

УДК 676.2.038

**Н. В. Черная, С. А. Гордейко, Н. А. Герман, Т. В. Чернышева,
С. А. Дашкевич, О. А. Мисюров**

Белорусский государственный технологический университет

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА ИЗ ВТОРИЧНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Установлены закономерности влияния составов макулатурных масс на содержание сухих веществ в подсеточной воде и степень удержания в структуре бумаги и картона присутствующих компонентов. Полученные бумажные массы отличались содержанием гидродисперсии модифицированной канифоли (ГМК), электролита (Э), упрочняющего вещества (УВ) и видом присутствующего катионного полиэлектролита (КП), а также последовательностью введения в макулатурные массы используемых химических веществ. В качестве КП применяли полиамидполиаминэпихлоргидриновую смолу (слабоосновной КП), полидиметилдиаллиламмония хлорид (сильноосновной КП) и сополимер акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида (сильноосновной КП).

Разработанная ресурсосберегающая технология высококачественных видов бумаги и картона из макулатурного сырья, в отличие от существующего способа их получения, основана на изменении соотношения ГМК : Э : УВ : КП, выраженного в процентах от абсолютно сухого волокна, от 1 : 4,5 : 0,8 : 0,3 до 1 : (0,6–0,8) : 0 : (0,01–0,04). Этот способ позволил повысить эффективность протекающих процессов проклейки (коагуляции, пептизации и гетероадагуляции), упрочнения и флокуляции.

Установлено, что эффект ресурсосбережения достигается, во-первых, благодаря смещению процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции и, во-вторых, замене сильноосновного КП на слабоосновной. Разработанная технология позволяет уменьшить расход электролита в 4–5 раз, исключить из состава бумажных масс упрочняющее вещество и сократить расход КП в 5–6 раз. Эффект ресурсосбережения усиливается за счет увеличения степени удержания волокон от 94,3 до 98,5% и проклеивающих комплексов от 70,0 до 95,3–98,4%.

Ключевые слова: катионный полиэлектролит, гомокоагуляция, гетероадагуляция, ресурсосберегающая технология.

Для цитирования: Черная Н. В., Гордейко С. А., Герман Н. А., Чернышева Т. В., Дашкевич С. А., Мисюров О. А. Ресурсосберегающая технология высококачественных видов бумаги и картона из вторичных волокнистых полуфабрикатов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 36–42.
DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-4.

**N. V. Chernaya, S. A. Gordeyko, N. A. Herman, T. V. Chernysheva,
S. A. Dashkevich, O. A. Misurov**

Belarusian State Technological University

RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY OF HIGH-QUALITY TYPES OF PAPER AND CARDBOARD FROM SECONDARY FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCTS

The regularities of the influence of the compositions of waste paper masses on the content of dry substances in the subshell water and the degree of retention of the components present in the structure of paper and cardboard are established. The resulting paper masses differed in the content of hydrodispersion of modified rosin (HMR), electrolyte (E), hardening agent (HA) and the type of cationic polyelectrolyte (CP) present, as well as the sequence of introduction of the chemicals used into the waste paper masses. Polyamide polyamine epichlorohydrin resin (weakly basic CP), polydimethyldiallylammonium chloride (strongly basic CP) and a copolymer of acrylamide with methylene chloride dimethylaminopropylacrylamide (strongly basic CP) were used as CP.

The developed resource-saving technology of high-quality types of paper and cardboard from waste paper raw materials, in contrast to the existing method of their production, is based on a change in the ratio of HMR : E : HA : CP, expressed as a percentage of absolutely dry fiber, from 1 : 4.5 : 0.8 : 0.3 to 1 : (0.6–0.8) : 0 : (0.01–0.04). This method made it possible to increase the efficiency of the ongoing processes of sizing (coagulation, peptization and heteroadagulation), hardening and flocculation.

It is established that the resource-saving effect is achieved, firstly, by shifting the sizing process from the traditional mode of homocoagulation to a more efficient mode of heteroadagulation and, secondly, by replacing the strong-base CP with a weak-base one. The developed technology makes it possible to reduce the electrolyte consumption by 4–5 times, exclude the hardening agent from the composition of the paper masses and reduce

the CP consumption by 5–6 times. The resource-saving effect is enhanced by increasing the degree of retention of fibers from 94.3 to 98.5% and sizing complexes from 70.0 to 95.3–98.4%.

