



Научная статья

УДК 676.038:676.017.44

DOI: 10.37482/0536-1036-2022-5-157-172

Структурно-морфологические свойства вторичного волокна из влагопрочного сырья при мягком размоле. Часть 1. Характеристика волокон

А.А. Пенкин^{1✉}, канд. техн. наук, доц.; *ResearcherID*: [GUS-7006-2022](https://orcid.org/0000-0001-5773-6797).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5773-6797>

Я.В. Казаков², д-р техн. наук, проф.; *ResearcherID*: [J-4634-2012](https://orcid.org/0000-0001-8505-5841).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8505-5841>


¹Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, д. 13 а, Минск, Республика Беларусь, 220006; penkin@belstu.by[✉]

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; j.kazakov@narfu.ru

Поступила в редакцию 10.12.21 / Одобрена после рецензирования 03.02.22 / Принята к печати 06.02.22

Аннотация. Рациональное использование бумагообразующего потенциала вторичного волокна за счет максимального сохранения исходной длины и других его структурно-морфологических характеристик при использовании мягких режимов размола является одним из основных принципов подготовки макулатурной массы. Изменение структурно-морфологических свойств вторичного волокна при мягком размоле у влагопрочной макулатуры связано с ее особенностями, которые обусловлены продолжительной тепловой и реагентно-щелочной обработкой сырья в процессе роспуска. Цель работы – исследование структурно-морфологических свойств вторичного волокна, полученного из влагопрочного сырья при мягком размоле. Анализ свойств вторичного волокна выполнен по 2 взаимодополняющим направлениям – характеристика собственно вторичных волокон (1-я часть работы) и характеристика частиц волокнистой мелочи (2-я часть). Установлено, что вторичные волокна до и после размола в целом имеют близкую форму распределения по длине к первичным волокнам беленой сульфатной хвойной целлюлозы, средняя длина которых после первого цикла использования уменьшается незначительно. Рубки вторичных волокон в соответствии с рассчитанными коэффициентами укорочения волокон практически не происходит, а повышение степени помола волокнистой массы связано преимущественно с процессами внешнего и внутреннего фибриллирования. Отмечается, что бережное механическое воздействие при размоле волокнистой массы не сопровождается увеличением ширины вторичных волокон и снижением коэффициента их вытянутости по длине и по массе, значения которого соответствуют полуфабрикатам с высоким бумагообразующим потенциалом (66,3...66,5 и 83,6...84,3). Показано, что мягкий размол волокнистой массы, полученной в условиях ускоренного роспуска влагопрочной макулатуры с приме-

© Пенкин А.А., Казаков Я.В., 2022

 Статья опубликована в открытом доступе и распространяется на условиях лицензии CC BY 4.0

нением персульфата натрия и моноперсульфата калия, приводит к определенному распрямлению волокон – это проявляется в увеличении их среднего фактора формы. Ускоренный роспуск обеспечивает в среднем 60 %, а мягкий размол в среднем 40 % от общего эффекта повышения фактора формы вторичных волокон за счет использования комбинации таких условий массоподготовки.

Ключевые слова: сульфатная хвойная беленая целлюлоза, влагопрочная макулатура, роспуск макулатурной массы, вторичное волокно, мягкий размол, структурно-морфологические свойства

Для цитирования: Пенкин А.А., Казаков Я.В. Структурно-морфологические свойства вторичного волокна из влагопрочного сырья при мягком размоле. Часть 1. Характеристика волокон // Изв. вузов. Лесн. журн. 2022. № 5. С. 157–172. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-5-157-172>

Original article

Changes in the Morphological Characteristics of Secondary Fiber Obtained from Wet-Strength Paper during Gentle Refining of Recycled Pulp. Part 1. Fiber Characteristics

Anton A. Penkin¹, Candidate of Engineering, Assoc. Prof.; ResearcherID: [GUS-7006-2022](https://orcid.org/0000-0001-5773-6797).
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5773-6797>

Yakov V. Kazakov², Doctor of Engineering, Prof.; ResearcherID: [J-4634-2012](https://orcid.org/0000-0001-8505-5841).
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8505-5841>

¹Belarusian State Technological University, ul. Sverdlova, 13 a, Minsk, 220006, Republic of Belarus; penkin@belstu.by

²Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberzhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; j.kazakov@narfu.ru

Received on December 10, 2021 / Approved after reviewing on February 3, 2022 / Accepted on February 6, 2022

Abstract. The efficient use of papermaking potential of secondary fiber by gentle refining of recycled pulp is one of the basic principles for the recovered paper stock preparation. The use of mild refining modes for recycled fiber is more important in the case of wet-strength paper than for conventional waste paper. This is due to the fact that recycled fiber is weakened by hard conditions of wet-strength paper repulping, in particular, long repulping time, elevated temperature, the use of alkali and oxidizers. The study aims at evaluating the changes in the morphological characteristics of secondary fiber during gentle low-consistency refining of recycled pulp. The analysis of the secondary fiber morphological characteristics was carried out in two complementary directions, i.e. the analysis of the fibers (part 1) and the analysis of the fines (part 2). Recycled pulp (RP) was obtained from commercial wet-strength tissue paper consisting of 100 % bleached softwood kraft pulp (BSKP) made of pine (*Pinus sylvestris* L.). The wet-strength paper repulping was performed at 60 °C in three ways, namely, repulping with sodium hydroxide (indicated as RP(NaOH)), repulping with sodium hydroxide and sodium persulfate (RP(NaOH + Na₂S₂O₈)), and finally repulping with sodium hydroxide and potassium monopersulfate (RP(NaOH + KHSO₅)). Secondary fibers as well as primary fibers of BSKP had similar length distribution before and after gentle refining. Mean fiber length after first recycle reduced by 5–6 %. The calculated values of the fiber-shortening index showed that fiber cutting practically does not occur during gentle refining



of the recycled pulps. The increase in the refining degree of the pulps is mainly explained by the fibrillation of secondary fibers, rather than the formation of a large amount of fines. Secondary fibers obtained from the wet-strength paper have a high slenderness ratio $((L/W)_w)$, from 66.3 to 66.5 and $(L/W)_w$, from 83.6 to 84.3; where L – length, W – width) corresponding to pulp with good papermaking potential. The results showed that low-consistency gentle refining of the recycled pulp obtained by accelerated persulfate and monopersulfate repulping of the wet-strength paper leads to fiber straightening. The overall increase in the shape factor of secondary fibers was achieved due to a combination of accelerated repulping of the wet-strength waste paper (by ~ 60 %) and gentle refining of the pulp (by ~ 40 %).

