

Удк 676.12

**Д.А. Дулькин, Л.А. Южанинова, В.Г. Миронова,  
В.А. Спиридонов**

Дулькин Дмитрий Александрович родился в 1966 г., окончил в 1989 г. высшее техническое училище им. Н.Э. Баумана, исполнительный директор ОАО «Полотняно-заводская бумажная фабрика». Область научных интересов – технология бумаги и картона, использование макулатуры и современных химических средств.



## **НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ МАКУЛАТУРЫ**

Проведен теоретический анализ влияния на бумагообразующие свойства волокон процессов их переработки, в результате которых происходят некоторые необратимые физико-химические изменения. Установлено, что на способность макулатурной массы к регенерации в основном влияют такие технологические операции, как размол, мокрое прессование, сушка и каландрирование.

*Ключевые слова:* макулатурная масса, бумагообразующие свойства, ороговение, набухание, разволокнение, усадка, ионный обмен, осмотическое давление, поверхностное натяжение, капиллярные явления, внешнее и внутреннее фибриллирование.

### ***Изменение бумагообразующих свойств макулатурной массы в процессе многократной переработки***

#### *Набухание волокон*

Известно, что переработка волокнистого сырья ведет к заметному изменению его бумагообразующих свойств. Установлено, что это изменение связано с явлением "необратимого ороговения", косвенно выражающегося в уменьшении способности волокон к набуханию в процессе размола и выдерживания макулатурной массы перед подачей на БДМ [14]. На способность массы к регенерации влияют такие технологические процессы, как размол, мокрое прессование, сушка и каландрирование, причем, чем "жестче" обработка, тем в большей степени снижаются свойства перерабатываемой бумаги. Установлено, что снижение способности к регенерации связано со снижением показателя внутреннего набухания волокон. Размолотая масса характеризуется большей степенью внутреннего расслоения (фибриллирования), чем неразмолотая, причем это расслоение исчезает в процессе сушки и не восстанавливается при последующем роспуске. Волокна с высокой степенью помола не восстанавливают полностью способность к набуханию.

Коллоидный процесс набухания технической целлюлозы в воде или в растворе щелочи, по мнению В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского, аналогичен процессу набухания других полимеров и может быть представлен как

результат влияния различия скоростей диффузии малых и больших молекул. Малые молекулы воды быстро диффундируют в массу полимера, в то время как большие молекулы полимера весьма медленно проникают в занятый водой объем и, будучи длинными и гибкими, способны сохранять связность и удерживать форму тела, подобную исходной форме, даже при большом количестве воды, продиффундировавшей внутрь полимера [5].

Щелочная обработка вносит вклад в набухание волокон вследствие реакций ионного обмена [1,14, 17]. Кислотные группы, например карбоксильные группы полисахаридов, в пределах стенки волокна диссоциируют. Волокно усиленно набухает вследствие осмотического давления, производимого встречными катионами, содержащимися в растворе (Donnan-эффект). Уровень набухания увеличивается в следующем ряду катионов:  $Al^{3+} < H^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Li^+ < Na^+$ . При переработке целлюлозной массы с низким выходом эффект осмотического давления, вызываемого ионами натрия, вероятно, не в состоянии открыть ороговетшую поверхность стенки волокна без механического действия фибриллирующего размола.

Существенными факторами, влияющими на скорость диффузии реагентов внутрь волокна, а следовательно, и на набухание целлюлозы, являются величина внутренней поверхности целлюлозного волокна, определяемая размерами и распределением имеющихся в нем капилляров (пор), и изменение размеров капилляров в результате различных обработок целлюлозы. Определение суммарной внутренней поверхности материала и, особенно, ее изменений в результате различных воздействий на целлюлозу – очень существенный дополнительный метод характеристики структуры целлюлозных материалов. Несмотря на то, что целлюлозное волокно не представляет собой сплошное тело, а имеет сложную фибриллярную (капиллярно-пористую, коллоидную) структуру, пронизанную порами и капиллярами различной величины, в большинстве опубликованных работ по изучению структуры и реакционной способности целлюлозы влияние этого фактора и, особенно, изменения суммарной внутренней поверхности целлюлозного материала в результате различных обработок, как правило, не учитываются. Суммарная внутренняя поверхность, определяемая одним и тем же методом, значительно изменяется в зависимости от температуры сушки целлюлозы. Чем выше температура сушки, тем меньше суммарная поверхность капилляров [6].

