

7. Ламоткин А.И., Черная Н.В., Комаров А.А. Концепция создания рациональной технологии получения и применения новых клеевых составов для гидрофобизации бумаги и картона // Тез. докл. междунар. конф. "Коллоидная химия в решении проблем охраны окружающей среды". – Мн., 1995. – С. 87-88.
8. Патент №1577 РБ. Способ получения укрепленного клея /Авторы: Ламоткин А.И., Комаров А.А., Черная Н.В.
9. Патент №2820 РБ. Способ получения клеевой композиции для проклейки бумаги и картона /Авторы: Ламоткин А.И., Комаров А.А., Черная Н.В. и др.
10. Патент №1576 РБ. Бумажная масса /Авторы: Ламоткин А.И., Черная Н.В., Комаров А.А. и др.
11. Патент №2099459 РФ. Бумажная масса /Авторы: Ламоткин А.И., Черная Н.В., Комаров А.А. и др.
12. Патент №2816 РБ. Бумажная масса /Авторы: Ламоткин А.И., Черная Н.В., Комаров А.А., Колесников В.Л.
13. Патент №2124602 РФ. Бумажная масса /Авторы: Ламоткин А.И., Колесников В.Л., Черная Н.В., Комаров А.А.

УДК 676.014

А. А. Губарев, ассистент

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БУМАГИ И КАРТОНА В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ**

Possibility of paper sizing with glues in neutral medium.

Одним из основных направлений развития бумажного производства стал переход от традиционного кислого способа проклейки бумаги и картона (рН 4,5-5,5) в нейтральную и щелочную область (рН 6,5 и выше). Повышающийся интерес к технологии производства бумаги в нейтральной среде обусловлен рядом экономических, технических и экологических факторов.

Суть проклейки бумаги в нейтральной среде сводится к достижению заданных показателей качества бумаги при проведении отлива бумажного полотна в диапазоне значений рН 6,5-7,5. Основным фактором успешного проведения процесса проклейки бумаги в нейтральной среде является вид проклеивающего компонента и коагулянта. При прочих равных условиях величина рН при проведении процесса проклейки определяет характер взаимодействия между компонентами бумажной массы.

Основными направлениями перевода процесса проклейки в нейтральную область являются:

- разработка новых проклеивающих композиций для нейтральной проклейки;
- использование химических соединений, позволяющих перевести процесс проклейки в нейтральную область при использовании клеев для кислой проклейки;
- изменение существующих технологических режимов подготовки бумажной композиции к отливу и способа отлива.

Образующийся под действием сернокислого алюминия проклеивающий осадок может быть охарактеризован составом, знаком и величиной заряда алюмосмоляного комплекса – параметрами, оказывающими влияние на результат процесса проклейки бумаги. Имея одинаковые по величине и знаку  $\xi$ -потенциалы, частицы клея могут иметь совершенно разный состав и, очевидно, разную координационную активность по отношению к алюминию, что отражается на степени проклейки бумаги [1]. Величина рН среды определяет тот или иной состав гидроксокомплексов алюминия и, как следствие, проклеивающего осадка. В нейтральной среде сернокислый алюминий образует целый ряд форм вплоть до полимерной гидроокиси. Особенностью данной системы является трудность достижения термодинамического равновесия, при котором можно говорить о конкретных продуктах реакции. Установлено, что при повышении рН среды количество полиядерных комплексов алюминия возрастает [2], однако вид и количественные соотношения между формами постоянно изменяются во времени.

При введении сернокислого алюминия в композицию бумажной массы, содержащую проклеивающий компонент, происходят коллоидно-химические процессы коагуляции сернокислого алюминия с проклеивающим компонентом и образование сложного по составу проклеивающего осадка, сорбция алюминия на целлюлозных волокнах, приводящая к изменению  $\xi$ -потенциала последних, адсорбция проклеивающего осадка на поверхности целлюлозного волокна, взаимодействие сернокислого алюминия с наполнителем и химические реакции с солями жесткости воды, а также ряд других взаимодействий. Данные процессы проходят параллельно, направление и полнота их проведения зависят от конкретных условий.

