокул, обеспечивающих повышенное удержание наполнителя и высокую скорость обезвоживания бумажной массы [5].

Для улучшения эффективности использования наполнителя и придания его поверхности катионного заряда – с целью повышения удержания в бумажной массе – предложен ряд способов предварительной обработки (модифицирования) наполнителя разными полимерными составами [5–8].

Целью нашего исследования явилось изучение эффективности модифицирования наполнителей на основе мраморных кальцитов катионоактивным полимером в процессе применения двойной удерживающей системы Fennosil A. Получены образцы бумаги для печати с целью выяснения влияния эффективности модифицирования наполнителя на возможность повышения его удержания в бумажной массе и проведено их опытно-промышленное испытание.

Нами исследованы композиции, в качестве наполнителей в которых были использованы мраморные кальциты компании SOM DENIZ SANAYI ve TICARET A.S. (Турция), характеристика которых приведены в табл. 1.

Фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, наглядно демонстрируют форму и размеры частиц наполнителя из природного CaCO_3 в виде мрамора (рис. 2).



Рис. 2. Наполнитель – мраморный кальцит

Как видно из рис. 2, частицы мраморного кальцита, имеющего ромбоэдрическую кристаллическую структуру, обладают неправильной формой и широким диапазоном размеров.

Модифицирование наполнителя в лабораторных условиях проводилось путем смешения суспензии мраморного кальцита с раствором катионоактивного полимера. В качестве такого полимера нами выбран широко используемый в бумажном производстве катионный крахмал, в частности крахмал марки Hi-Cat C 323 A фирмы Roquette.

При проведении эксперимента варьировали соотношение компонентов мраморный кальцит/катионный крахмал.

Наполнение бумаги осуществляли непосредственно путем введения суспензии наполнителя в волокнистую массу.

Опытные образцы бумаги изготавливали на листоотливном аппарате Ernst-Haage (Германия) и подвергали испытаниям на горизонтальной разрывной машине SE 062 фирмы Lorentzen and Wettre (Германия). Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристика наполнителей на основе мраморных кальцитов

Характеристика наполнителя	Марка наполнителя		
	NORMCAL 1	NORMCAL 3	NORMCAL 6-20
Содержание CaCO_3 , %, не менее	99	99	99
Средний размер частицы, мкм	1,86	2,54	5,74
Содержание частиц менее 2 мкм, %	50–51	40–41	24–25
Содержание частиц менее 10 мкм, %	99,47	93,88	60
Белизна, %	97	97	97

Свойства образцов бумаги, изготовленных с использованием наполнителя на основе мраморных кальцитов

Марка кальцита	Расход крахмала, % от а. с. кальцита	Удержание наполнителя, %	Зольность бумаги, %	Разрывная длина, м	Индекс поглощения энергии при разрыве, м·Дж/г
NORMCAL 1	–	12,6	2,7	5980	597
	0,5	16,7	4,2	5820	582
	1,0	18,5	4,6	5760	574
	1,5	22,0	5,4	5640	558
	2,0	23,5	5,7	5580	542
	3,0	23,6	5,8	5560	531
NORMCAL 3	–	15,8	4,0	5760	570
	0,5	19,9	4,9	5700	564
	1,0	24,8	6,1	5480	524
	1,5	30,3	7,4	5360	512
	2,0	33,4	8,1	5240	496
	3,0	33,5	8,1	5260	502
NORMCAL 6-20	–	31,1	7,8	5280	508
	0,5	38,7	9,3	5160	487
	1,0	41,3	9,9	5120	478
	1,5	44,1	10,6	5060	462
	2,0	47,1	11,3	4960	451
	3,0	47,3	11,3	4980	454

Как видно из табл. 2, зольность бумаги и, соответственно, удержание наполнителя закономерно увеличиваются с увеличением дозировки крахмала и достигают максимальных значений при расходе крахмала 2,5–3,0% от а. с. кальцита. Численные значения физико-механических показателей свойств бумаги закономерно уменьшаются с увеличением зольности бумаги и достигают минимума при расходе крахмала 2,5–3,0% от а. с. кальцита. Лабораторные исследования показали, что увеличение расхода крахмала свыше 3,0% от а. с. кальцита не приводит к увеличению зольности бумаги и повышению удержания наполнителя.

