

УДК 676.017

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ
ВТОРИЧНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОТОВОГО ПРОДУКТА**

**Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Турлина А.А., Расторгуев А.Е.,
Варнавский Д.А., Кузжугалдинова З.Б., Глазкова Я.В.**

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск,
e-mail: olegro74@mail.ru*

В работе представлены результаты исследования влияния процесса облагораживания, включающего отбеливание макулатурного сырья, на прочностные свойства готового продукта. В работе процессы облагораживания с отбеливанием целлюлозы проводили в условиях частичной и полной делигнификации волокна. В качестве отбеливающих реагентов рассматривались растворы пероксида водорода и гипохлорита натрия. Практические исследования указывают на то, что процесс отбеливания волокна оказывает существенное влияние на прочностные характеристики готовой продукции. При этом одним из определяющих факторов является химический состав смеси. Исходя из условий проведения процесса облагораживания макулатурной массы, учитывая химическую природу, в работе экспериментальным путем проводили моделирование химических составов отбеливающих реагентов. Полученные результаты позволили установить влияние химической природы отбеливающих реагентов на химизм протекания процесса отбеливания целлюлозного волокна. По результатам проведенных исследований установлено, что при прочих равных условиях проведения процесса облагораживания макулатурной массы максимальные прочностные характеристики достигаются при использовании в качестве основного отбеливающего реагента пероксида водорода. Так же проанализировано влияние вспомогательных компонентов (стабилизаторов, нейтрализаторов и рН модификаторов) на полноту и эффективность облагораживания макулатурной массы. Установлено что процесс результативно протекает в щелочной среде с использованием в качестве стабилизатора раствора силиката натрия. Отмечено, что добавку сульфат магния целесообразно вводить в реагентный состав только в случае получения бумаг для гофрирования. На основании полученных результатов установлено влияние рН исследуемых дисперсных систем на химизм и полноту протекания как процессов делигнификации, так и процесса отбеливания волокна. Сделан вывод, что химическое моделирование облагораживающих составов и технологических параметров процесса позволяет получать высококачественное вторичное целлюлозное волокно, использование которого в композиционном составе может достигать 100%.

Ключевые слова: макулатурное сырье, прочностные свойства, отбеливатели, химический состав, параметры процесса

**STUDY OF THE EFFECT OF REFINING SECONDARY CELLULOSE
RAW MATERIALS ON THE STRENGTH CHARACTERISTICS
OF THE FINISHED PRODUCT**

**Mishurina O.A., Mullina E.R., Turlina A.A., Rastorguev A.E., Varnavskiy D.A.,
Kuzhugaldinova Z.B., Glazkova Ya.V.**

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: olegro74@mail.ru

The paper presents the results of the study of the influence of the process of ennobling, including bleaching of waste paper raw materials, on the strength properties of the finished product. In the work, the processes of refining with bleaching of cellulose were carried out in conditions of partial and complete delignification of the fiber. Solutions of hydrogen peroxide and sodium hypochlorite were considered as bleaching reagents. Practical studies indicate that the process of fiber bleaching has a significant impact on the strength characteristics of the finished product. In this case, one of the determining factors is the chemical composition of the mixture. Based on the conditions of the process of refining the waste mass, chemical modeling of bleaching compounds was carried out experimentally, taking into account the nature of the reagents. The results of the study allowed to establish the influence of the chemical nature of bleaching reagents on the chemistry of the process of bleaching cellulose fiber. According to the results of the studies, it was found that, other things being equal, the oxidation process is carried out, the maximum strength properties are achieved by using hydrogen peroxide as the main bleaching reagent. The process effectively takes place in an alkaline environment using a stabilizer-sodium silicate solution. The influence of auxiliary components (stabilizers, neutralizers and pH modifiers) on the completeness and efficiency of the refinement of the waste mass is analyzed. It is established that the use of magnesium sulfate additives is most appropriate in the case of obtaining papers for corrugation. On the basis of the obtained results, the influence of the pH of the investigated disperse systems on the chemistry and completeness of the processes of delignification and the process of fiber bleaching was established. Consequently, chemical modeling of refining compositions and technological parameters of the process allow to obtain high-quality secondary cellulose fiber, the use of which in the composition can reach 100%.