Процессы удержания клеевых частиц на волокнах обусловлены взаимным влиянием электростатических сил, адсорбции за счет молекулярных сил, механическим удержанием (фильтрационный эффект).

Наиболее спорным является вопрос о составе проклеивающего осадка. С. А. Пузырев [3], обобщая данные исследований структуры проклеивающего осадка канифольных клеев, считает наиболее вероятным состав из следующих элементов:



где  $\text{R}=\text{C}_{19}\text{H}_{29}$ .

При использовании укрепленного клея проклеивающий осадок дополнительно содержит малеобиеатат алюминия. Количественное содержание каждого компонента в осадке зависит от вида клея и условий образования осадка.

Для повышения эффективности проведения процесса проклейки необходимо обратить внимание не только на величину рН массы при отливе бумажного полотна, но и на рН массы при введении проклеивающего компонента. Последняя зависит от ряда технологических параметров производства бумаги: химического состава бумажной массы, количества используемой свежей воды в технологическом процессе и коэффициента повторного использования оборотной воды. Известно, что вид волокна и качество производственной воды определяют величину рН массы на начальных стадиях ее подготовки. Фактически, в настоящее время на мировом рынке существует большое число разных марок целлюлозы, выпускаемых различными фирмами, часто конкурирующими между собой [4], что обуславливает существование нескольких десятков полуфабрикатов основных видов целлюлозы.

В настоящее время на белорусском рынке одним из наиболее известных проклеивающих материалов, используемых в области нейтральной среды, является разработанный австрийскими учеными Г. Ронжем, Э. Планцем и В. Сехокхубером проклеивающий материал, выпускаемый под торговой маркой SACOCELL [5]. Диапазон использования проклеивающего компонента SACOCELL расположен в интервале значений от 6 до 8. Данное средство для проклейки бумаги получают модификацией канифоли формальдегидом или  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасыщенными карбонильными соединениями и этерифицируют третичным аминоспиртом. Дисперсию в присутствии казеината аммония или алкилсульфоната готовят путем инверсии фаз. В качестве модифицирующего агента используют фумаровую, малеиновую кислоту



или малеиновый ангидрид, а в качестве аминокспиртов – преимущественно триэтаноламины и триизопропаноламины. Ввиду ряда объективных трудностей данный клеевой компонент практически не используется на целлюлозно-бумажных предприятиях РБ в настоящее время.

Группой белорусских ученых, под руководством А. И. Ламоткина [6], разработана рецептура клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н, которая представляет собой продукт модификации талловой канифоли моноэфирами высших спиртов с использованием в качестве стабилизатора эмульсии казеината аммония. Диапазон значений рН целлюлозной массы при отливе для данного проклеивающего вещества составляет 6,2 - 7,2. Использование клеевой канифольной композиции ТМВС-2Н для производства клееных видов бумаг позволило сократить расход гидрофобизирующего компонента в 1,3-2,2 раза, а коагулянта, сернокислого алюминия, – в 1,9-3,9 раза (по сравнению с использованием клея ТМ) в зависимости от вида вырабатываемой продукции. Применение ТМВС-2Н способствует уменьшению содержания ионов  $SO_4^{2-}$ , сухих, взвешенных, минеральных и растворенных веществ на 5-15% в оборотных и сточных водах [7].

При проклейке бумаги и картона в производственных условиях имеют дело с большим количеством разнообразных технологических факторов, от которых зависят показатели качества процесса проклейки. Эффект проклейки зависит от общих факторов, характерных для любого вида конечной продукции, и индивидуальных факторов, которые присущи только определенному виду продукции или конкретному предприятию. К общим факторам относятся: качество клея, порядок введения в бумажную массу химикатов, кислотность среды, качество применяемой воды, температура массы, степень помола массы, режим отлива, прессования, сушки и каландрирования бумаги, вид и свойства исходных материалов. Многообразие факторов связано прежде всего с тем, что бумажная масса представляет собой сложную коллоидно-химическую систему, состоящую из множества компонентов, которые вступают в различные взаимодействия.