С ростом среднего размера частиц наполнителя происходит увеличение его удержания с 12,6% для NORMCAL 1 до 31,1% для NORMCAL 6-20. При увеличении расхода катионного крахмала удержание наполнителя увеличивается, что можно объяснить образованием агрегатов, оболочка которых состоит из катионного крахмала. Это приводит к увеличению адсорбции микрочастиц наполнителя на волокне и тем самым увеличивает его удержание в композиции бумаги. Опытные промышленные испытания по модифицирова-

нию наполнителя были проведены в производственных условиях УП «Бумажная фабрика» Гознака на БДМ-815. Одной из технологических особенностей бумажного цеха этого предприятия является использование двойной удерживающей системы микро- и наночастиц Fennosil A.

Процесс модифицирования наполнителя осуществлялся дозированием катионного крахмала Hi-Cat C 323 A в патрубок на выходе из расходного бака наполнителя. Модифицирование проводилось по двум вариантам:

– первый вариант – соотношение наполнитель/крахмал 25/1 по сухому. Одновременно катионный крахмал дозировался в машинный бассейн в количестве 3,5 кг/т бумаги;

– второй вариант – соотношение наполнитель/крахмал 20/1 по сухому. Одновременно катионный крахмал дозировался в машинный бассейн в количестве 3,0 кг/т бумаги.

Свойства опытных составов бумаги сравнивали с контрольным составом, полученным по технологии наполнения бумаги, существующей на предприятии.

Результаты опытно-промышленных испытаний образцов бумаги приведены в табл. 3.

Результаты опытно-промышленных испытаний образцов бумаги

Показатель	Варианты состава		
	контрольный	опытный	
		1	2
Зольность массы в напорном ящике, %	12,9	14	12,7
Зольность бумаги, %	8,3	10,3	10,6
Удержание, %	65	74	83
Разрушающее усилие, Н			
в машинном направлении	60	58	60
в поперечном направлении	29	28	30
Гладкость, с	52	54	50
Впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб 30), г/м ²	19	20	22
Сопротивление излому, ч. д. п.	22/20	21/19	21/19
Степень проклейки, мм	2,0	2,0	2,0
Линейная деформация, %	2,9	2,7	2,7
Влажность, %	4,0	4,2	4,2

Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что модифицирование наполнителя катионным крахмалом обеспечивает увеличение его удержания в композиции бумаги на 11 и на 18% (первый и второй опытные варианты модифицирования соответственно) и отрицательно не сказывается на показателях качества готовой бумаги.

Таким образом, удержание модифицированного наполнителя в бумажной массе обеспечивает возможность сокращения расхода дорогостоящих волокнистых полуфабрикатов и улучшает потребительские свойства конечного продукта.

Литература

1. OMYA calcium carbonate product solutions for the uncoated groundwood market. Strutz Michael, Blixt Tony. 88 Annual Meeting of PAPAC (Pulp and Paper Technical Association of Canada), Montreal, Jan. 29, 2002 Prepr. A. Montreal: PAPAC. 2002, p. 273–275.

2. Манфред Арнольд. Природный карбонат кальция в мелованных бумаге и картоне // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2001. – № 5/6. – С. 34–39.

3. Крылатов Ю. А., Афанасьев Н. И., Крылатов А. Ю., Дикунец А. А. Новое в технологии удержания, обезвоживания, формования бумаги и картона // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2003. – № 7/8. – С. 26–30.

4. Mirzal S., Conyngham M., Covarrubias R. M. New advances in microparticle retention technologies. TAPPSA Journal, may 2004, p. 53–59.

5. Zhao Y., Hu Z., Ragauskas A., Deng Y. Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler. TAPPI Journal, February 2005, Vol. 4(2), p.32–37.

6. Yan Z., Liu Q., Deng Y., Ragauskas A. Improvement of paper strength with starch modified clay. Journal of Applied Polymer Science, 2005, Volume 97, Issue 1, p. 44–50.

7. United States Patent 6824651 Talc composition and use in paper products/ Lasmarias, Vicente, Sharma, Shripal, Layne, Alexis. Filing Date: 31.03.2003; Publication Date: 30.11.2004.

8. United States Patent 6835282 Paper web with pre-flocculated filler incorporated therein. Harvey, Richard D., Mabee, Stuart W., Crandall, James M.. Filing Date: 04.01.2002; Publication Date: 28.12.2004.