

DOI 10.15593/2409-5125/2017.02.09

УДК 676.024

**Р.О. Шабиев, И.Г. Гайнанова, А.С. Смолин, И.Н. Ковернинский**

Санкт-Петербургский государственный университет  
промышленных технологий и дизайна

## **ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКУЛАТУРЫ МАРКИ МС-5Б**

В процессе обработки бумажной массы для улучшения технологических параметров и потребительских свойств широко применяются импортные и отечественные реагенты. Несмотря на доказанную эффективность и всестороннее изучение фундаментальных свойств полимеров как класса химических соединений, параметры и способы оценки их поведения в технологическом процессе изучены достаточно слабо. В статье приведены результаты исследования действия полиэлектролитов – химических вспомогательных веществ – фиксаторов, синтетических упрочнителей и катионного крахмала, на электрокинетические свойства макулатурной массы. В качестве объекта исследования использовалась нефракционированная масса и две фракции: длиноволокнистая и коротковолокнистая. Для макулатурной массы определялся электрокинетический потенциал, скорость обезвоживания и ионная (катионная) потребность. На основе полученных экспериментальных данных авторы выявили закономерности изменения электрокинетического потенциала, ионной (катионной) потребности и скорости обезвоживания исследуемой макулатуры при взаимодействии с химическими добавками в зависимости от плотности заряда. Полученные данные могут быть применены на стадии подготовки бумажной массы для определения дозировки и эффективности использования различных химических добавок.

**Ключевые слова:** макулатура марки МС-5Б, фиксатор, упрочнитель, электрокинетический потенциал, катионная потребность, скорость обезвоживания.

**Введение.** В целлюлозно-бумажной промышленности постоянно осуществляется поиск новых путей по снижению производственных затрат при требуемом высоком качестве продукции [1]. Распространенными методами снижения себестоимости бумаги являются использование дешевого сырья, снижение нагрузки при размоле, а также применение химических вспомогательных веществ. В связи с этим правильное применение существующих химических добавок является одной из наиболее актуальных задач [2].

---

Шабиев Р.О., Гайнанова И.Г., Смолин А.С., Ковернинский И.Н. Влияние химических вспомогательных веществ на электрокинетические свойства макулатуры марки МС-5Б // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2017. – № 2. – С. 102–113. DOI: 10.15593/2409-5125/2017.02.09

Shabiev R., Gainanova I., Smolin A., Koverninsky I. Impact of chemical aids on electrokinetic properties of OCC waste paper. PNRPU. Applied ecology. Urban development. 2017. No. 2. Pp. 102-113. DOI: 10.15593/2409-5125/2017.02.09

В производстве бумаги и картона применяется широкий ассортимент химических добавок [3–5]. Они представлены различными классами химических добавок и по функциональности обеспечивают придание новых или изменение имеющихся свойств бумажных материалов [6]. Наиболее востребованными в производстве являются фиксаторы, синтетические и природные упрочнители, средства удержания и обезвоживания и некоторые другие химические вспомогательные вещества.

Целью исследования являлось определение влияния некоторых классов химических вспомогательных веществ (ХВВ) на свойства разных фракций макулатурной массы, приготовленной из макулатуры МС-5Б.

**Экспериментальная часть.** Для исследования использовалась нефракционированная и фракционированная макулатурная масса марки МС-5Б (отходы от производства гофрированного картона и его производных). Отбор массы производился из промышленного фракционатора на ООО «Сухонский ЦБК». При разделении массы по размерам волокон можно получить разные по свойствам фракции, что в дальнейшем позволяет их отдельно обрабатывать различными химическими добавками для составления композиции массы с улучшенными свойствами. Нефракционированная масса и длинноволокнистая фракция размалывались в лабораторном размалывающем комплекте, коротковолокнистая фракция использовалась без размола. Характеристика приготовленной бумажной массы приведена в табл. 1. Полученные параметры соответствуют литературным данным [7].