Keywords: waste paper raw materials, mechanical properties, bleach, chemical composition, process parameter

В настоящее время инвестиционные процессы в целлюлозно-бумажной промышленности России в основном направлены на разработку и внедрение ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий по переработке вторичного цел-

люлозного сырья. Актуальность данного направления обусловлена все возрастающими потребностями в объемах вторичного волокна, широко используемого в композиции бумаги и картона [1–3]. Объемы потребления макулатурного сырья в технологии производства бумаги и картона постоянно возрастают, и их доля может достигать 100% в зависимости от вида вырабатываемой продукции [4].

Технологический процесс переработки макулатуры является сложным, многоэтапным и вариативным. В общем случае технологический процесс представляет собой ряд последовательных стадий (от 4 до 12): сортировка макулатурной массы, ее роспуск, очистка от посторонних включений, восстановление бумагообразующих свойств. Количество операций и технологическое оборудование подбирается в зависимости от вида перерабатываемого макулатурного сырья, его качества, содержания загрязняющих включений и назначения получаемого волокна [5]. Во всех случаях основной целью технологии переработки вторичного целлюлозного сырья является получение качественной волокнистой массы, которую можно эффективно применять в композиции бумаги и картона, максимально заменяя первичные волокнистые полуфабрикаты [6].

Современные технологии позволяют значительно расширить области использования макулатурной массы. Так, применение процессов облагораживания, включающих процессы отбеливания целлюлозного волокна, позволяют использовать макулатурное сырье не только для выработки низкокачественной продукции (темные сорта упаковочной бумаги и картон), но и высококачественных изделий и полиграфических видов бумаг.

Отбеливающий состав обычно состоит из нескольких компонентов: отбеливающие химические вещества (перекись водорода, активные формы хлорсодержащих соединений и др.) и активирующие и/или стабилизирующие химические вещества (раствор едкого натра, силикаты натрия и др.).

Выбор вида (химической природы) отбеливателя зависит от качества и состава перерабатываемого вторичного волокнистого сырья, особенностей технологии его переработки, а также требований к качеству макулатурной массы. Процесс отбелики может осуществляться как с предварительной делигнификацией волокна (в качестве отбеливателя целесообразно использовать: гипохлорит натрия, диоксид хлора, кислород, озон), так и без делигнификации волокна (в качестве отбеливателя целесообразно использовать: пероксид водорода, дитионит натрия и др.).

Лигнифицирующие составляющие целлюлозного волокна придают волокнам макулатурной массы желтый или темно-коричневый оттенок. При осуществлении эффективной технологии отбелики волокна без предварительной делигнификации максимальные показатели белизны макулатурной массы могут достигать значений не более 84%. Дальнейшее повышение белизны макулатурной массы затруднительно даже при увеличении расхода отбеливающих реагентов, поскольку их воздействию подвергаются только те хромофорные структуры, которые окрашивают волокна. В этом случае целесообразно использование отбеливателей с одновременным проведением процесса делигнификации волокна, однако следует учитывать тот факт, что при удалении лигнина резко снижаются прочностные показатели готового продукта. Целесообразность применения делигнификаторов в процессах отбелики целлюлозного волокна напрямую связана с его исходным химическим составом, структурой, а также с видом получаемой готовой продукции.

Цель исследования: проведение экспериментальных исследований по установлению влияния отбеливающих реагентов различной химической природы на прочностные свойства готового продукта, полученного с использованием волокон вторичной целлюлозы.

Материалы и методы исследования

В качестве целлюлозного сырья в работе использовали волокна вторичной целлюлозы, полученные путем переработки образцов тарного картона и гофрокартона. В качестве отбеливающих реагентов рассматривались растворы пероксида водорода и гипохлорита натрия. В качестве стабилизатора отбеливающего реагента использовали водную дисперсию силиката натрия. Кроме того, силикат натрия также выполнял функцию реагента-собирателя частиц типографской краски. В случае использования пероксида натрия в отбеливающую систему вводили дополнительно раствор сульфата магния в качестве нейтрализующего реагента, подавляющего каталитическое действие катионов металлов (Fe, Cu, Mn и др.).