Keywords: bleached softwood kraft pulp, wet-strength paper, repulping, secondary fiber, gentle refining, morphological characteristics

For citation: Penkin A.A., Kazakov Ya.V. Changes in the Morphological Characteristics of Secondary Fiber Obtained from Wet-Strength Paper during Gentle Refining of Recycled Pulp. Part 1. Fiber Characteristics. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2022, no. 5, pp. 157–172. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-5-157-172>

Введение

Структурно-морфологические свойства растительных волокон, являющихся основным компонентом разнообразных видов бумаги и картона, играют исключительно важную роль в формировании требуемого комплекса технических свойств получаемой картоно-бумажной продукции [1, 22]. При этом структурно-морфологические свойства определяются видом используемого волокна (древесное или недревесное, из хвойных или лиственных пород, полученное химическим способом или механическим, с отбелкой или без отбелки и т. д.) и в некоторой степени могут быть целенаправленно скорректированы в процессе массоподготовки, в частности на стадии размола волокнистой массы [10, 16, 23].

Возврат и многократное использование в бумагоделательном цикле растительных волокон также является важным фактором, приводящим к существенному, но мало управляемому изменению их структурных и размерных характеристик: уменьшению средней длины волокон, увеличению доли мелочи и полидисперсности волокон, появлению локальных деформаций волокон [15, 20, 33]. Степень влияния рециклинга на структурно-морфологические свойства получаемого вторичного волокна во многом зависит от особенностей реализации стадий роспуска макулатуры и размола волокнистой массы. Основные параметры данных процессов, такие как продолжительность, температура, концентрация, рН массы, вид и расход вспомогательных химикатов при роспуске, интенсивность и величина механических нагрузок, во время размола обычно подбираются с учетом вида и свойств перерабатываемого вторичного волокнистого сырья [7, 19].

Влагопрочная макулатура в этом отношении имеет ряд специфических особенностей, обусловленных ее повышенной механической прочностью во влажном состоянии. Прочность при растяжении для обычных марок макулатуры снижается при увлажнении материала на 86...98 %, тогда как для влагопрочной макулатуры – только на 60...80 % [3]. Высокую остаточную прочность влагопрочной макулатуры – функциональное свойство исходной бумаги – обеспечивают использованием в процессе производства последней различных влагопроч-

ных добавок: меламино- и карбамидоформальдегидных смол, полиаминов, полиэтилениминов, глиоксилированных полиакриламидов, диальдегид крахмала и пр. [8, 9]. Но наиболее широкое распространение в производстве влагопрочной бумаги получили полиамидамин эпихлоргидриновые смолы (РАЕ-смолы), имеющие наилучший баланс стоимости и технической эффективности, способные отверждаться в нейтральной и слабощелочной средах [26, 28, 31]. Развитие влагопрочности бумаги в случае использования РАЕ-смол объясняется одновременно 2 принципиальными механизмами: защитным и упрочняющим [12]. Защитный механизм заключается в экранировании межволоконных контактов в структуре бумаги нерастворимыми в воде сшитыми структурами полимера, которые формируются в результате гомополиконденсации смолы, находящейся на поверхности и в приповерхностном слое волокон [12, 28]. Упрочняющий механизм реализуется при гетерополиконденсации смолы: при сушке бумаги образуются устойчивые к действию воды ковалентные связи между азетидиновыми группами смолы и карбоксильными группами гемицеллюлоз, обычно присутствующих в большей или меньшей степени в технической целлюлозе [12, 25, 28]. Химические процессы гетерополиконденсации смолы дополняются реакциями гомополиконденсации [12, 28].

Высокая гидролитическая устойчивость образованных сшитых полиамидамин эпихлоргидриновых структур предопределяет особые условия роспуска влагопрочной макулатуры: существенно большую продолжительность, повышенную температуру и щелочность бумажной массы, применение веществ, вызывающих окислительную деструкцию отвержденного полимера [2, 8, 17]. В настоящее время одним из общепринятых принципов подготовки макулатурной массы является максимальное сохранение бумагообразующего потенциала вторичного волокна за счет использования мягких режимов размола массы [4, 11, 18]. Для вторичного волокна, получаемого в результате длительного роспуска влагопрочной макулатуры в достаточно жестких условиях обработки (тепловой, щелочной, реагентной), бережный размол является еще более актуальным, чем для волокна из обычных марок макулатуры. Влиянию размола на структурно-морфологические свойства вторичного волокна из невлагопрочной макулатуры посвящен ряд научных работ [7, 11, 18], в то время как изменения структурно-морфологических свойств волокна из влагопрочной макулатуры в процессе мягкого размола остаются все еще недостаточно изучены.

Цель работы – исследование структурно-морфологических свойств вторичного волокна, полученного из влагопрочного сырья при мягком размоле.

Объекты и методы исследования

Объектом исследований являлось вторичное волокно, полученное из макулатуры в виде влагопрочной тиссю на основе беленой сульфатной целлюлозы из древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.). Предметом – структурно-морфологические свойства вторичных волокон. В качестве добавки для придания влагопрочности бумаге в процессе ее производства использована влагопрочная РАЕ-смола марки Maresin VHP 200.

Свойства использованной влагопрочной макулатуры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства влагопрочной макулатуры (машинное направление)

Wet-strength paper properties

Показатель	Состояние	
	сухое	влажное
Разрушающее усилие, Н	34,7	7,4
Влагопрочность, %	21,3	
Сопrotивление разрыву, кН/м	0,694	0,147
Разрывная длина, м	2780	590
Поглощение энергии при разрыве, Дж/м ²	36,24	5,15
Степень крепирования, %	9,2	–
Масса 1 м ² , г	25,4	–
Толщина, мкм	75,4	–

Роспуск влагопрочной макулатуры проведен в лабораторном гидро-разбивателе. С целью интенсификации процесса роспуска использованы 2 вида активаторов роспуска, не приводящих к образованию токсичных хлорсодержащих органических веществ [13, 32], – пероксодисульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (персульфат натрия) и моноперсульфат калия KHSO_5 в виде активного компонента тройной соли $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$. Оба вида добавок вызывают окислительную деструкцию отвержденной влагопрочной РАЕ-смолы, находящейся в структуре бумаги, однако имеют различный механизм действия. Окисление влагопрочной смолы в присутствии персульфата натрия наиболее вероятно проходит по свободнорадикальному механизму [13, 32], тогда как окисление влагопрочной смолы моноперсульфатом калия протекает преимущественно без участия свободных радикалов [32]. Расход активаторов роспуска составил 2,00 % от а. с. макулатуры. В качестве контрольного варианта рассмотрен роспуск влагопрочной макулатуры при температуре 60 °С в присутствии щелочи NaOH с расходом 0,75 % от а. с. бумаги. Аналогичные температурно-щелочные условия использованы при роспуске влагопрочной макулатуры с активаторами роспуска. Продолжительность роспуска влагопрочной макулатуры определялась скоростью ее разволокнения и была следующей: при использовании NaOH – 120 мин, NaOH и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 60 мин, NaOH и KHSO_5 – 40 мин. После первичного роспуска влагопрочной макулатуры в гидроразбивателе осуществлен дороспуск волокнистой массы в лабораторной дисковой мельнице НДМ-3 с разведенными дисками в течение 10 мин.