Таблица 1

## Характеристика макулатурной массы

Вид массы	Средняя длина волокна, мм	Степень помола, °ШР
Нефракционированная масса (НФ)	1,60	32
Коротковолокнистая фракция (КВФ)	1,23	22
Длинноволокнистая фракция (ДВФ)	2,33	31

Для определения скорости обезвоживания отбирали образец 3 г/л а.с.в. и вносили в аппарат Шоппер–Риглера при закрытом центральном отверстии, спустя 5 с после внесения пробы поднимали уплотняющий конус для начала обезвоживания массы. Через заданный интервал времени, соответствующий максимальному приросту скорости обезвоживания, измеряли полученный объем фильтрата через боковое отверстие. Для определения длины волокна использовали оптическую микроскопию.

Приготовленную бумажную массу обрабатывали следующими добавками: фиксаторы производства компании ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз» (г. Дзержинск): катионный сополимер акриламида, промышленное название Ультафикс Р-127 ТУ 2227-007-70048729-08 и сополимер диметиламинпропиламина и эпихлоргидрина, промышленное название Полиамин ССК ТУ 2227 -015-88593806; катионированный среднезамещенный картофельный крахмал торговой марки «Амилофакс» (Нидерланды), степень замещения 0,045; упрочнители во влажном состоянии производства «СКИФ Спешиал Кемикалз»: полиаминполиамидэпихлоргидринный сополимер марки Ультрарез 200 и полиакриламидный сополимер торговой марки Ультрарез DS-150 производства «СКИФ Спешиал Кемикалз».

Водные растворы полимеров для проведения исследования использовали с концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup>. Для этого навеску реагента взвешивали на весах в стаканчике, затем содержимое стаканчика полностью переносили в колбу при многократном переливании. Разбавление производили дистиллированной водой. Для приготовления крахмального раствора навеску 0,1 г крахмальных гранул переносили в пробирку и добавляли 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды таким образом, чтобы уровень жидкости в пробирке был несколько ниже уровня жидкости в водяной бане. Клейстер варили на водяной бане в течение 40 мин при 92–95 °С (по термопаре). Готовность определяли по внешнему виду раствора, который должен быть слегка матовым. Сваренный клейстер количественно, путем многократного переливания, переносили в градуированную колбу. Полученный раствор в колбе остужали под струей водопроводной воды, после чего объем в колбе доводили до метки водой. Рабочая концентрация крахмала составляла 0,4 г/дм<sup>3</sup>.

Дозировка реагентов в массу подбиралась исходя из плотности заряда полимеров. Определение плотности заряда производили на цифровом индикаторе катионной потребности, разработанном на кафедре «Технология бумаги и картона» Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна. Для определения электрокинетического потенциала в работе использовался анализатор дзета-потенциала целлюлозных волокон Fiber Potential Analyzer (AFG, Германия).

**Результаты и их обсуждение.** Плотность заряда косвенно показывает содержание ионогенных групп или степень замещения и говорит об активности реагента [3]. Результаты определения плотности заряда представлены в табл. 2.

Таблица 2

## Плотность заряда химически вспомогательных веществ

Вещество	Плотность заряда, ммоль/г	Вещество	Плотность заряда, ммоль/г
Ультрафикс Р 127/27	1,744	Ультрарез 200	0,589
Полиамин ССК	1,650	Ультрарез DS-150	0,0495
Феннопол	1,123	Катионный крахмал	0,047

На основании данных о плотности заряда подтверждается предположение о высокой доли электростатической составляющей во взаимодействии полиэлектролитов с макулатурной массой [8]. Самая высокая плотность заряда наблюдается у реагентов Ультрафикс Р 127/27 и Полиамин ССК, которые являются фиксаторами анионных загрязнений, их эффективность как раз и определяется электростатическим взаимодействием с компонентами бумажной массы. Катионный крахмал имеет низкую плотность заряда, при большой молярной массе, т.е. его взаимодействие с растительными волокнами определяется сродством и зарядом макромолекул, а также молярной массой и разветвленной структурой [9]. Влагопрочная смола Ультрарез 200, упрочнитель в сухом состоянии Ультрарез DS-150 и катионный крахмал имеют низкую плотность заряда, способствуют полной адсорбции реагентов на растительных волокнах и, как следствие, оказывают положительное влияние на свойства бумаги. Также следует ожидать больших изменений электрокинетического потенциала растительных волокон при более низкой дозировке, если добавка имеет более высокую плотность заряда. Данные выводы были подтверждены результатами определения влияния химических вспомогательных веществ – полиэлектролитов на электрокинетические свойства макулатурной массы.