Как известно, мерой агрегативной устойчивости коллоидной системы может служить скорость ее коагуляции [8, 9]. Устойчивость клеевых частиц зависит от величины  $\xi$ -потенциала проклеивающего компонента, закисленности оборотной и жесткости свежей воды, величины рН массы до введения проклеивающего компонента.

При проведении процесса проклейки в нейтральной среде клеевые частицы обладают большей агрегативной устойчивостью (в сравнении с проклейкой бумаги в кислой среде), что позволяет наиболее полно распределить их в массе.

При замыкании системы происходит накопление сопутствующих веществ (например, сульфат-аниона), которые способны сильно снижать рН и сдвигать процесс в технологически невыгодную кислую область. Непрерывное использование в процессе подготовки и проклейки массы кислой оборотной воды приводит к получению высокобуферной системы, содержащей большое количество солей алюминия в различных стадиях их гидролиза, что требует повышенного расхода глинозема для получения нужного рН среды. Анионы вступают в координационную связь с алюминием и, следовательно, уменьшают положительный заряд клеевого осадка, оказывая вредное воздействие на проклейку. При проклейке бумаги в нейтральной среде накопление анионов в оборотной воде при ее зацикливании гораздо меньше, по сравнению с проклейкой в кислой среде, что связано с гораздо более низким расходом коагулянта. Одним из возможных вариантов снижения содержания сульфат-анионов в оборотных водах может служить замена части сернокислого алюминия на алюминат натрия и введение в подсеточную часть бумагоделательной машины щелочи. Однако при появлении в системе сульфата натрия скорость процессов коагуляции клеевых частиц резко возрастает, а режим смещается в область гомокоагуляции, что нежелательно. В меньшей степени эти процессы проявляются при проклейке бумаги в нейтральной среде, когда большая часть сернокислого алюминия расходуется на образование проклеивающего осадка.

Свежая вода, используемая в производстве бумаги, содержит растворенные минеральные элементы, придающие ей в большинстве случаев слабокислую реакцию в пределах рН 6,0-6,5 [10]. Начальный оптимальный рН массы для проклейки бумаги соответствует диапазону рН 6,5-7 [11]. Необходимо учесть, что используемые в настоящее время клеи теряют устойчивость при рН ниже 6, что отражается на показателях гидрофобности бумаги. Таким образом, слабокислый интервал значения рН массы способствует хорошему распределению клея в бумажной массе, препятствуя преждевременной коагуляции клеевых частиц. В случае, если рН массы ниже приведенного значения, в зависимости от вида клея возможно преждевременное выпадение

ние клеевого осадка и, вследствие этого, потеря проклеивающего компонента.

Известно, что действие полигидрохсокомплексов алюминия направлено на все компоненты бумажной массы. Наряду с реакциями образования резинатов алюминия проходят конкурирующие процессы, наибольший интерес из которых представляют взаимодействия с целлюлозными волокнами и наполнителем. Под действием сернокислого алюминия происходит предпочтительная сорбция его на мелочи [12]. При этом  $\xi$ -потенциал целлюлозы значительно снижается [13]. С. А. Пузырев, Б. И. Энтин [14] и В. И. Юрьев [15] утверждают, что существует взаимосвязь между величиной заряда поверхности целлюлозы, рН среды и степенью ее набухания в разбавленных растворах алюминиевых солей, что отражается на процессе придания бумаги гидрофобности и изменении скорости обезвоживания бумажной массы.

Немаловажным представляется процесс взаимодействия гидрохсокомплексов алюминия и частиц наполнителя. Подавляющее большинство производимых в Республике Беларусь бумаг выпускается с использованием в композиции до 30% наполнителя. Сорбция гидрохсокомплексов алюминия на поверхности наполнителя приводит к снижению  $\xi$ -потенциала последнего, а в некоторых случаях и к перезарядке.