Для мягкого размолла волокнистой массы также применена лабораторная дисковая мельница НДМ-3, трехмерная модель которой показана на рис. 1. Размол волокнистой массы осуществлен при концентрации 4 %.

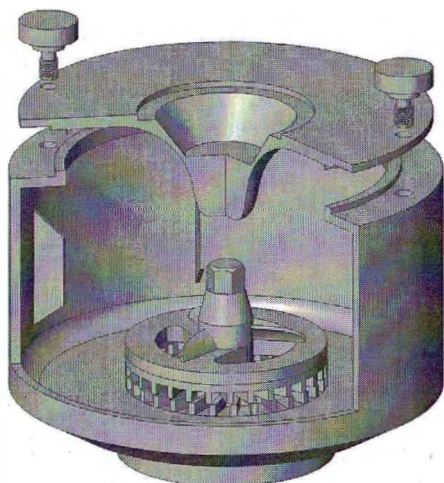


Рис. 1. Трехмерная модель лабораторной мельницы НДМ-3

Fig. 1. 3D model of the laboratory refiner used for gentle refining of recycled pulp

Конструкция изображенной на рис. 1 лабораторной мельницы не относится к числу наиболее распространенных, как, например, лабораторная мельница PFI [21, 27]. В то же время использованная нами мельница по принципу действия очень близка к оборудованию, применяемому для мягкой механической обработки вторичных волокон без их существенного укорочения, в частности к гомогенизатору iFiber, данные о высокой эффективности которого опубликованы в 2021 г. [11]. При правильно подобранных параметрах зоны механической обработки, в первую очередь расстоянии между статорным и роторным дисками, мельница НДМ-3 способна обеспечивать очень бережное механическое воздействие, подобное обеспечиваемому гомогенизатором iFiber или другим размалывающим оборудованием фибриллирующего типа.

С целью достижения мягкого режима размола с максимальным сохранением исходной длины волокон экспериментально подобраны следующие параметры работы дисковой мельницы: величина зазора между статорным и роторным диском – 0,5 мм, частота вращения роторного диска мельницы – 1500...2000 мин⁻¹. Оценку характера размола и соответствующий подбор параметров работы мельницы проводили предварительными исследованиями с помощью расчета коэффициента укорочения волокон [5]:

$$k = \frac{\ln\left(\frac{L_{\text{исх}}}{L_{\text{кон}}}\right)}{\text{СП}_{\text{кон}} - \text{СП}_{\text{исх}}},$$

где $L_{\text{исх}}$ и $L_{\text{кон}}$ – средняя длина волокон до и после размола соответственно, мм; $\text{СП}_{\text{исх}}$ и $\text{СП}_{\text{кон}}$ – степень помола волокнистой массы до (24 °ШР) и после размола (36 °ШР) соответственно.

Для размола волокнистой массы на дисковых мельницах в мягком режиме коэффициент укорочения волокон не должен превышать $9,2 \cdot 10^{-3} (\text{°ШР})^{-1}$ [5]. При перечисленных выше параметрах работы дисковой мельницы фактические значения коэффициента укорочения волокон были менее $9,2 \cdot 10^{-3} (\text{°ШР})^{-1}$ [5], что позволяет характеризовать использованный в ходе исследований режим размола как мягкий.

Структурно-морфологические свойства вторичного волокна исследованы на оптическом анализаторе L&W Fiber Tester, с помощью которого можно выполнять расширенную количественную оценку в автоматическом режиме, а также экспортировать первичные исходные данные с целью дальнейших расчетов и анализа [1]. Первичные данные (Raw Data) – это массив информации о 3 структурно-геометрических параметрах волокон: фактических длине, ширине и факторе формы. На основании этих данных был определен 4-й структурно-геометрический параметр – коэффициент формы, или коэффициент вытянутости волокон [6, 14, 24], представляющий собой отношение длины волокон к их ширине. Коэффициент вытянутости является важным показателем, характеризующим бумагообразующий потенциал волокон [6, 14].

Исходные данные разбивали на 10 классов по длине, мм: 0,2...0,5; 0,5...1,0; 1,0...1,5; 1,5...2,0; 2,0...2,5; 2,5...3,0; 3,0...3,5; 3,5...4,0; 4,0...5,0; 5,0...7,5. В каждом классе находили соответствующие средние значения длины l_p , ширины w_p , фактора формы (прямызны) s , и коэффициента вытянутости l_i/w_i . С учетом количества волокон в каждом классе рассчитывали средние арифметические и средневзвешенные по длине и массе значения длины L_n , L_p , L_w , ширины W_n , W_p , W_w , фактора формы S_n , S_p , S_w и коэффициента формы $(L/W)_n$, $(L/W)_p$, $(L/W)_w$.

Полидисперсность волокон по длине и массе находили соответственно как отношение L_p/L_n и L_w/L_n [29]. Для расчета коэффициента укорочения волокон при размолке использовали 3 вида длины L_n , L_p , L_w , получая соответственно значения коэффициентов k_{L_n} , k_{L_p} , k_{L_w} .

Для построения диаграмм распределения волокон по длине долю по длине определяли как процентное отношение суммарной длины волокон в i -м классе к общей длине волокон во всех классах ($i = 1...10$), долю по числу волокон – как процентное отношение суммарного количества волокон в i -м классе к общему количеству волокон во всех классах.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2 представлены диаграммы распределения по длине вторичных волокон, полученных при роспуске влагопрочной макулатуры в различных условиях, а также размолотой сульфатной хвойной беленой целлюлозы (СФАХБЦ) – сырья для производства тисью, являющейся источником влагопрочной макулатуры.

Как видно из рис. 2, вторичные волокна в целом имеют близкую форму распределения по длине к первичным волокнам независимо от использованных методов их получения из влагопрочного сырья. В то же время в классах малой и средней длины (0,2...0,5; 0,5...1,0; 1,0...1,5; 1,5...2,0) доля вторичных волокон, как по длине, так и по числу, существенно выше, а в классах большой длины (2,5...3,0; 3,0...3,5; 3,5...4,0; 4,0...5,0) ниже доли первичных волокон хвойной целлюлозы. С увеличением степени помола в результате мягкого размола волокнистой массы характер распределения первичных и вторичных волокон по длине остается практически неизменным.