Технологический процесс облагораживания макулатурной массы состоял из двух основных этапов: 1 этап – роспуск волокнистой массы; 2 этап – облагораживание макулатурной массы. На этапе облагораживания изначально проводили процесс флотации с использованием в качестве основного флотационного реагента олеиновой кислоты и далее в очищенную макулатурную массу вводили отбеливающие реагенты различного химического состава. Процесс отбеливания целлюлозного волокна (во всех случаях) проводили при 30%-ной концентрации растворов отбеливающих реагентов. В дальнейшем волокна облагороженной макулатурной массы подавали в композицию бумажной массы и на стадию формования готового продукта.

**Результаты исследования
и их обсуждение**

В процессах отбелики макулатурной массы, состоящей преимущественно из волокон целлюлозы, допускается использование делигнифицирующих химических реагентов, которые в процессе отбелики волокна незначительно снижают его прочностные свойства. Однако процесс отбеливания макулатуры, содержащей большое количество волокон древесной массы, нецелесообразно проводить с предварительной делигнификацией волокна, так как это может значительно ухудшить деформационно-прочностные свойства готового продукта.

Проведенные в работе предварительные исследования композиционного состава перерабатываемых образцов картона представлены в таблице.

Полученные результаты композиционного состава используемого в работе макулатурного сырья указывают на то, что перерабатываемая макулатурная масса неоднородна по своему составу. Кроме того, она характеризуется высоким содержанием и древесной массы, и целлюлозы. На основании чего в работе рассматривали возможность проведения облагораживания волокна как с предварительной делигнификацией, так и без.

При использовании делигнифицирующих отбеливающих реагентов, для перевода лигнина в раствор необходимо на начальной стадии процесса провести разрушение связи гемицеллюлоз и других химических составляющих древесины. Это возможно при проведении глубокого щелочного гидролиза трехмерных молекул самого лигнина, т.е. ввести в его состав гидрофильные группы, облегчающие растворение фрагментов лигнина [7].

При проведении процесса отбелики целлюлозной массы раствором пероксида водорода в щелочной среде будет происходить деполимеризация лигнина и образование промежуточных структур, растворимых в щелочи (рис. 1).

Процесс отбеливания целлюлозного волокна в щелочной среде будет протекать с разрушением связующих веществ типографской краски, вследствие чего снизится

ее вяжущая способность, что в итоге приведет к эффективному количественному переводу частицы типографской краски в волокнистую суспензию [5].

В процессе отбелики с использованием раствора H_2O_2 на промежуточном этапе будут образовываться этерифицированные структурные фрагменты лигнина, устойчивые к действию пероксида водорода в щелочной среде. Исключение могут составить структуры коричневого альдегида и других карбонилсодержащих структур. Следовательно, процесс разрушения лигнина при делигнификации с использованием пероксида водорода будет протекать не в полном объеме. В этом случае основное количество пероксида водорода будет расходоваться на разрушение ароматических колец со свободными фенольными гидроксильными группами, а незначительная часть реагента-отбеливателя будет идти на разрушение хромофорных групп.

Процесс окисления с участием раствора гипохлорита натрия в щелочной среде протекает с постепенной деструкцией лигнина, сопровождающейся отщеплением структурных фрагментов лигнина, содержащих свободные фенольные гидроксильные группы, и последующим образованием органических кислот и укороченной молекулы с новым фенольным гидроксильным группом по схеме (рис. 2).