Keywords: cationic polyelectrolyte, homocoagulation, heteroadagulation, resource-saving technology.

For citation: Chernaya N. V., Gordeyko S. A., Herman N. A., Chernysheva T. V., Dashkevich S. A., Misyurov O. A. Resource-saving technology of high-quality types of paper and cardboard from secondary fibrous semi-finished products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 36–42 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-4.

Введение. Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности характеризуется, во-первых, постоянным наращиванием объемов производства неклееных и клееных видов бумаги и картона [1–3], отличающихся свойствами и областью их применения, и, во-вторых, использованием недорогих и доступных вторичных волокнистых полуфабрикатов (макулатуры различных марок) вместо дорогих и дефицитных первичных (целлюлозы разных видов).

Однако по прочности макулатурные виды продукции уступают целлюлозосодержащим [4]. При этом технология их получения сопровождается достаточно высоким содержанием в оборотных и сточных водах волокнистой мелочи и химических веществ (функциональных и процессных), что свидетельствует об их безвозвратных потерях [5, 6].

Известные способы повышения прочности бумаги и картона, проклеенных в традиционном режиме гомокоагуляции, и снижения потерь волокнистого сырья (в основном в виде волокнистой мелочи) и проклеивающих комплексов основаны на дополнительном применении различных соединений [7–12], оказывающих на бумажные массы упрочняющее и флокулирующее действие.

Особое значение имеют катионные полиэлектролиты (слабоосновные и сильноосновные).

Одним из перспективных способов получения макулатурных видов бумаги и картона с улучшенной прочностью при одновременном сокращении потерь компонентов бумажных масс (волокнистой мелочи и проклеивающих комплексов) является, по нашему мнению, способ, основанный на смещении процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц в присутствии катионных полиэлектролитов [2–5, 13].

Отсутствие в научной и технической литературе информации об особенностях применения катионных полиэлектролитов (слабоосновных и сильноосновных) в технологии макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных гидродисперсиями модифицированной канифоли в режимах гомокоагуляции и гетероадагуляции, обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.




Основная часть. Цель исследования – разработать ресурсосберегающий способ применения в технологии макулатурных видов бумаги и картона химических веществ (гидродисперсий модифицированной канифоли, электролитов и катионных полиэлектролитов).

Для исследования выбраны:

- 1) макулатура марки МС-2А (ГОСТ 10700–97);
- 2) гидродисперсия модифицированной канифоли (ГМК), полученная путем смешивания с водой пастообразного высокосмоляного канифольного продукта (ТУ РБ 00280198-029-97);
- 3) электролит (сульфат алюминия (ГОСТ 12966–85)); раствор электролита содержал $Al(H_2O)_6^{3+}$ (85%), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (10%) и $Al(H_2O)_4(OH)^+$ (5%);
- 4) катионные полиэлектролиты (КП):
а) полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола (далее – ППЭС) (ТУ РБ 300041455.021-2001);
б) полидиметилдиаллиламмония хлорид (далее – ПДМДААХ) (ТУ 2227-184-00203312-98);
в) сополимер акриламида с метиленхлоридом диметиламинопропилакриламида (далее – СА МХ ДМАПА) (ТУ 2216-001-40910172-98).

Слабоосновным КП являлась ППЭС, а сильноосновными – ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА.

В отобранные пробы макулатурных суспензий (40 °ШР, 250 см³) последовательно вводили исследуемые химические вещества по следующим способам:

- последовательность 1: ГМК – электролит – КП (на рисунках );
- последовательность 2: ГМК – КП – электролит (на рисунках );
- последовательность 3: КП – ГМК – электролит (на рисунках ).

Полученные бумажные массы представляли собой дисперсные системы, содержащие макулатурные волокна (включая волокнистую мелочь) и проклеивающие комплексы. Образованию последних способствовали коллоидно-химические взаимодействия [14], протекающие между отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы ГМК (имели средний диаметр 200 нм и электрокинетический потенциал –25 мВ) и положительно заряженными формами гидроксоосоединений алюминия [15, 16].