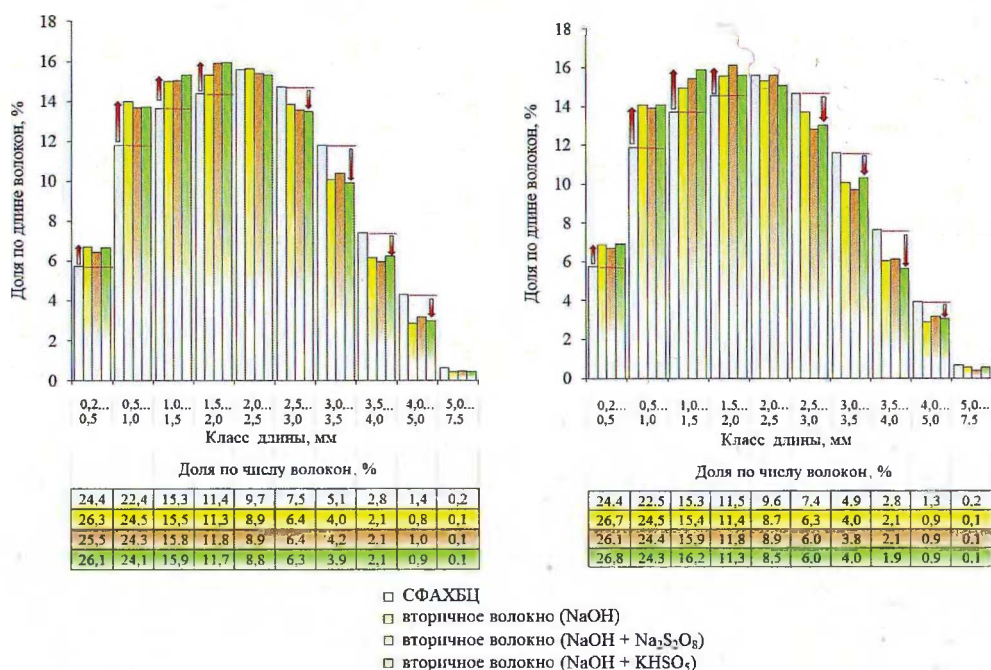


Рис. 2. Распределение вторичных и первичных волокон по длине в процессе их мягкого размола: *a* – до размола; *б* – после размола

Fig. 2. Fiber length distribution (L&W Fiber Tester): *a* – before gentle refining of the pulps, 24 °SR; *б* – after gentle refining of the pulps, 36 °SR

На рис. 3–5 показаны зависимости соответственно ширины, коэффициента вытянутости и фактора формы от средней длины волокон в классах до и после мягкого размола волокнистой массы при степени помола 24 °ШР (⊖) и 36 °ШР (⊕) соответственно.

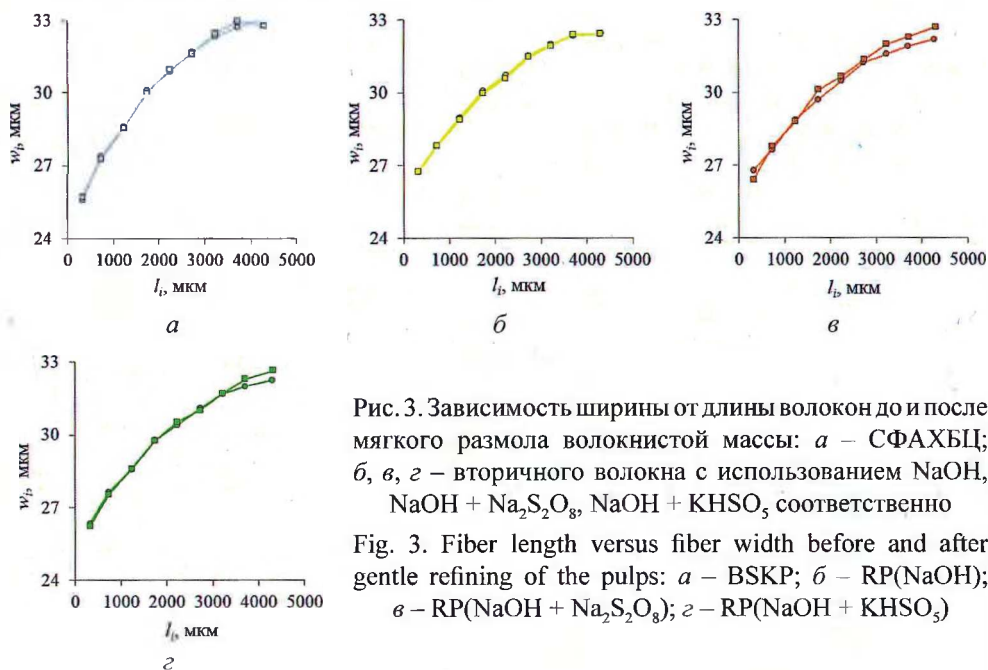


Рис. 3. Зависимость ширины от длины волокон до и после мягкого размола волокнистой массы: *a* – СФАХБЦ; *б, в, г* – вторичного волокна с использованием NaOH, NaOH + Na₂S₂O₈, NaOH + KHSO₅ соответственно

Fig. 3. Fiber length versus fiber width before and after gentle refining of the pulps: *a* – BSKP; *б* – RP(NaOH); *в* – RP(NaOH + Na₂S₂O₈); *г* – RP(NaOH + KHSO₅)