Практические исследования указывают на то, что процесс отбелики волокна оказывает существенное влияние на прочностные характеристики готовой продукции. При этом отмечено, что длина волокна в процессе отбеливания существенных изменений не претерпевает, но ввиду потерь в выходе линейная плотность волокна будет уменьшаться. Кроме того, благодаря удалению лигнина волокно будет легче набухать, что приведет к усилению его пластичности и гибкости. Все это в итоге будет способствовать усилению межволоконных связей при формировании готового листа [7]. С другой стороны, слишком высокие потери гемицеллюлоз, возможно, приведут к снижению адгезии в точках контакта, что в итоге снизит деформационно-прочностные показатели готового продукта. Данные процессы возможны в результате разрушения целлюлозных цепей.

Композиционный состав по волокну исследуемых образцов картона

Образец картона	Производитель	Композиционный состав по волокну	
		Древесная масса, %	Целлюлоза, %
1	ООО «Енисейский ЦБК», г. Красноярск	22–25	19–22
2	ОАО «Марийский ЦБК», г. Волжск	50–53	15–18
3	Филиал ОАО «Группа «Илим», г. Коряжма	33–35	21–23

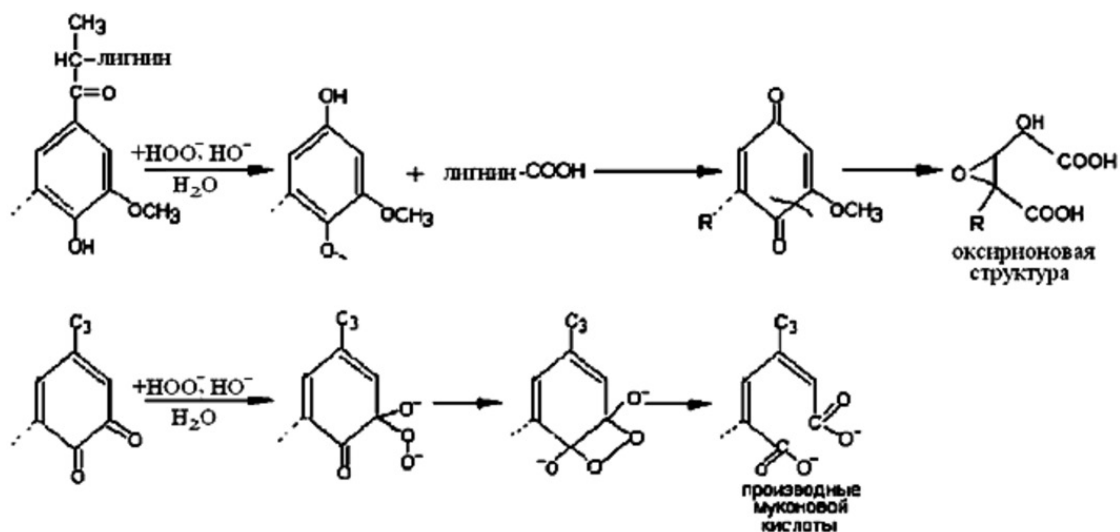


Рис. 1. Схема процесса деполимеризации лигнина под действием щелочного раствора пероксида водорода

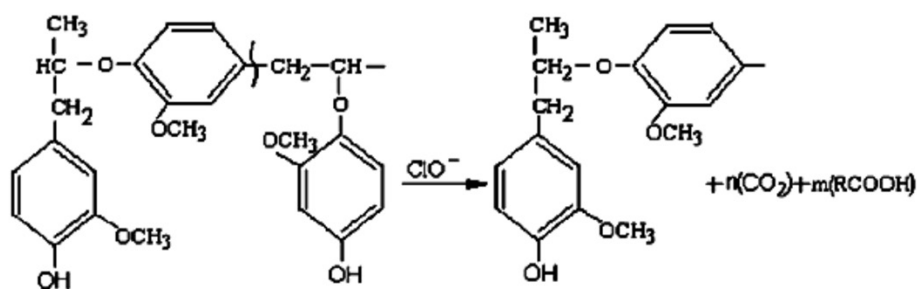


Рис. 2. Схема процесса окисления лигнина с участием гипохлоритов в щелочной среде

Результаты исследования влияния процессов отбеливания вторичного целлюлозного волокна, с использованием различных химических составов, на прочностные свойства готового продукта (разрушающее усилие, удлинение перед разрывом, прочность при растяжении, разрывная длина) представлены на рис. 3.