Способность целлюлозы к набуханию может изменяться в широких пределах в зависимости от условий ее получения, качества исходного сырья и химического состава целлюлозы. При всех прочих равных условиях увеличение в целлюлозе содержания пентозанов приводит к повышению ее способности к набуханию.

Набухание волокон ускоряет процесс размола и, что весьма существенно, облегчает образование на поверхности волокон тонких и тончайших фибрилл (внешнее фибриллирование), способствующих в дальнейшем связыванию волокон между собой. При смачивании целлюлозы водой контакт между ними происходит в первую очередь через гидроксильные группы на

поверхности волокон. Затем вода проникает через межмицеллярные пространства и связывается с гидроксильными группами на поверхности мицелл, что и служит причиной набухания волокон. Внутри мицелл (упорядоченных структур) вода не проникает. При набухании волокон связь между мицеллами и микрофибриллами ослабляется, что и способствует ускорению размалывающего эффекта. Чрезмерное набухание основной части волокна нежелательно, так как прочность волокна при этом резко снижается в результате нарушения его целостности [9].

Структурно упорядоченная, или, как ее условно называют, кристаллическая область технической целлюлозы, и структурно неупорядоченная (аморфная) ведут себя по отношению к воде различно. Аморфные области целлюлозы более доступны проникновению воды и набуханию. Поэтому, когда при размоле развертывается наружная поверхность волокон, процесс размола интенсифицируется.

В целлюлозе высокого выхода содержится большое количество гемицеллюлоз, что, казалось бы, должно способствовать набуханию волокон и возникновению прочных межволоконных связей. Однако в действительности целлюлоза высокого выхода сильно не набухает, так как лигнин препятствует набуханию гемицеллюлоз, а также образованию на поверхности волокон тонких и тончайших фибрилл. Гемицеллюлозы преимущественно покрывают фибриллы и играют роль связующего агента между лигнином и микрофибриллами. Они имеют более короткие цепи по сравнению с целлюлозой и при набухании могут создавать поперечные гибкие связи между соседними волокнами. Упомянутый лигнино-гемицеллюлозный гель предотвращает формирование водородных связей между микрофибриллами в процессе высыхания и держит промежутки между фибриллами доступными для воды. Процесс роспуска целлюлозных волокон низкого выхода уменьшает количество лигнино-гемицеллюлозного геля, что делает возможным необратимое водородное соединение между микрофибриллами с помощью водородных связей. При роспуске механической (древесной) массы этот гель остается неповрежденным. Поэтому целлюлоза высокого выхода труднее размалывается, чем целлюлоза нормального выхода.

По А. Scallan [20], лигнин является связывающим материалом в слоистой структуре микрофибрилл в пределах клетки.

Набухание и гидратация целлюлозных волокон проявляют экзотермический характер, т. е. сопровождаются выделением тепла, поэтому с понижением температуры волокна лучше фибриллируются и изготовленная бумага оказывается более прочной. Экзотермичность процесса смачивания волокон целлюлозы водой и их набухание обусловлены гидратацией функциональных групп целлюлозы, в основном гидроксильных. Очевидно, чем больше гидроксильных групп доступно воздействию воды, тем больше выделяется тепла. По набухаемости в воде можно судить о пластичности, приобретаемой волокнами при погружении в воду. Чем больше гемицеллюлоз содержит волокнистый материал, тем большую пластичность он приобретает при погружении в воду.

В общем случае процесс набухания полимера проходит в две стадии. На первой стадии поглощается немного жидкости, выделяется тепло (теплота набухания) и происходит объемное сжатие. Объем набухшего полимера оказывается меньше, чем суммарный объем полимера и поглощенной жидкости; объемное сжатие (контракция) объясняется тем, что маленькие молекулы растворителя (воды или щелочи), проникающие в промежутки между макромолекулами, способствуют более плотной упаковке системы. Жидкость, поглощенная на первой стадии набухания (с выделением тепла), расходуется на сольватацию полярных групп полимера. Измерения показывают, что энергетически прочно с полимером связывается небольшое количество жидкости – один моль на один моль полярных групп полимера. Следовательно, сольватный слой на макромолекулах в растворе полимеров имеет толщину в одну молекулу (мономолекулярен). Это очень важное обстоятельство удалось выяснить, исследуя теплоту набухания.