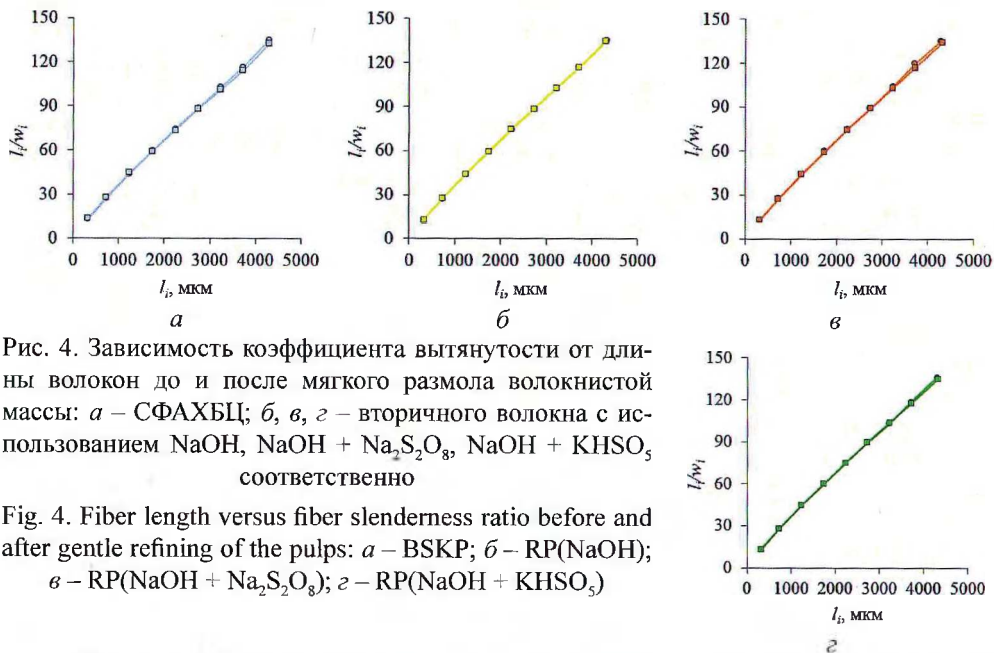


Рис. 4. Зависимость коэффициента вытянутости от длины волокон до и после мягкого размола волокнистой массы: *a* – СФАХБЦ; *б*, *в*, *г* – вторичного волокна с использованием NaOH, NaOH + Na₂S₂O₈, NaOH + KHSO₅ соответственно

Fig. 4. Fiber length versus fiber slenderness ratio before and after gentle refining of the pulps: *a* – BSKP; *б* – RP(NaOH); *в* – RP(NaOH + Na₂S₂O₈); *г* – RP(NaOH + KHSO₅)

Из рис. 3 и 4 видно, что вторичные волокна из влагопрочного сырья демонстрируют зависимости ширины и коэффициента вытянутости от средней длины волокон в классе, аналогичные зависимостям первичных волокон СФАХБЦ. Бережное механическое воздействие при мягком размоле волокнистой массы, как показывает близость кривых до и после размола, не сопровождается дополнительным увеличением ширины вторичных волокон в результате механического сдавливания и снижением коэффициента их вытянутости.

Размол волокнистой массы в мягком режиме способствует повышению фактора формы волокон практически при всех значениях средней длины в классе (рис. 5), что свидетельствует о некотором распрямлении волокон.

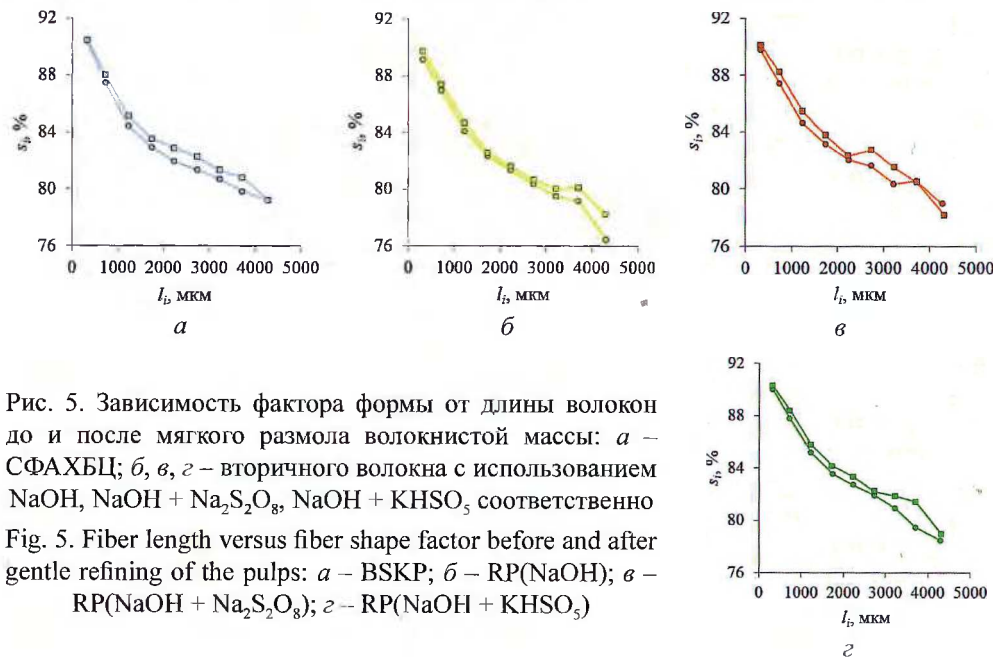


Рис. 5. Зависимость фактора формы от длины волокон до и после мягкого размола волокнистой массы: *a* – СФАХБЦ; *б*, *в*, *г* – вторичного волокна с использованием NaOH, NaOH + Na₂S₂O₈, NaOH + KHSO₅ соответственно

Fig. 5. Fiber length versus fiber shape factor before and after gentle refining of the pulps: *a* – BSKP; *б* – RP(NaOH); *в* – RP(NaOH + Na₂S₂O₈); *г* – RP(NaOH + KHSO₅)

Это явление, известное для первичных волокон [16], в полной мере характерно и для вторичных волокон (рис. 5), полученных в условиях ускоренного роспуска влагопрочной макулатуры с применением персульфата натрия и моноперсульфата калия в щелочной среде. Для вторичных волокон, полученных в условиях более продолжительного роспуска влагопрочной макулатуры (при использовании только добавок щелочи), увеличение фактора формы выражено незначительно.

В табл. 2 приведены усредненные структурно-морфологические параметры первичных и вторичных волокон до и после размола.

Таблица 2

Структурно-морфологические параметры волокон
Morphological characteristics of primary (BSKP) and secondary fibers

Показатель	Вид обработки							
	СФАХБЦ		NaOH		NaOH + + Na ₂ S ₂ O ₈		NaOH + + KHSO ₅	
	Степень помола, °ШР							
	24	36	24	36	24	36	24	36
Средняя длина, мм:								
L_n	1,387	1,380	1,276	1,269	1,293	1,274	1,282	1,260
L_l	2,153	2,142	2,006	2,000	2,016	1,996	2,005	1,988
L_w	2,715	2,704	2,579	2,578	2,581	2,572	2,575	2,573
Полидисперсность:								
по длине (L_l/L_n)	1,55	1,55	1,57	1,58	1,56	1,57	1,56	1,59
по массе (L_w/L_n)	1,96	1,96	2,02	2,03	2,00	2,02	2,01	2,04
Коэффициент укорочения волокон при размоле, °ШР ⁻¹ :								
k_{L_n}	0,42·10 ⁻³		0,46·10 ⁻³		1,23·10 ⁻³		1,44·10 ⁻³	
k_{L_l}	0,43·10 ⁻³		0,25·10 ⁻³		0,83·10 ⁻³		0,29·10 ⁻³	
k_{L_w}	0,34·10 ⁻³		0,03·10 ⁻³		0,29·10 ⁻³		0,06·10 ⁻³	
Средняя ширина, мкм:								
W_n	28,6	28,6	28,8	28,7	28,6	28,6	28,4	28,4
W_l	30,3	30,3	30,1	30,0	29,8	30,0	29,7	29,7
W_w	31,3	31,3	31,0	30,9	30,6	30,9	30,6	30,7
Средний коэффициент вытянутости:								
$(L/W)_n$	47,3	47,1	43,9	43,7	44,8	43,9	44,5	43,9
$(L/W)_l$	70,5	70,0	66,5	66,4	67,5	66,3	67,1	66,5
$(L/W)_w$	87,0	86,4	83,8	83,8	84,8	83,6	84,5	84,3
Средний фактор формы, %:								
S_n	85,5	86,0	85,1	85,6	85,7	86,4	86,1	86,6
S_l	82,9	83,6	82,6	83,0	83,4	84,1	83,7	84,3
S_w	81,5	82,1	80,9	81,3	81,9	82,5	82,0	82,7

Из данных табл. 2, видно, что средняя длина волокон СФАХБЦ после первого цикла использования уменьшается на 0,12...0,14 мм, или на 5...6 %.