Как видно на рис. 1, размол очень сильно повлиял на изменение катионной потребности, при одинаковой исходной отрицательной ионной потребности, т.е. высокой катионной потребности, фильтрат неразмолотой массы (КВФ) быстрее перезаряжается, чем фильтрат размолотой массы (ДВФ и НФ). Характер изменения ионной потребности в размолотой массе практически не зависит от длины волокна, а зависит от вида добавки, фиксатор с большей плотностью заряда быстрее перезаряжает массу. Этот аспект интересен при рассмотрении влияния фиксаторов на электрокинетический потенциал (рис. 2). Из полученных данных видно, что фиксатор с большей плотностью заряда сильнее изменяет электрокинетический потенциал, после такой обработки снижается эффективность функциональных добавок (т.е. добавок, отвечающих за свойства бумаги) – катионного крахмала, влагопрочной смолы, синтетического упрочнителя, они не могут прореагировать с волокном [10]. Причем в данном случае не наблюдается такого сильного разделения на размолотую и неразмолотую

массу, хотя неразмолотая масса (КВФ) перезаряжается быстрее. В большей степени перезарядка зависит от длины волокна и размола, чем от вида фиксатора и его плотности заряда, вначале перезаряжается неразмолотая коротковолокнистая фракция, затем размолотая нефракционированная масса, последней изоэлектрическую точку достигает размолотая длиноволокнистая фракция. Разница в дозировках может достигать 25 %.

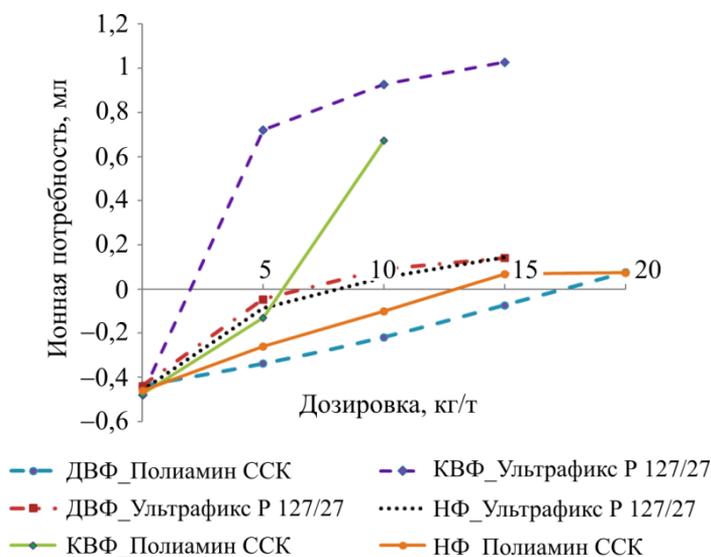


Рис. 1. Зависимость ионной потребности различных фракций макулатуры от дозировки фиксаторов разных марок

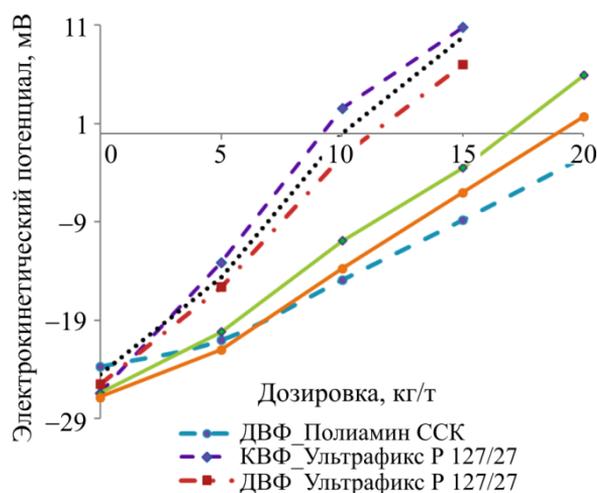


Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала различных фракций макулатуры от дозировки фиксаторов разных марок