Исследуемые дисперсные системы содержали постоянное количество ГМК и электролита, которое

составляло 1,0 и 0,8% от абсолютно сухого волокна (а. с. в.) соответственно. Они отличались, во-первых, содержанием слабоосновного (ППЭС) и сильноосновных (ПДМДААХ и СА МХ ДМ) КП, которое увеличивали от 0 до 0,05% от а. с. в., и, во-вторых, способами получения за счет изменения последовательности введения в волокнистые суспензии функциональных (ГМК) и процессных (электролита и КП) веществ.

Полученные дисперсные системы использовали для изготовления на листоотливном аппарате Rapid-Ketten образцов бумаги и элементарных слоев картона (80 г/м²).

Образцами сравнения являлись дисперсные системы и изготовленные из них образцы бумаги (80 г/м²) и элементарные слои картона (80 г/м²), полученные по существующей технологии путем введения в макулатурные суспензии химических веществ в количестве R_i , % от а. с. в., в следующей последовательности: ГМК ($R_1 = 1,0$) – электролит ($R_2 = 4,5$) – упрочняющее вещество ($R_3 = 0,8$) – КП ($R_4 = 0,3$).

Отличие разработанных дисперсных систем от традиционных состоит в осуществлении процесса проклейки в двух противоположных

режимах: гетероадагуляции в присутствии КП (предлагаемая технология) и гомокоагуляции (существующая технология).

При этом исследуемые КП оказывали не только флокулирующее действие на бумажные массы, но и пептизирующее действие на проклеивающие комплексы, образовавшиеся в обнаруженной нами первой области электролитной коагуляции ГМК.

Установлено, что способы получения дисперсных систем с использованием КП влияют на содержание сухих веществ в подсеточной воде C , мг/л (рис. 1).

Это можно объяснить повышением степени удержания в структуре образцов бумаги волокон (преимущественно волокнистой мелочи) $СУ_v$, % (рис. 2).

Также наблюдается увеличение степени удержания в структуре образцов бумаги проклеивающих комплексов $СУ_{пк}$, % (рис. 3).

Разработанная технология (последовательность 1), в отличие от существующей, позволяет уменьшить соотношение ГМК : электролит от 1,0 : 4,5 до 1,0 : 0,8, а также сократить расход КП от 0,30 до 0,01–0,04% от а. с. в. и исключить упрочняющее вещество ($R_3 = 0,8\%$ от а. с. в.).