На второй стадии набухания поглощается много жидкости без выделения тепла. Поглощенная жидкость никак не связывается с макромолекулами полимера, а просто диффузно всасывается пористой структурой волокна, образуемой микрофибриллами. Набухание, а затем ограниченное растворение происходят самопроизвольно [5].

#### *Сушка и ороговение волокон*

На свойства волокон целлюлозы особенно сильное влияние оказывает процесс их сушки, в результате которого происходят некоторые необратимые изменения свойств волокон: потеря эластичности, ороговение поверхности и увеличение хрупкости.

Бумага является не просто капиллярно пористым, а еще и коллоидным материалом. Следовательно, в процессе ее сушки имеют место и необратимые явления сушки коллоида, которые отражаются на свойствах готового материала. Эти изменения свойств в процессе сушки бумаги в значительной степени могут быть объяснены установленными необратимыми изменениями в структуре стенки волокон, из которых она состоит.

Физическую природу происходящих при сушке необратимых изменений связывают с тем, что вначале сжимается внутренний канал (люмен) и поры волокон, трубчатая форма волокон переходит в ленточную, а затем к наружной поверхности волокон присоединяются отдельные фибриллы и мелкие волокна. Наконец, десорбируется вода из стенок волокон, что особенно сказывается на необратимости свойств высушенных растительных волокон. Установлено, что даже при сушке волокон целлюлозы в весьма мягких условиях с добавкой смачивателей происходит некоторое уменьшение размера пор. Все другие методы сушки приводят к необратимому и почти полному исчезновению пор размером менее 1 нм [9].

Внутренняя и внешняя фибрилляции волокнистой структуры физически влияют на способность соединения волокон. Внутренняя фибрилляция волокнистой структуры улучшает гибкость и бумагообразующие свойства волокон. Измерения гибкости и жесткости могут быть косвенными методами определения количества внутреннего фибриллирования волокнистой

структуры индивидуального волокна.

При исследовании [26] полуфабрикатов мягкой древесины (термомеханическая масса, химико-термомеханическая масса и размолотая обесцвеченная крафт-бумага) волокна анализировали после одно и пятикратной переработки, заключающейся только в роспуске и обезвоживании образцов без использования химикатов, с последующим отливом бумажного листа и его сушкой.

Было установлено, что химические (целлюлозные) волокна были почти все сжаты до плоского состояния уже после первого цикла. Сокращение толщины стенки наблюдалось у всех волокон, хотя измерения грубости волокон не выявили никаких существенных изменений. Как выяснилось, многократная рециркуляция уменьшила жесткость стенки волокна (т.е. причиной сокращения области люмена является уменьшение жесткости материала стенки и внутренняя фибрилляция волокнистой структуры). Эта внутренняя фибрилляция волокнистой структуры и последовательное сглаживание (выравнивание толщины) механических волокон были результатом многократной переработки без размола и каландрирования. Силы, которые в состоянии деформировать материал клетки волокна в процессе такой легкой (щадящей) обработки, могут быть сжимающими, вызванными усадкой структуры волокна в процессе высыхания. Силы усадки, вызванные поверхностным натяжением воды, могут достигать 100...1000 атм, когда размер

доступных для воды пор в аморфных микроструктурах стенки клетки измеряется в миллимикронах.

Волокна сжимаются приблизительно в десять раз больше в поперечном, чем в осевом направлении. В целлюлозе низкого выхода, например, эти силы сжатия, возникающие на заключительной стадии высыхания, не позволяют, очевидно, открывать водородные связи, образовавшиеся на участках волокон в процессе ранее произошедшего ороговения. Вероятно, при усадке стенок целлюлозных волокон в точках контакта между ними происходит передача сжимающих усилий, и в волокнах возникают так называемые микросжатия [3].