Далее изучалось влияние фиксаторов на скорость обезвоживания (рис. 3), если сопоставить дозировки и величину скорости обезвоживания, то видно, что вблизи изоэлектрической точки при добавлении Ультрафикса 127 наблюдается максимум обезвоживания, в отличие от Полиамин ССК. Максимум в большей степени проявляется на неразмолотой массе, для длиноволокнистой массы потребовалась большая дозировка, чем для нефракционированной массы.

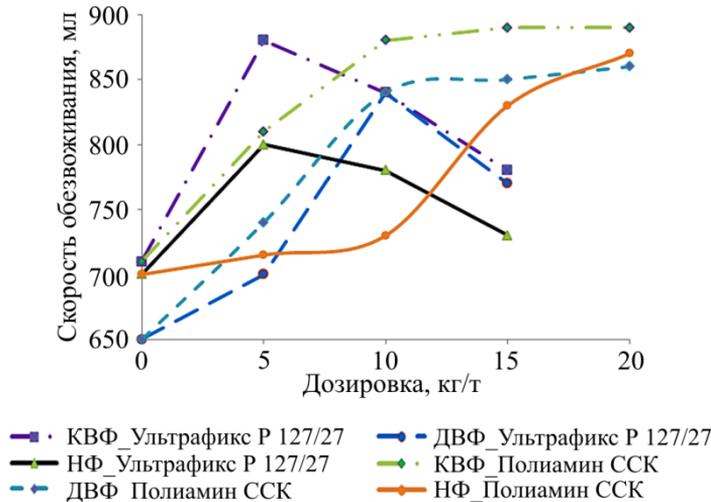


Рис. 3. Зависимость скорости обезвоживания различных фракций макулатуры от дозировки фиксаторов разных марок

Полученные данные говорят о том, что некоторые фиксаторы могут и не влиять на скорость обезвоживания, а способствовать только снижению катионной потребности (отрицательная ионная потребность) и подготовке массы для взаимодействия с химикатами. Подтверждается эффективность дозировки химических веществ в поток бумажной массы в зависимости от длины волокна и фракции волокнистого полуфабриката [11].

На рис. 4–6 показано изменение электрокинетического потенциала, скорости обезвоживания и ионной (катионной) потребности для упрочнителей во влажном и сухом состоянии. Сохраняется предыдущая тенденция, в целом можно отметить меньшее влияние на электрокинетические показатели массы добавок с меньшей плотностью заряда. Неразмолотая масса быстрее достигает изоэлектрической точки, чем размолотая масса. С ростом дозировки химических добавок наблюдается постепенное снижение катионной потребности при одновременном повышении скорости обезвоживания. Таким образом, даже небольшое изменение электрокине-

тических параметров бумажной массы при взаимодействии с упрочнителями может говорить об их адсорбции и влиянии на свойства бумаги. Самым надежным способом оценки эффективности применения упрочнителя – полиэлектролита является изготовление образцов и испытание их свойств [12], т.е. непосредственная оценка бумагообразующих свойств, с целью повышения которых добавляют в массу упрочнители.