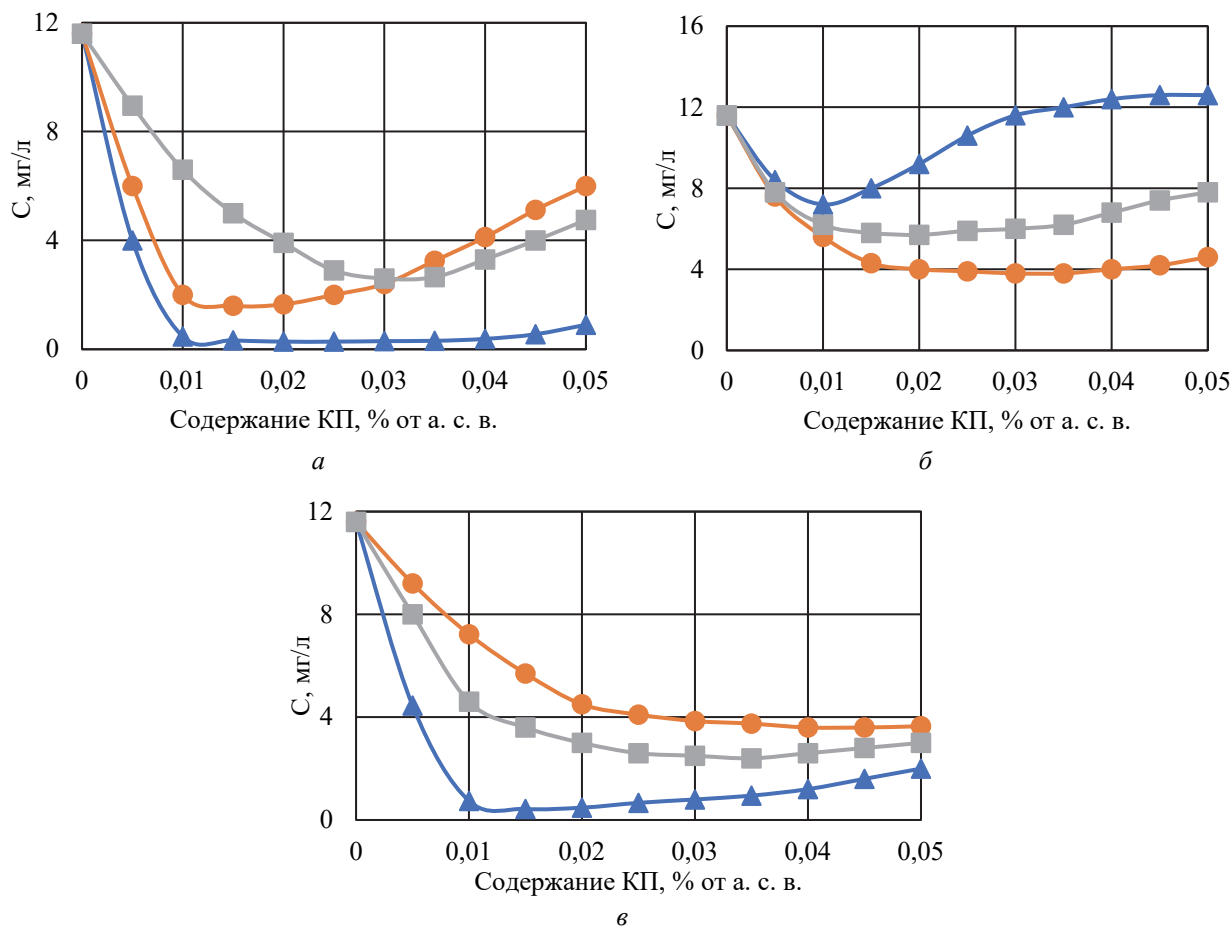


Рис. 1. Зависимость СДВ $= f$ (содержания КП) при изменении содержания ППЭС (а), ПДМДААХ (б) и СА МХ МДАПА (в) в дисперсных системах