Воздействие гидрохсокомплексов алюминия на целлюлозное волокно и наполнитель имеет как положительные, так и отрицательные последствия. С одной стороны, снижение  $\xi$ -потенциала целлюлозного волокна способствует уменьшению электростатического барьера между волокнами и клеевыми частицами, что создает предпосылки для более близкого подхода клеевых частиц к волокну и возможность удержаться на их поверхности за счет межмолекулярных сил. Причем молекулярное взаимодействие максимально для молекул одинаковой полярности. С другой стороны, насыщение продуктами гидролиза поверхности мелкой фракции приводит к нехватке катионных Al-комплексов на крупных волокнах, что, по мнению В. В. Лапина [12], может быть причиной гетерофлокуляции бумажной массы. В случае перезарядки поверхности мелкого волокна и наполнителя происходит адсорбционное взаимодействие положительно заряженных мелких частиц наполнителя и мельфштоффа на поверхности отрицательно заряженных крупных целлюлозных волокон за счет электростатических сил. Это приводит к гетерофлокуляции бумажной массы, в ре-



зультате чего происходит “сокрытие” активных центров целлюлозного волокна и, как следствие, падение гидрофобности бумажного листа. Избежать гетерофлокуляции массы можно посредством возвращения природного отрицательного заряда мелкому волокну и наполнителю за счет введения щелочи в подсеточную ванну БДМ. При проведении процесса проклейки бумаги в нейтральной среде основная часть гидроксокомплексов алюминия расходуется на реакции образования резинатов алюминия, так как данный процесс проходит более интенсивно, чем сорбция алюминиевых комплексов на поверхности волокна и наполнителя. Таким образом, в области нейтральной проклейки бумаги процессы гетерофлокуляции бумажной массы не столь интенсивны (по сравнению с кислой проклейкой) и не оказывают существенного влияния на эффективность процесса проклейки.

Одним из положительных моментов осуществления проклейки бумаги в нейтральной среде является возможность введения проклеивающего компонента и коагулянта как можно ближе к напорному ящику БДМ. С учетом необходимого времени на равномерное распределение клеевых частиц по объему массы возможно введение проклеивающего компонента в машинный бассейн, а сернокислого алюминия – в смесительный насос или в напорный ящик. В свою очередь, это позволит получить более гибкую систему регулирования технологического процесса и предоставит возможность быстрого изменения расходных норм клея и коагулянта.

Перевод предприятий Республики Беларусь с традиционного способа проклейки (в кислой среде) в нейтральную и слабощелочную область позволит не только снизить себестоимость продукции, но и получить более высокий уровень ее качества. Снижение расхода гидрофобизирующего компонента и коагулянта, повышение степени удержания компонентов бумажной массы и коэффициента повторного использования оборотных вод будет способствовать решению целого ряда экологических проблем, связанных с очисткой сточных вод бумажных предприятий республики.

Таким образом, в перспективе переход к проклейке бумаги и картона в нейтральной области позволит:

- снизить расход гидрофобизирующего вещества и коагулянта за счет повышения степени удержания клеевых частиц и более высокого уровня рН массы, устанавливаемого, в производственных условиях, изменением расхода сернокислого алюминия;
- снизить коррозию оборудования и трубопроводов;