При этом размол волокнистой массы в мягком режиме позволяет в максимальной степени сохранить исходную длину первичных и вторичных волокон. Так, средневзвешенные значения длины L_l и L_w для целлюлозы до размола составляют соответственно 2,15 и 2,72 мм, для вторичных волокон из влагопрочной макулатуры – 2,01...2,02 и 2,58 мм соответственно. L_l и L_w для целлюлозы после размола – 2,14 и 2,70 мм соответственно, для вторичных волокон из влагопрочной макулатуры – 1,99...2,00 и 2,57...2,58 мм соответственно. Поскольку рубки волокон, как следует из рассчитанных значений коэффициента укорочения волокон, практически не происходит, повышение степени помола волокнистой массы связано преимущественно с процессами внешнего и внутреннего фибриллирования волокон.

В отличие от первичных волокон СФАХБЦ, для вторичных волокон характерно некоторое увеличение их полидисперсности в процессе мягкого размола. Средняя ширина вторичных волокон и их коэффициент вытянутости с учетом стандартного отклонения показателей в ходе размола изменяются не существенно. Размолотые вторичные волокна, как видно из табл. 2, имеют коэффициенты вытянутости $(L/W)_l$ и $(L/W)_w$ в пределах 66,3...66,5 и 83,6...84,3 соответственно. Растительные волокна являются пригодными для изготовления бумаги, когда коэффициент вытянутости составляет более 33 [30], если он находится на уровне 70...80, то может быть получена бумага с хорошей механической прочностью [6]. Приведенные экспериментальные данные показывают, что последнему условию соответствуют не только первичные волокна СФАХБЦ, но и полученные на ее основе вторичные волокна из влагопрочной макулатуры.

Мягкий размол волокнистой массы приводит к некоторому распрямлению волокон. Это проявляется в статистически значимом увеличении среднего фактора формы с повышением степени помола волокнистой массы. При этом фактор формы вторичных волокон, полученных в условиях ускоренного роспуска влагопрочной макулатуры с применением химических активаторов, выше, чем при использовании продолжительной щелочной обработки.

В табл. 3 приведены результаты расчетов, характеризующие как общий эффект, так и отдельные вклады в улучшение фактора формы вторичных волокон, достигаемые процессами ускоренного роспуска влагопрочной макулатуры и мягкого размола волокнистой массы.

Как видно из табл. 3, ускоренный роспуск обеспечивает в среднем 60 %, а мягкий размол в среднем 40 % от общего эффекта повышения фактора формы вторичных волокон за счет использования комбинации таких условий массоподготовки.

В случае повышения фактора формы размолотой СФАХБЦ с 81,3 до 84,6 %, или на 3,3 %, индекс прочности при растяжении бумаги возрастает приблизительно на 15 Н·м/г [20]. Таким образом, наблюдаемое увеличение прямизны волокон на 1,5...1,7 % является весьма значительным. Поскольку фактор формы (прямызна) служит количественной мерой всех видов имеющих деформаций волокон [19], как обратимых, так и необратимых, то закономерно, что должна наблюдаться корреляция между фактором формы и числом изломов вторичных волокон. Это подтверждают данные рис. 6, а.

Таблица 3

Влияние ускоренного роспуска влагопрочной макулатуры и мягкого размола волокнистой массы на фактор формы вторичных волокон

Effect of accelerated wet-strength paper repulping and pulp gentle refining on fiber shape factor

Условия массоподготовки	Метод расчета	Вид обработки					
		NaOH		NaOH + Na ₂ S ₂ O ₈		NaOH + KHSO ₅	
		Степень помола, °ШП					
		24	36	24	36	24	36
		Фактор формы S _f , %					
		82,6	83,0	83,4	84,1	83,7	84,3
Эффект ускоренного роспуска	$S_{fNa_2S_2O_8 24} - S_{fNaOH 24}$ $S_{fKHSO_5 24} - S_{fNaOH 24}$	—		+0,8 (55)		+1,1 (65)	
Эффект мягкого размола	$S_{fNa_2S_2O_8 36} - S_{fNa_2S_2O_8 24}$ $S_{fKHSO_5 36} - S_{fKHSO_5 24}$	—		+0,7 (45)		+0,6 (35)	
Общий эффект	$S_{fNa_2S_2O_8 36} - S_{fNaOH 24}$ $S_{fKHSO_5 36} - S_{fNaOH 24}$	—		+1,5 (100)		+1,7 (100)	

Примечание: В скобках приведены значения вклада (%) для каждой из данных стадий массоподготовки относительно общего достигаемого эффекта, принятого за 100 %.

Число изломов вторичных волокон зависит от параметров основных стадий массоподготовки влагопрочной макулатуры – роспуска и размола. На рис 6, б видно: сокращение продолжительности роспуска макулатуры в результате использования специальных реагентов, а также мягкий размол волокнистой массы способствуют снижению числа изломов вторичных волокон в расчете на 1 мм длины и на 1 волокно.