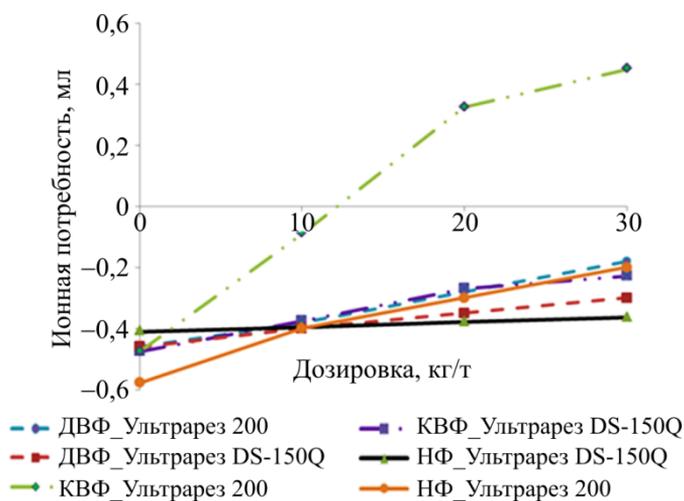


Рис. 4. Зависимость ионной потребности различных фракций макулатуры от дозировки упрочнителей разного химического состава

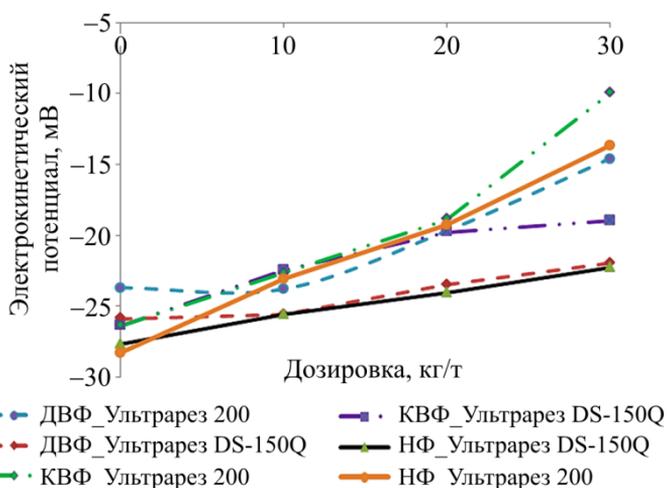


Рис. 5. Зависимость электрокинетического потенциала различных фракций макулатуры от дозировки упрочнителей

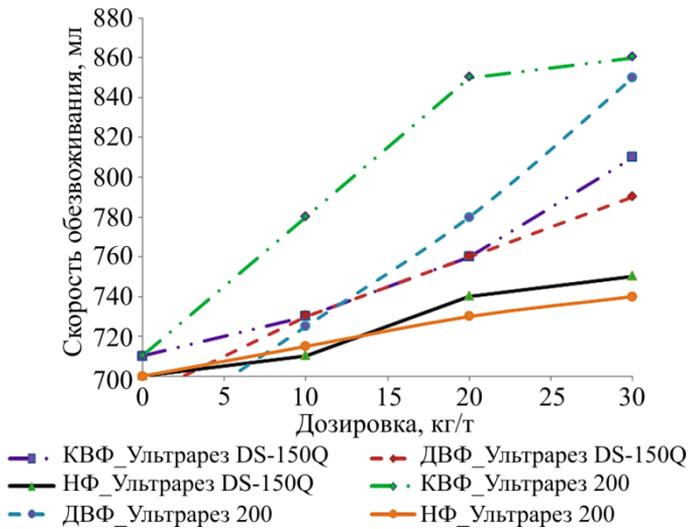


Рис. 6. Зависимость скорости обезвоживания различных фракций макулатуры от дозировки упрочнителей

Характер влияния катионного крахмала на электрокинетические параметры показан на рис. 7, скорость обезвоживания при дозировке 6–7 кг/т составила 880 мл для КВФ, 890 мл для НФ и 900 мл для ДВФ. При повышении дозировки скорость обезвоживания не изменилась, это говорит о том, что при невысокой дозировке катионный крахмал выполняет роль