- повысить белизну и долговечность бумаги за счет возможности использования в качестве наполнителя карбоната кальция;
- улучшить формование и обезвоживание бумажного полотна;
- снизить энергозатраты, связанные с размолотом волокнистого материала;
- повысить экологичность предприятия за счет увеличения коэффициента повторного использования оборотных вод.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бодрова В. М. Влияние электрокинетических свойств клеевых осадков на показатели проклейки бумаги // Химия и технология целлюлозы: Межвуз. сб. науч. тр. Вып.7. – Л., 1980. – С.42-45.
2. Копылович М. А., Радион Е. В., Баев А. К. Распределение различных форм алюминия (III) и меди (II) в растворах и схема процесса гетерополиядерного гидроксокомплексобразования // Координационная химия. – Т.21. – 1995. – №1. – С. 66-71.
3. Пузырев С. А. Проклейка бумаги // Конспект лекций.-Л., 1977. – С. 45.
4. Фляте Д. М. Бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов. –М: Лесная промышленность, 1990. – С. 9-11.
5. Пат. 384841 Австрия, МКИ D 21 H 3/34. Проклеивающее вещество для бумаги, способ его приготовления и использование модифицированной канифоли / Ronge Helmut, Plantz Erhard, Sehorkhuber Wolfgang; KREMS-CHEMIE G.M.B/H.; Заявл. 6.08.73; Опубл. 5.08.74.
6. Пат. №2099458 РФ. Бумажная масса /Авторы: Ламоткин А. И., Черная Н. В., Комаров А. А.
7. Губарев А. А., Ламоткин А. А., Черная Н. В., Горский Г. М. Повышение экологичности бумажной фабрики ГЗ РБ при производстве бумаги в нейтральной среде // Тез. докл. Междун. конф. «Инженерная защита окружающей среды». – М., 1999. – С.20-21.
8. Тесленко В. В., Лапин В. В., Крылатов Ю. А. Влияние рН на агрегативную и сорбционную устойчивость смоляного золя // Исследования в области химии бумаги. Сб. трудов ЦНИИБ. Вып. 4. – М., 1969. – С.91-96.
9. Vatka Lose F. Bekamfrung von Horzschwierigkeiten bei der Herschtellung von Papier und Pappe // “Allgemeine Papier-Rundschau”. – 1973. – №7. – S.216-218; №9. – S.290-291.
10. Иванов С. Н.Технология бумаги. – М.: Лесн.пром-ть, 1970.



11. Kaltenbach J. Leimungsprobleme nach neueren Erkenntnissen. – Wiesbaden, 1960.
12. Лапин В. В. Влияние  $Al_2(SO_4)_3$  на прочность бумаги // Бумажная промышленность. – 1984. – №4. – С.15-17.
13. Пузырев С. А. Влияние солей алюминия и pH среды на разmol целлюлозы // Бумажная промышленность. – 1970. – №12. – С.2-4.
14. Энтин Б. Н., Пузырев С. А., Бурков К. А. Взаимодействие соединений алюминия с целлюлозой // Бумажная промышленность. – 1972. – №10.
15. Волков В. А., Юрьев В. И. Ионообменные свойства клеевых осадков // Сб. трудов ЦНИИБ. Вып. 12. – М., 1976. – С. 65-72.

УДК 628.356:628.336.511.512

Н. С. Ручай, доцент;  
 Р. М. Маркевич, доцент;  
 Н. В. Гриц, зав. каф.;  
 Р. С. Рьжкова, нач. отдела  
 Светлогорского ЦКК;  
 В. Г. Бузо, нач. техн. упр.  
 Светлогорского ЦКК;  
 Ю. В. Айвазов, техн. дирек-  
 тор Светлогорского ЦКК

### РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОКОВ СВЕТЛОГОРСКОГО ЦКК

A composition of wastewaters of a joint stock company Svetlogorsk cellulose cardboard enterprise (CCE) has been studied. It has been shown that wastewaters of Svetlogorsk CCE can be purified at 40-45% on COD by cation type flocculant KF-91 treatment. The flocculant technology and scheme of local wastewater treatment of Svetlogorsk CCE are proposed.

АО «Светлогорский ЦКК» не имеет собственных очистных сооружений. Стоки ЦКК направляются для полной очистки на механико-биологические очистные сооружения ПО «Химволокно». Из-за загрязненности очистных сооружений регламентирован предельный уровень загрязненности стоков ЦКК, принимаемых на очистку. В связи с этим возникла необходимость стабилизации уровня загрязненности стоков ЦКК путем их предварительной частичной очистки с мини-