Согласно полученным значениям (рис. 3) можно констатировать следующие факты:

- использование чистых растворов отбеливателя, как в случае пероксида водорода, так и в случае раствора гипохлорита натрия, значительно снижает прочностные свойства готового продукта (разрушающее усилие и прочность при растяжении – поз. 2, 7 в сравнении с поз. 1). Данный факт может объясняться быстрой деструкцией целлюлозного волокна;

- проведение процесса отбеливания в щелочной среде неоднозначно влияет на прочность и удлинение целлюлозного волокна;

в этом случае существенную роль играет природа отбеливателя. Так, при использовании пероксида водорода прочностные показатели достигают максимальных значений, тогда как в случае использования гипохлорита натрия данные показатели достигают минимальных значений (разрушающее усилие и прочность при растяжении – поз. 3, 8 в сравнении с поз. 1). Полученные зависимости указывают на то, что в случае использования гипохлоритов (в щелочной среде) происходит практически полная делигнификация волокна, приводящая к существенному падению прочностных характеристик готового продукта. Тогда как использование пероксида водорода приводит лишь к частичной делигнификации волокна, вследствие образования промежуточных этерифицированных структурных фрагментов лигнина, устойчивых к действию пероксида водорода в щелочной среде;

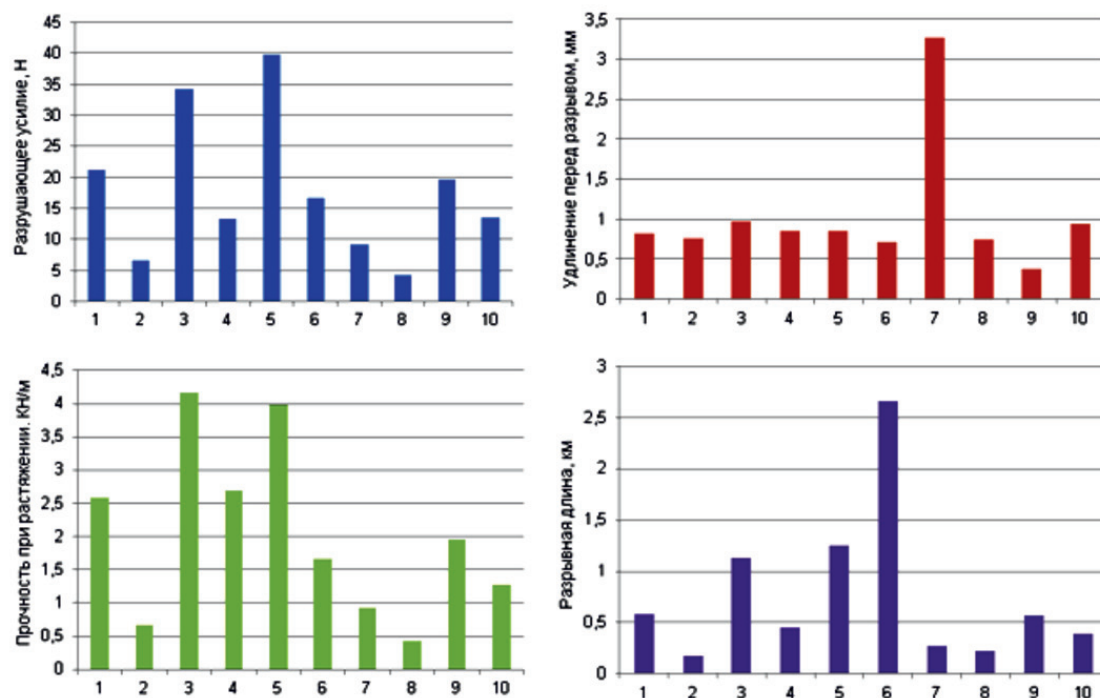


Рис. 3. Физико-механические показатели образцов после отбеливки: 1 – без отбеливающего реагента; 2 – H_2O_2 ; 3 – H_2O_2 ; $NaOH$; 4 – H_2O_2 ; Na_2SiO_3 ; 5 – H_2O_2 ; $NaOH$; Na_2SiO_3 ; 6 – H_2O_2 ; $NaOH$; Na_2SiO_3 ; $MgSO_4$; 7 – $NaClO$; 8 – $NaClO$; $NaOH$; 9 – $NaClO$; Na_2SiO_3 ; 10 – $NaClO$; $NaOH$; Na_2SiO_3