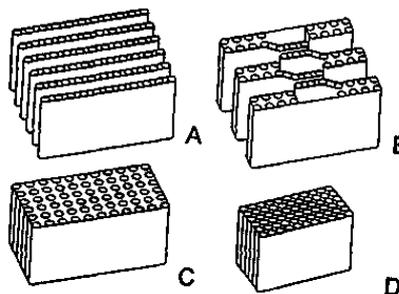
Влага является пластификатором растительных волокон. Поэтому повышение влажности бумаги увеличивает ее пластичность, благодаря чему она хорошо уплотняется и выглаживается, проходя между валами каландра. Пропуск через каландр чрезмерно сухой бумаги влечет за собой частые обрывы бумажного полотна, к тому же качество каландрированной бумаги при этом оказывается невысоким: она имеет низкие показатели гладкости, лоска и плотности. Вместе с тем слишком высокая влажность каландрируемой бумаги также неприемлема. В этом случае возможны обрывы, раздавливание структуры бумажного полотна, а также потемнение бумаги и появление на ее поверхности залощенных темных и просвечивающих мест. Последний дефект особенно резко проявляется тогда, когда увлажнение бумаги перед каландрированием было неравномерным и на ее поверхность попадали крупные капли разбрызгиваемой воды.

В отличие от химической целлюлозы, более слабая механическая масса не только не ухудшает, но даже несколько улучшает свой потенциал связеобразования в процессе 1–6 циклов переработки.

По современным представлениям, ороговение происходит в клеточной стенке древесного волокна [20]. В процессе высыхания расслоенные части стенки волокна, т. е. целлюлозные микрофибриллы, становятся связанными (рис. 1), между ними формируются водородные связи, а также происходят переориентация и выравнивание микрофибрилл. Все это приводит к образованию сомкнутой структуры.

При последующем роспуске в воде микроструктура клеточной стенки волокна остается более стойкой к разволокнению, потому что некоторые водородные связи уже не открываются. Поэтому вторичное волокно

Рис. 1. Изменения в структуре стенки волокна [25]:  
A – D – стадии высыхания



более жесткое и ломкое [12, 13]. Согласно некоторым недавним исследованиям [19], ороговение не увеличивает кристалличность целлюлозы или степень упорядочения гемицеллюлозы в стенке волокна.

U. Weise и H. Paulapuro [26] провели обстоятельные исследования динамики сушки волокна, изучив поперечные срезы волокна крафт целлюлозы при различной влажности на сканирующем лазерном микроскопе и одновременно измерив ороговение с определением водоудерживающей способности (Wasser-ruckhaltevermogens – WRV).

Необратимое ороговение волокон начинается при концентрации массы 30..35% и продолжается до 70...80 % в зависимости от степени помола. Ороговение не следует непосредственно за усадкой, так как самая большая усадка волокон происходит при сухости выше 80 %. На рис. 1, 2 схематически показаны изменения в волокнах на различных стадиях высыхания.

Стадия A представляет влажное волокно крафт-бумаги перед высушиванием. На стадии B, вследствие удаления влаги, начинают происходить морфологические изменения в матрице стенки волокна при концентрации волокна, приблизительно равной 30 %. Ламеллы (фибриллы) стенок волокна начинают приближаться друг к другу под действием капиллярных сил. На протяжении этой стадии полость (просвет) в поперечнике фибриллы может сократиться. По мере дальнейшего высыхания расстояние между фибриллами продолжает уменьшаться и к стадии

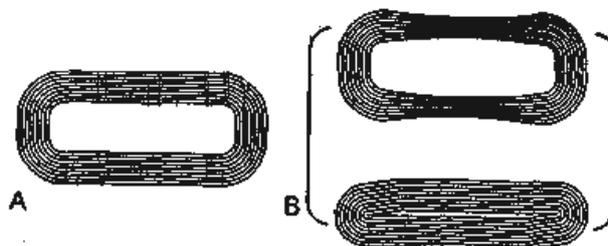


Рис. 2. Усадка фибриллы в поперечном направлении (см. обозначения на рис. 1)

С большинство свободных пустот в фибриллярной структуре стенки клетки полностью закрываются. Усадка волокон происходит исключительно под прямым углом к слоям фибрилл, и стенки волокна становятся более тонкими. На стадии А ширина стенки на срезе волокна еще не изменяется. К концу высыхания на стадии D, удаление влаги происходит в тонкой структуре стенки волокна, т. е. в ее аморфной зоне. Волокна крафт-бумаги дают сильную равномерную усадку на заключительной стадии высыхания при содержании сухого вещества более 75...80 %.