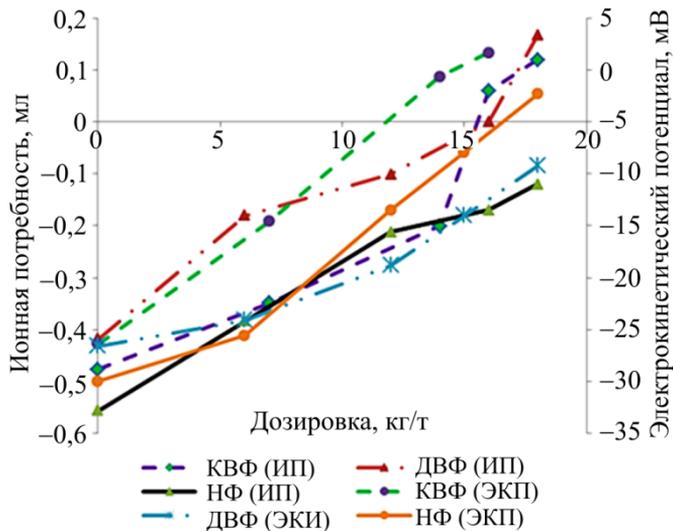


Рис. 7. Зависимость ионной потребности и электрокинетического потенциала различных фракций макулатуры от дозировки катионного крахмала (степень замещения 0,045)

процессного химического вспомогательного вещества, а при большей дозировке, по-видимому, повышает бумагообразующие свойства. Катионный крахмал оказывает сильное влияние на электрокинетический потенциал [13–15], причем катионная потребность достигает нуля в изоэлектрической точке, что говорит об одновременном одинаковом количественно взаимодействии катионного крахмала с растительными волокнами, волокнистой мелочью и жидкой фазой. На графиках зависимостей наблюдается схожесть с предыдущими данными, для неразмолотой массы требуются более низкие дозировки, чем для размолотой массы. Длинноволокнистая фракция может адсорбировать больше катионного крахмала, чем нефракционированная масса или коротковолокнистая фракция, что актуально при производстве многослойной продукции.

**Выводы:**

1. При дозировке катионных реагентов наблюдается снижение электрокинетического потенциала и катионной потребности и повышение скорости обезвоживания в зависимости от вида добавки и плотности заряда.

2. Фиксаторы анионных загрязнений снижают катионную потребность быстрее других добавок. Перезарядка фильтрата происходит раньше, чем перезарядка волокна.

3. Упрочнители в меньшей степени изменяют электрокинетический потенциал, чем высокозаряженные добавки.

4. Катионный крахмал повышает скорость обезвоживания даже при незначительном изменении электрокинетического потенциала, после достижения изоэлектрической точки не наблюдается снижение обезвоживаемости.

5. При добавлении высокозаряженных катионных реагентов – фиксаторов на кривой скорости обезвоживания присутствует максимум, связанный с нахождением бумажной массы в изоэлектрическом состоянии. Даже небольшая их дозировка вызывает существенное повышение скорости обезвоживания.

6. Катионный крахмал одинаково снижает электрокинетический потенциал и катионную потребность и в большей степени повышает скорость обезвоживания, проявляя свойства флокулянта при дозировке 6–7 кг/т.

7. Владопрочная смола расходуется на снижение катионной потребности при одновременном повышении скорости обезвоживания, следовательно, она вначале вступает во взаимодействие с волокнистой мелочью, а затем с волокном.

8. Длина волокна оказывает влияние на изменение электрокинетических свойств макулатуры.

9. Неразмолотая масса быстрее перезаряжается, чем размолотая масса, выделение длиноволокнистой фракции и последующая обработка упрочнителями позволит повысить адсорбцию химикатов свойств и повысить таким образом бумагообразующие свойства бумаги.