– введение стабилизатора окислителя и одновременно выполняющего роль собирателя во флотационном процессе (Na_2SiO_3) способствует усилению прочностных свойств целлюлозы в случае использования в качестве окислителя пероксида водорода (разрушающее усилие и прочность при растяжении – поз. 5 в сравнении с поз. 1, 3). И к незначительному усилению прочностных показателей в случае использования гипохлоритов (разрушающее усилие и прочность при растяжении – поз. 10 в сравнении с поз. 8);

– введение раствора сульфата магния – нейтрализующего реагента, подавляющего каталитическое действие ионов тяжелых металлов при проведении процесса окисления с использованием пероксида водорода оказывает отрицательное действие на прочность целлюлозного волокна (разрушающее усилие и прочность при растяжении – поз. 5 в сравнении с поз. 1, 6). Однако значительно увеличивает показатели разрывной длины (поз. 6 в сравнении с поз. 1, 5). Данный факт может указывать на то, что возрастает пластичность и гибкость волокна, однако происходит потеря гемиллюлоз в волокне, что в итоге снижает прочность волокна.

Выводы

Практические исследования указывают на то, что процесс отбеливки волокна оказывает существенное влияние на прочностные характеристики готовой продукции. При этом одним из определяющих факторов является химический состав смеси. По результатам проведенных исследований установлено, что при прочих равных условиях проведения процесса окисления максимальные прочностные свойства достигаются при использовании пероксида водорода в качестве основного отбеливающего реагента. Процесс эффективно протекает в щелочной среде с использованием стабилизатора – раствора силиката натрия (H_2O_2 ; $NaOH$; Na_2SiO_3). Использование добавки сульфата магния целесообразно в случае получения бумаг для гофрирования.

Таким образом, полученные результаты исследований позволяют утверждать, что возрастающие потребности вторичного волокна, широко используемого в композиции бумаги и картона, технологические обоснованы. Подбор соответствующих химических составов и технологических параметров процесса позволяют получать высококачественное целлюлозное волокно, использование которого в композиционном составе может достигать ста процентов.

Список литературы

1. Воробьева В. Второй шанс старой бумаги: инструкция по созданию бизнеса по переработке макулатуры // Экопресс. 2012. № 9. С. 13–15.
2. Mishurina O.A., Mullina E.R., Chuprova L.V., Ershova O.V., Chernyshova E.P., Permyakov M.B., Krishan A.L. Chemical aspects of hydrophobization technology for secondary cellulose fibers at the obtaining of packaging papers and cardboards // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Т. 10. № 24. P. 44812–44814.
3. Хакимова Ф.Х., Ковтун Т.Н. Влияние циклов переработки на свойства газетной макулатурной массы // Лесной журнал. 2010. № 4. С. 120–126.
4. Ковалева О. Ресурсосберегающая технология переработки макулатуры. Ч. 12. Отбелка макулатурной массы: основные положения // Леспротинформ. 2008. № 3 (52). С. 126–132.
5. Ванчаков М.В., Кулешов А.В., Коновалова Г.Н. Технология и оборудование для переработки макулатуры. СПб., 2011. С. 43–45.
6. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические решения по производству упаковочного картона с улучшенными влагонепроницаемыми свойствами // Фундаментальные исследования. 2015. № 2–19. С. 4166–4170.
7. Кожевников С.Ю., Коверинский И.Н. Межволоконные электростатические связи в бумаге // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 197–202.