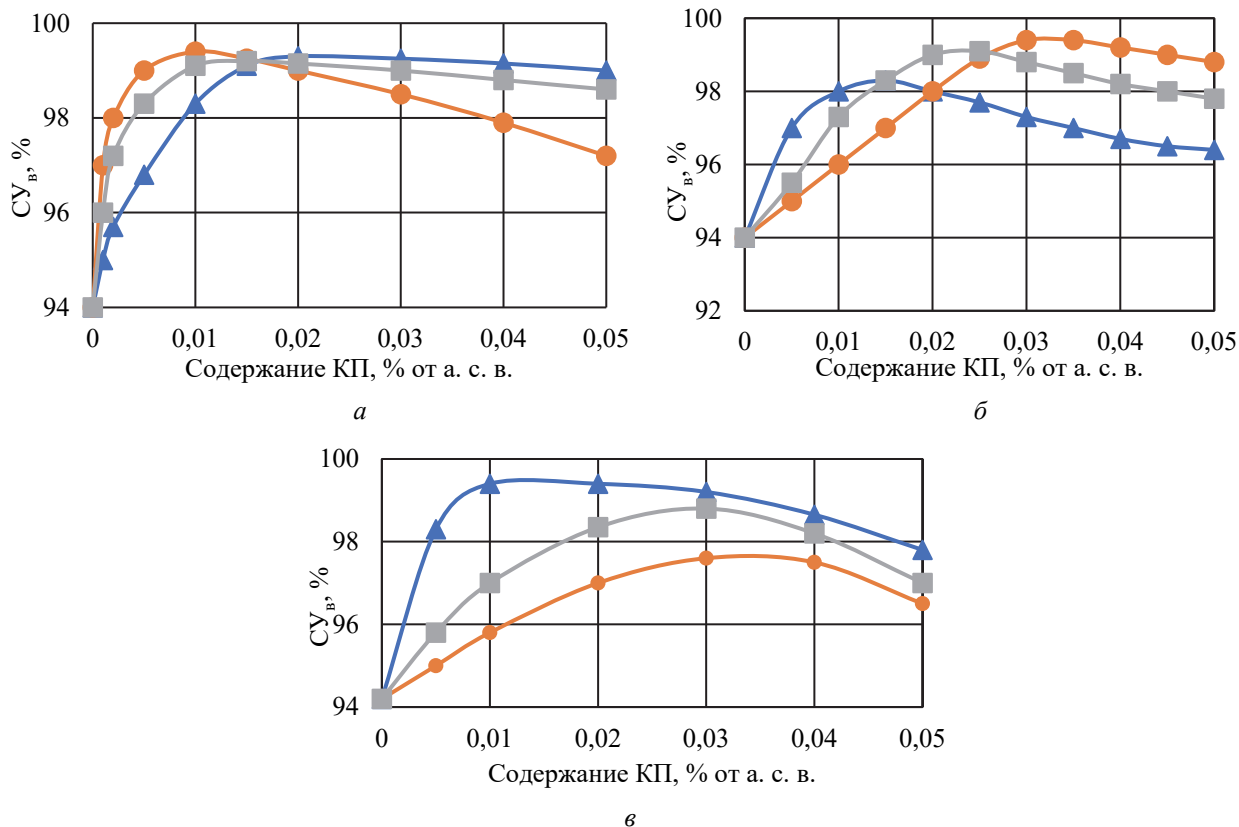


Рис. 2. Зависимость $SU_B = f$ (содержания КП) при изменении содержания ППЭС (а), ПДМДААХ (б) и СА МХ МДАПА (в) в дисперсных системах