#### Библиографический список

1. Повышение эффективности технологического процесса производства бумажной продукции из макулатуры путем применения систем удержания-обезвоживания волокна / Е.А. Глезман, В.А. Житнюк, Е.С. Ширинкина, Я.И. Вайсман, Е.В. Белкина // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. – 2014. – № 7. – С. 62–68.
2. Handbook of paper and board / H. Holik (ed.). – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 512 p.
3. Applications of wet-end paper chemistry / C. O. Au, L. Thorn. (ed.). – London: Blackie Academic and Professional, 1995. – 260 p.
4. Paper chemistry / J. C. Roberts (ed.). – London: Blackie Academic and Professional, 1996. – 267 p.
5. Scott W. E. Principles of wet end chemistry. – TAPPI Press, 1996. – 185 p.
6. Иванов С.Н. Технология бумаги. – 3-е изд. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с.
7. Gooding R. W., Olson J. A. Fractionation in a Bauer-McNett Classifier // *J. Pulp Paper Sci.* – 2001. – No. 27 (12). – P. 423–427.
8. Brouwer P. H. The relationship between zeta potential and ionic demand and how it affects wet-end retention // *TAPPI j.* – 1991. – No. 74 (1). – P. 170–179.
9. Bobacka V. Interactions between cationic starch and components of a peroxide-bleached thermomechanical pulp: Ph.D. Thesis. – Åbo, 2001. – 30 p.
10. Wågberg L. Polyelectrolytes adsorption onto cellulose fiber – a review // *NPPRJ.* – 2000. – No. 15 (5). – P. 586–597.
11. Schempp W. Einflußparameter auf ZP- und PET-Meßwerte / R. Grenz, J. Weigl (Hrsg.) // *PTS Grenzflächenchemie Symposium*. – München, 2001. – S. 6.1–6.11.
12. Gruber E. Charakterisierung von Grenzflächeneigenschaften disperser Systeme / R. Grenz, J. Weigl (Hrsg.) // *PTS Grenzflächenchemie Symposium*. – München, 2001. – S. 3.1–3.13.
13. Dissolved and colloidal substances in papermaking / B. Holmbom [et al.] // *New generation paper technology programme 1992–1996. Final report 5/97*. – Helsinki: TEKES, 1997. – 120 p.
14. Determination of zeta potential and cationic demand in ECF and TCF bleached pulp from eucalyptus and flax. Influence of measuring conditions / E.M. Cadena [et al.] // *Cellulose*. – 2009. – No. 16. – P. 491–500.
15. Nedelcheva M.P., Stoilkov G.V. Cationic starch adsorption by cellulose: I // *J. Colloid a. Interface Sci.* – 1978. – No. 66 (3). – P. 475–482.

#### References

1. Gleznam E.A. [et al.] Povyshenie effektivnosti tekhnologicheskogo protsesssa proizvodstva bumazhnoi produktsii iz makulatury putem primeneniia sistem uderzhaniia-obevozhivaniia volokna [Effectiveness enhancement of main processes of paper products making from recovered paper by application of fiber retention – dewatering systems]. *Tsellulosa. Bumaga. Karton*, 2014, no. 7, pp. 62-68.
2. Handbook of paper and board. Ed. H. Holik. Weinheim, Wiley-VCH, 2006, 512 p.
3. Applications of wet-end paper chemistry. Eds. C.O. Au, L. Thorn. London, Blackie Academic and Professional, 1995, 260 p.
4. Paper chemistry. Ed. J. C. Roberts. London, Blackie Academic and Professional, 1996, 267 p.
5. Scott W.E. Principles of wet end chemistry. TAPPI press, 1996. 185 p.
6. Ivanov S.N. Tehnologiya bumagi [Paper technology]. 3<sup>rd</sup> ed. Moscow, Shkola-bumagi, 2006, 696 p.
7. Gooding R.W., Olson J.A. Fractionation in a Bauer-McNett classifie. *J. Pulp Paper Sci.*, 2001, no. 27 (12), pp. 423-427.

8. Brouwer P.H. The relationship between zeta potential and ionic demand and how it affects wet-end retention. *TAPPI journal*, 1991, no. 74 (1), pp. 170-179.

9. Bobacka V. Interactions between cationic starch and components of a peroxide-bleached thermomechanical pulp. PhD Dissertation, Turku, 2001, 30 p.

10. Wågberg L. Polyelectrolytes adsorption onto cellulose fiber – a review. *NPPRJ*, 2000, no. 15 (5), pp. 586-597.

11. Schempp W. Einflußparameter auf ZP- und PET-Meßwerte. R. Grenz, J. Weigl (Hrsg.). PTS Grenzflächenchemie Symposium, München, 2001, S. 6.1-6.11.