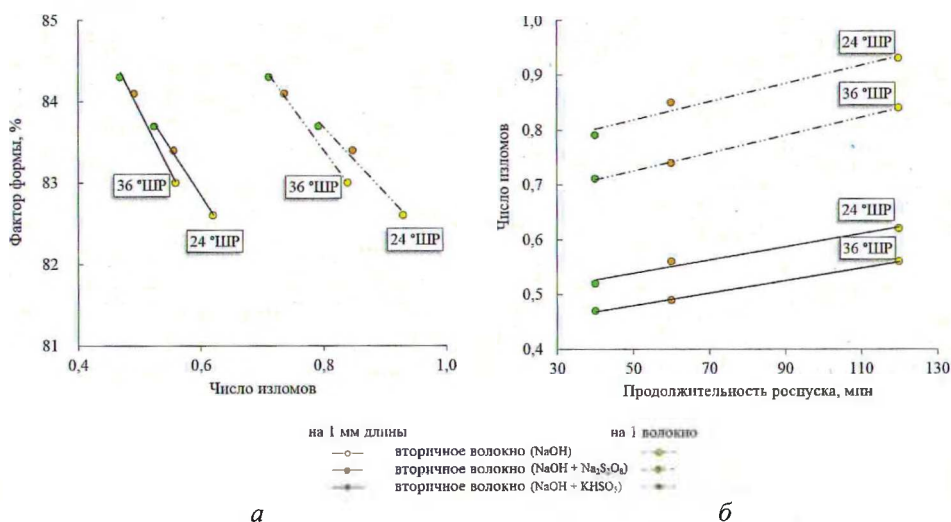


Рис. 6. Зависимости: а – фактора формы от числа изломов; б – числа изломов от продолжительности роспуска и степени помола

Fig. 6. Number of kinks (per mm and per fiber) versus fiber shape factor (a) and wet-strength paper repulping time versus number of kinks (b)

Возможность уменьшения числа изломов, повышения фактора формы вторичных волокон и, следовательно, увеличения механической прочности бумаги из влагопрочной макулатуры за счет сочетания особых условий массоподготовки (ускоренный роспуск и мягкий размол) имеет особое значение при переработке влагопрочной макулатуры в виде микрокрепированной бумаги.

Это связано с тем, что в процессе микрокрепирования происходит механическая деформация волокон (рис. 7, *а*), которая может быть в значительной степени устранена в процессе соответствующей массоподготовки (рис. 7, *б*).

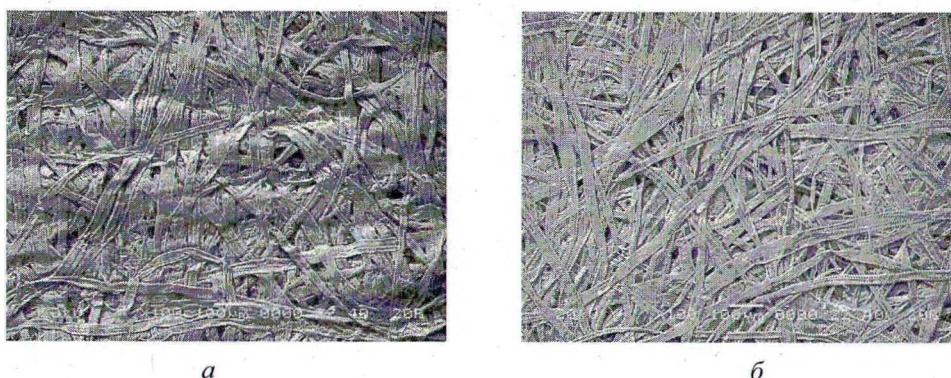


Рис. 7. Сканограммы поверхности бумаги (сканирующая электронная микроскопия, увеличено в 100 раз): *а* – микрокрепированная влагопрочная макулатура; *б* – бумага на основе вторичного волокна

Fig. 7. SEM images (100x magnification): *a* – initial wet-strength crepe paper; *b* – recycled paper

Заключение

Исследованы структурно-морфологические свойства вторичного волокна, полученного из влагопрочного сырья в условиях роспуска с использованием персульфата натрия и моноперсульфата калия, и мягкого размола волокнистой массы.

Установлено, что вторичные волокна до и после размола в целом имеют близкую форму распределения по длине к первичным волокнам блененой сульфатной хвойной целлюлозы, средняя длина которых после первого цикла использования уменьшается незначительно – на 0,12...0,14 мм, или на 5...6 %. Рубки волокон в соответствии с рассчитанными значениями коэффициента укорочения волокон практически не происходит, а повышение степени помола волокнистой массы связано преимущественно с протеканием процессов внешнего и внутреннего фибриллирования. Отмечается, что бережное механическое воздействие при размоле волокнистой массы не сопровождается дополнительным увеличением ширины вторичных волокон в результате механического сдавливания и снижением коэффициента их вытянутости по длине и по массе, значения которого соответствуют полуфабрикатам с высоким бумагообразующим потенциалом (66,3...66,5 и 83,6...84,3).

Мягкий размол волокнистой массы, полученной в условиях ускоренно-го роспуска влагопрочной макулатуры, приводит к определенному распрям-

лению волокон, что проявляется в увеличении их среднего фактора формы. Ускоренный роспуск обеспечивает в среднем 60 %, а мягкий размол в среднем 40 % от общего эффекта повышения фактора формы вторичных волокон за счет использования комбинации таких условий массоподготовки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Казаков Я.В. Характеристика геометрических параметров волокон целлюлозных полуфабрикатов с использованием вероятностных методов // Химия растит. сырья. 2014. № 1. С. 269–275.
Kazakov Y.V. The Characteristic of Geometrical Parameters of Cellulose Fibers in Pulp Using Probabilistic Approach. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* = Chemistry of plant raw material, 2014, no. 1, pp. 269–275. (In Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprn.1401269>
2. Пенкин А.А. Рециклинг влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения. Ч. 1. Кинетика дезинтеграции вторичного сырья при роспуске // Химия растит. сырья. 2022. № 1. С. 355–365.
Penkin A.A. Recycling of Wet-Strength Tissue Paper. Part 1. Kinetics of Paper Disintegration at Repulping Process. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* = Chemistry of plant raw material, 2022, no. 1, pp. 355–365. (In Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprn.2022019893>
3. Пузырев С.С., Тюрин Е.Т., Логинова Т.В., Ковалева О.П. Особенности переработки трудноразволокняемой макулатуры // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. № 10. С. 40–44.
Puzyrev S.S., Tyurin E.T., Loginova T.V., Kovaleva O.P. Peculiarities of Processing of Pulp with Low Grade of Fiber Elutriation. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2006, no. 10, pp. 40–44. (In Russ.).
4. Смолин А. Вторичные волокна в современной технологии ЦБП // ЛесПромИнформ. 2015. № 4(110). С. 146–148.
Smolin A.S. Secondary Fibers in Modern Technology of Pulp and Paper Industry. *LesPromInform*, 2015, no. 4(110), pp. 146–148. (In Russ.).
5. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона. СПб.: Политехника, 2005. 423 с.
Technology of Pulp and Paper Production: In 3 Vol. Vol. 2. Production of Paper and Cardboard. Part 1: Technology of Paper and Cardboard Production and Processing. Saint Petersburg, Politehnika Publ., 2005. 423 p. (In Russ.).
6. Area M.C., Popa V.I. *Wood Fibres for Papermaking*. Shawbury, Smithers Rapra Technology Ltd., 2014. 106 p.
7. Bajpai P. *Recycling and Deinking of Recovered Paper*. London, Elsevier, 2014. 304 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-00556-7>
8. Bajpai P. *Pulp and Paper Industry: Chemicals*. Amsterdam, Elsevier, 2016. 327 p. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02795-5>
9. Belgacem M.N., Pizzi A. *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook: Renewable Materials for Today's Environment*. Weinheim, Wiley, 2016. 704 p. <https://doi.org/10.1002/9781118773727>
10. Chen T., Xie, Y., Wei Q., Wang X., Hagman, O., Karlsson O., Liu J. Effect of Refining on Physical Properties and Paper Strength of *Pinus massoniana* and China Fir Cellulose Fibers. *BioResources*, 2016, vol. 11, no. 3, pp. 7839–7848. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.7839-7848>
11. Debnath M., Salem K.S., Naithani V., Musten E., Hubbe M.A., Pal L. Soft Mechanical Treatments of Recycled Fibers Using a High-Shear Homogenizer for Tissue and Hygiene Product. *Cellulose*, 2021, vol. 28, pp. 7981–7994. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04024-0>