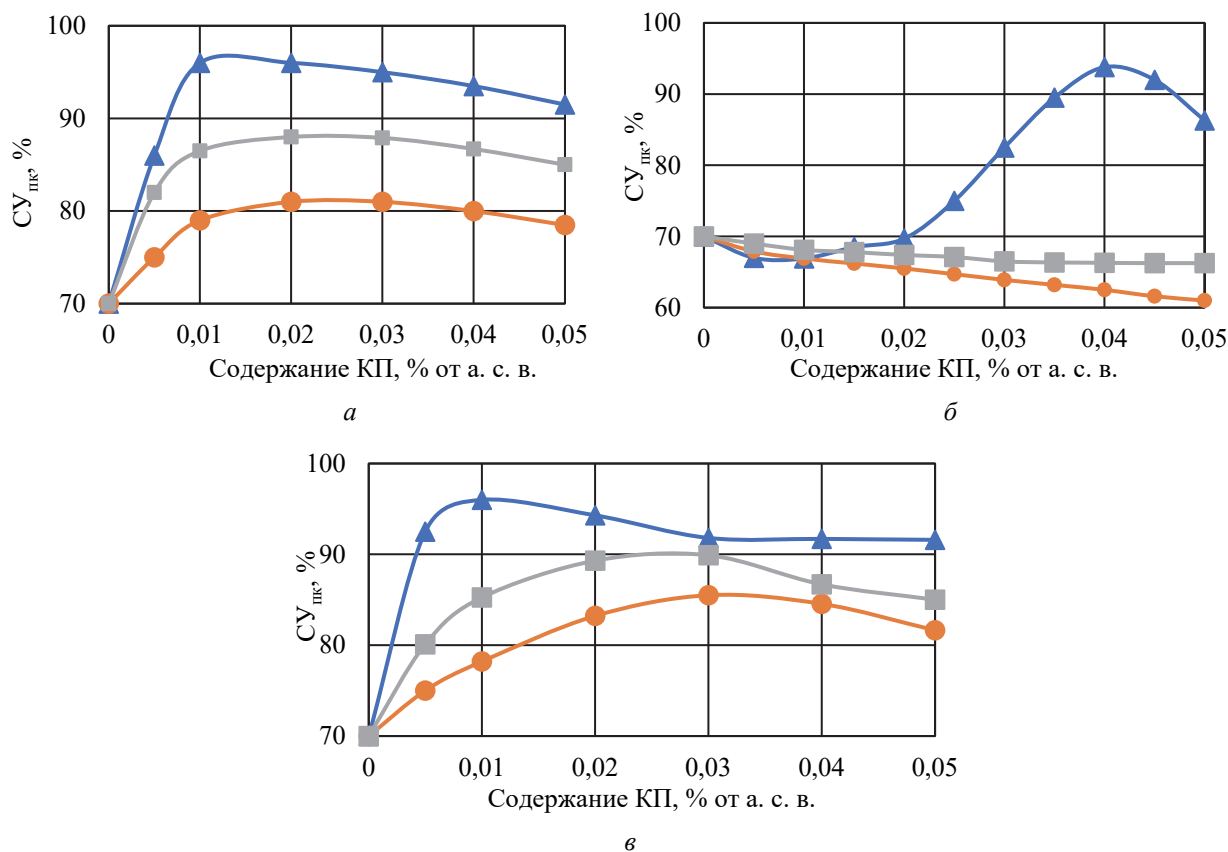


Рис. 3. Зависимость $SU_{нк} = f$ (содержания КП) при изменении содержания ППЭС (а), ПДМДААХ (б) и СА МХ МДАПА (в) в дисперсных системах

Эффект ресурсосбережения усиливается за счет замены сильноосновных КП на слабоосновные и повышения удержания не только волокон $СУ_v$ от 94,3 до 98,5%, но и проклеивающих комплексов $СУ_{пк}$ от 70,0 до 95,3–98,4%.

Достижению положительных ресурсосберегающих эффектов способствуют изменения, происходящие в дисперсных системах. Главным образом это относится к проклеивающим комплексам, для которых обеспечиваются следующие изменения:

1) снижение размеров от 4500–6000 нм (существующая технология, при которой образуются коагуляты во второй области электролитной коагуляции ГМК) до 200–220 нм (разработанная технология, при которой роль проклеивающих комплексов выполняют пептизированные частицы, полученные дезагрегированием коагулятов, образовавшихся в обнаруженной нами первой области электролитной коагуляции ГМК);

2) повышение электрокинетического потенциала от электронейтральных значений до +50 мВ;

3) обеспечение равномерности распределения монослоем на поверхности волокон и значительное снижение толщины гидрофобной пленки. Пептизирующиеся проклеивающие комплексы

(разработанная технология) имеют размер 2000–3000 нм, при котором соотношение ГМК : электролит изменяется от 1,0 : 0,6 до 1,0 : 0,8; при этом КП обеспечивает пептизацию таких комплексов и повышение электрокинетического потенциала образовавшихся пептизированных частиц от +35 до +50 мВ.

Закключение. Таким образом, разработанный ресурсосберегающий способ получения макулатурных видов бумаги и картона основан на смещении процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц в присутствии катионных полиэлектролитов (КП). Это позволяет уменьшить соотношение ГМК : электролит от 1,0 : 4,5 до 1,0 : 0,8, а также снизить содержание в дисперсной системе КП от 0,30 до 0,01–0,04% от а. с. в. и исключить из бумажной массы упрочняющее вещество (0,8% от а. с. в.).

Эффект ресурсосбережения усиливается при замене сильноосновных КП на слабоосновные. Эффект ресурсосбережения усиливают повышенные удержания в структуре бумаги и картона не только волокон от 94,3 до 98,5%, но и проклеивающих комплексов от 70,0 до 95,3–98,4%.

Список литературы

1. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная промышленность, 1988. 440 с.
2. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
3. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
4. Упрочнение макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах / С. А. Гордейко [и др.] // ИВУЗ. Лесной журнал. 2015. № 5. С. 165–173.
5. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.
6. Иванов С. Н. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т.; в 2 ч. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. СПб.: Политехника, 2006. Т. II: Производство бумаги и картона. 499 с.
7. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учеб. пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2012. 80 с.
8. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Межволоконные электростатические связи в бумаге // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 197–202.
9. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives // Macromol. Mater. Eng. 2000. No. 280/281. P. 47–53.
10. Kotitschke G. "Triple star" – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Cjfted Papers. Voith, 2002. 186 p.
11. Loretzen & Wetter. Paper Testing and Process Optimization. L & Handbook, 2000. 218 p.
12. Eklund. Die Vorgänge unter dem Schaber beim Glattschaber-Streichen // Wochenblatt für Papierfabrikation. 1978. No. 18. S. 709–714.
13. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical paper properties // Proceedings of BSTU. 2014. No. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology. P. 125–127.
14. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Распределение различных форм алюминия (III) и меди (II) в растворах и схема процесса гетероядерного гидроксокомплексобразования // Координационная химия. 1995. Т. 21, № 1. С. 66–71.

15. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2013. 151 с.

16. Химия бумаги: исследование действия упрочняющих и обезвоживающих добавок / З. О. Шабиев [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 263–270.

References

1. Flyate D. M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p. (In Russian).

2. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Prokleyka bumagi i kartona v kisloy i neytral'noy sredakh* [Sizing paper and cardboard in acidic and neutral media]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 345 p. (In Russian).

3. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleenykh vidov bumagi i kartona* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p. (In Russian).

4. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shishakov E. P. Hardening of recycled paper and cardboard, glued in acidic, neutral and slightly alkaline media. *IVUZ. Lesnoy zhurnal* [NHEI. Forest Journal], 2015, no. 5, pp. 165–173 (In Russian).

5. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).

6. Ivanov S. N. *Tekhnologiya tselyulozno-bumaznogo proizvodstva* [Technology of pulp and paper production]. St. Petersburg, Polytekhnik Publ., 2006. 499 p. (In Russian).

7. Shabiev R. O., Smolin A. S. *Analiz elektrokineticheskikh parametrov bumazhnoy massy* [Analysis of electrokinetic parameters of paper mass]. St. Petersburg, SPb GTURP Publ., 2012. 80 p. (In Russian).

8. Kozhevnikov S. Yu., Koverninsky I. N. Inter-Fiber electrostatic bonds in paper. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2012, no. 3, pp. 197–202 (In Russian).

9. Bicu I. Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives. *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, no. 280/281, pp. 47–53.

10. G. Kotitschke "Triple star" – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Papers Cjfted. Voith, 2002. 186 p.

11. Loretzen & Wetter. Paper Testing and Process Optimization. L & Handbook, 2000. 218 p.

12. Eklund. Die Vorgange beim unter dem Schaber Glattachaber-Streichen. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 1978, no. 18, ss. 709–714 (In German).

13. Zholnerovich N. V., Nicolaychik I. V., Chernaya N. V. Influence of urea-formaldehyde oligomer composition on technical properties of paper. *Proceedings of BSTU*, 2014, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 125–127.

14. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. Distribution of various forms of aluminium (III) and copper (II) in solutions and diagram of the process of heteronuclear hydroxocomplexation. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination chemistry], 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (In Russian).

15. Khovansky V. V., Dubovij V. K., Keizer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [The Use of chemical excipients in the production of paper and cardboard]. St. Petersburg, SPb GTURP Publ., 2013. 151 p. (In Russian).

16. Shabiev R. O., Smolin A. S., Kozhevnikov Yu. S., Koverninskiy I. N. Paper chemistry: investigation of the hardening and dehydrating additives action. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2014, no. 4, pp. 263–270 (In Russian).

Информация об авторах

Черная Наталья Викторовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

Гордейко Светлана Александровна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sveta_gordeiko@mail.ru

Герман Наталия Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: herman_n@belstu.by

Чернышева Тамара Владимировна – старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chernysheva@belstu.by

Дашкевич Светлана Аркадьевна – магистрант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dashkevich@belstu.by

Мисюров Олег Александрович – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

Information about the authors

Chernaya Natalia Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Gordeyko Svetlana Aleksandrovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sveta_gordeiko@mail.ru

Herman Natalia Aleksandrovna – PhD (Engineering), Assistant Lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: herman_n@belstu.by

Chernysheva Tamara Vladimirovna – Senior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernysheva@belstu.by

Dashkevich Svetlana Arkad'yevna – Master's degree student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

Misyurov Oleg Aleksandrovich – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

Поступила 15.11.2023