12. Gruber E. Charakterisierung von Grenzflächeneigenschaften disperser Systeme. R. Grenz, J. Weigl (Hrsg.) PTS Grenzflächenchemie Symposium, München, 2001, S. 3.1-3.13.

13. Dissolved and colloidal substances in papermaking. B. Holmbom et al. New generation paper technology programme 1992-1996. Final report 5/97. Helsinki, TEKES, 1997, 120 p.

14. Determination of zeta potential and cationic demand in ECF and TCF bleached pulp from eucalyptus and flax. Influence of measuring conditions. E. M. Cadena [et al.]. *Cellulose*, 2009, no. 16, pp. 491-500.

15. Nedelcheva M.P., Stoilkov G.V. Cationic starch adsorption by cellulose: *I. J. Colloid a. Interface Sci*, 1978, no. 66 (3), pp. 475-482.

Получено 28.02.2017

**R. Shabiev, I. Gainanova, A. Smolin, I. Koverninsky**

## **IMPACT OF CHEMICAL AIDS ON ELECTROKINETIC PROPERTIES OF OCC WASTE PAPER**

In the process of pulp processing imported and domestic chemical agents are widely used for the improvement of technological parameters and consumer properties of the pulp. Despite the proven effectiveness and comprehensive study of the fundamental properties of polymers as a class of chemical compounds, the parameters and methods for assessing their behavior in the technological process have been studied rather poorly. In this paper the results of study of the impact of polyelectrolytes, i.e. chemical auxiliary substances such as fixatives, synthetic hardeners and cationic starch, on the electrokinetic properties of the waste paper is presented. The unfractionated mass and two fractions – long-fiber and short-fiber were used as the object of the study. Electrokinetic potential, drainage speed, and the ionic (cationic) demand have been determined for the waste paper. On the basis of the obtained experimental data, the authors revealed regularities of the change of electrokinetic potential, ionic (cationic) demand, and dehydration rate of the investigated waste paper when interacting with chemical additives depending on the charge density. The obtained data can be applied at the stage of pulp preparation to determine the dosage and efficiency of the use of various chemical aids.

**Keywords:** OCC waste paper, fixing agent, reinforcing agent, electrokinetic potential, cationic demand, drainage speed.

**Шабиев Руслан Олегович** (Санкт-Петербург, Россия) – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии бумаги и картона, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, e-mail: ncsjob@yandex.ru).

**Гайнанова Ильнара Габдусаматовна** (Санкт-Петербург, Россия) – аспирант кафедры технологии бумаги и картона, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, e-mail: gajnanova.ilnara@yandex).

**Смолин Александр Семенович** (Санкт-Петербург, Россия) – д-р техн. наук, профессор кафедры технологии бумаги и картона, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, e-mail: smolin@gturp.spb.ru).

**Ковернинский Иван Николаевич** (Санкт-Петербург, Россия) – д-р техн. наук, профессор, независимый консультант и эксперт ЦБП (e-mail: kovern@list.ru).

**Shabiev Ruslan** (Saint Petersburg, Russian Federation) – Ph.D. in Himical Sciences, Associate Professor, Department of Technology of Paper and Paperboard, Saint Petersburg state University Industrial Technology and Design (198095, Saint Petersburg, Ivan Chernykh str., 4, e-mail: ncjob@yandex.ru).

**Gainanova Ilara** (Saint Petersburg, Russian Federation) – Postgraduate student of the Department of Technology of Paper and Paperboard, Saint Petersburg state University Industrial Technology and Design (198095, Saint Petersburg, Ivan Chernykh str., 4, e-mail: gajnanova.ilnara@yandex).

**Smolin Alexander** (Saint Petersburg, Russian Federation) – Doctor Technical Sciences, Professor of the Department of Technology of Paper and Paperboard, Saint Petersburg state University industrial Technology and Design (198095, Saint Petersburg, Ivan Chernykh str., 4, e-mail: smolin@gturp.spb.ru).

**Koverninsky Ivan** (Saint Petersburg, Russian Federation) – Doctor Technical Sciences, Professor, independent consultant and expert of pulp and paper industry (e-mail: kovern@list.ru).