12. Espy H.H. The Mechanism of Wet-Strength Development in Paper: A Review. *TAPPI Journal*, 1995, vol. 78, no. 4, pp. 90–99.
13. Espy H.H., Geist G.W. Persulfates as Repulping Reagents for Neutral/Alkaline Wet-Strength Broke. *TAPPI Journal*, 1993, vol. 76, no. 2, pp. 139–142.
14. Ferdous T., Quaiyyum M.A., Bashar S., Jahan M.S. Anatomical, Morphological and Chemical Characteristics of Kaun Straw (*Seetaria-Italika*). *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2020, vol. 35, iss. 2, pp. 288–298. <https://doi.org/10.1515/nppri-2019-0057>
15. Fu Y., Wang R., Li D., Wang Z., Zhang F., Meng Q., Qin M. Changes in the Microstructure and Properties of Aspen Chemithermomechanical Pulp Fibres during Recycling. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 117, pp. 862–868. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.036>
16. Gharehkhani S., Sadeghinezhad E., Kazi S.N., Yarmand H., Badarudin A., Safaei M.R., Zubir M.N.M. Basic Effects of Pulp Refining on Fiber Properties – A Review. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 115, pp. 785–803. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.047>
17. Holik H. *Handbook of Paper and Board*. Weinheim, Wiley, 2013. 992 p. <https://doi.org/10.1002/9783527652495>
18. Hubbe M.A., Venditti R.A., Rojas O.J. What Happens to Cellulosic Fibers during Papermaking and Recycling? A Review. *BioResources*, 2007, vol. 2, no. 4, pp. 739–788. <https://doi.org/10.15376/biores.2.4.739-788>
19. Karlsson H. *Fibre Guide: Fibre Analysis and Process Applications in the Pulp and Paper Industry*. Kista, AB Lorentzen & Wettre, 2006. 120 p.
20. Karlsson H. et al. Online Standardized Measurements of Pulp and Stock Quality. *65th Appita Annual Conference and Exhibition: Conference Technical Papers*. Carlton, Vic., Appita Inc., 2011, pp. 251–258.
21. Kerekes R.J. Characterizing Refining Action in PFI Mills. *TAPPI Journal*, 2005, vol. 4, no. 3, pp. 9–13.
22. Lin B., He B., Liu Y., Ma L. Correlation Analysis for Fiber Characteristics and Strength Properties of Softwood Kraft Pulps from Different Stages of a Bleaching Fiber Line. *BioResources*, 2014, vol. 9, no. 3, pp. 5024–5033. <https://doi.org/10.15376/biores.9.3.5024-5033>
23. Molin U., Daniel G. Effects of Refining on the Fibre Structure of Kraft Pulps as Revealed by FE-SEM and TEM: Influence of Alkaline Degradation. *Holzforschung*, 2004, vol. 58, iss. 3, pp. 226–232. <https://doi.org/10.1515/HF.2004.035>
24. Motamedian H.R., Halilović A.E., Kulachenko A. Mechanisms of Strength and Stiffness Improvement of Paper after PFI Refining with a Focus on the Effect of Fines. *Cellulose*, 2019, vol. 26, pp. 4099–4124. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02349-5>
25. Obokata T., Isogai A. The Mechanism of Wet-Strength Development of Cellulose Sheets Prepared with Polyamideamine-Epichlorohydrin (PAE) Resin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, vol. 302, iss. 1–3, pp. 525–531. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.025>
26. Saito T., Isogai A. Novel Method to Improve Wet Strength of Paper. *TAPPI Journal*, 2005, vol. 4, no. 3, pp. 3–8.
27. Shen X., Li B., Mo W., Chai X.-S. Effects of a PFI Refiner's Operational Parameters on the Swellability of Recycled Fiber. *TAPPI Journal*, 2020, vol. 19, no. 5, pp. 239–246. <https://doi.org/10.32964/TJ19.5.239>
28. Siqueira E.J., Salon M.-C.B., Belgacem M.N., Mauret E. Carboxymethylcellulose (CMC) as a Model Compound of Cellulose Fibers and Polyamideamine Epichlorohydrin (PAE) – CMC Interactions as a Model of PAE – Fibers Interactions of PAE-Based Wet Strength Papers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, iss. 26, art. 42144. <https://doi.org/10.1002/app.42144>
29. Wistara N.J., Young R.A. Properties and Treatments of Pulps from Recycled Paper. Part I. Physical and Chemical Properties of Pulps. *Cellulose*, 1999, vol. 6, pp. 291–324. <https://doi.org/10.1023/A:1009221125962>

30. Xu F., Zhong X., Sun R.C., Lu Q. Anatomy, Ultrastructure and Lignin Distribution in Cell Wall of *Caragana Korshinskii*. *Industrial Crops and Products*, 2006, vol. 24, iss. 2, pp. 186–193. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2006.04.002>

31. Yang D., DiFlavio J.-L., Gustafsson E., Pelton R. Wet-Peel: A Tool for Comparing Wet-Strength Resins. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2018, vol. 33, iss. 4, pp. 632–646. <https://doi.org/10.1515/nppri-2018-0013>

32. Yang R., Luetgen C. Repulping of Wet Strength Paper Towel with Potassium Monopersulfate. *TAPPI Journal*, 2020, vol. 19, no. 9, pp. 463–470. <https://doi.org/10.32964/TJ19.9.463>

33. Yang X., Berglund L.A. Recycling without Fiber Degradation – Strong Paper Structures for 3D Forming Based on Nanostructurally Tailored Wood Holocellulose Fibers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, vol. 8, no. 2, pp. 1146–1154. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06176>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest

Вклад авторов: Все авторы в равной доле участвовали в написании статьи
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article