Усадка, происходящая в волокне на стадии D, обратима. Повторное увлажнение волокон крафт-бумаги восстанавливает их первоначальную форму. Ороговение происходит постепенно на стадиях В и С. Первоначальные размеры, зафиксированные при оригинальных замерах среза свежего волокна, не достижимы при повторном увлажнении образца. Пространство между микрофибриллами в слоистой структуре клеточной стенки становится не полностью открытым, и они (микрофибриллы) остаются частично не доступными воде.

Ороговение уже начинается на уровне сухости бумажного полотна, типичной для прессовой части БДМ. Ороговение увеличивается с ростом степени помола целлюлозы. Интенсивность сушки бумажного полотна также увеличивает ороговение волокон [22]. U. Weise [24] отмечает "влажное" ороговение при сухости более 30...35 %, описанное выше, и "сухое" ороговение, т. е. дополнительное ороговение волокон, которое происходит при высушивании листа крафт-бумаги при температуре 105°C до 100 %-й сухости. На практике свойства ороговевшей целлюлозы низкого выхода могут часто восстанавливаться в процессе фибриллирующего размола.

Различная склонность к ороговению различных типов целлюлозы наиболее очевидна в сравнении с показателями *WRV*.

Главная характеристика "более умеренного", описанного выше, ороговения в механических волокнах заключается в их способности удерживать воду после высушивания (вследствие сохранения гемицеллюлозо-лигнинового геля). Целлюлозные волокна более низкого выхода такой способностью не обладают.

#### *Каландрирование бумаги*

Исследования влияния каландрирования на перерабатываемость макулатуры на основе бумаги из древесной массы и без нее показали, что чем выше степень каландрирования бумаги, тем в большей степени снижается разрывная длина образцов, полученных из массы на основе такой бумаги. Этот эффект связан со снижением показателя водоудержания и уменьшением длины волокна. При увеличении степени каландрирования ухудшается также разрывная длина и степень обезвоживания массы. Такой эффект наблюдается при всех показателях исходной степени помола массы, но не в одинаковой мере. Так, прочностные показатели бумаги, изготовленной из слабо размолотой массы, ухудшаются в большей степени, чем у бумаги из массы высокой степени помола. Влага является пластификатором расти-

тельных волокон. Поэтому повышение влажности бумаги увеличивает ее пластичность, благодаря чему она хорошо уплотняется и выглаживается, проходя между валами каландра.

Одним из авторов этого обзора были проведены исследования влияния каландрирования двухслойной обойной бумаги на изменение ее пористой структуры [2]. В отобранных образцах определяли пористость всей массы, а также основного и поверхностного слоев.

Исследования осуществляли на приборе КРМ-1 с  $\alpha$ -излучением и  $N_1$ -фильтром. Рассеянное излучение регистрировали с помощью рентгеновского сцинтилляционного счетчика БДС-06 с дальнейшим выведением результатов на цифровую печать. Образцы бумаги одинаковой массы закрепляли неподвижно и помещали в камеру рентгеновского облучения, подвергаемую вакуумированию до  $10^{-1}$  кг/см<sup>2</sup> для исключения рассеивания рентгеновского излучения частицами воздуха.

Размер пор, мм	Количество пор $n \cdot 10^{16}$ в 1 м <sup>3</sup> бумаги		
	Общая масса образца	Основной слой	Поверхностный слой
6,2	<u>59,50</u>	<u>69,50</u>	<u>46,70</u>
	55,10	58,20	41,90
10,8	<u>14,10</u>	<u>13,50</u>	<u>12,80</u>
	13,50	12,90	12,50
36,7	<u>1,43</u>	<u>1,20</u>	<u>1,62</u>
	1,26	1,16	1,45

Примечание. В числителе приведены данные для некаландрированной бумаги, в знаменателе – для каландрированной.

Измерения рентгеновской дифракции проводили в интервале углов 5...80° с интервалом сканирования 2,5°. В этом же интервале измеряли фоновое рассеивание. При расчетах вносили поправки на поглощение излучения образцом.

В таблице приведена сравнительная характеристика пор одинаковых размеров в разных слоях исследованных образцов. Сравнение приведенных данных показывает, что во всех слоях каландрированной бумаги количество пор одного и того же размера меньше, чем в некаландрированной. Наибольшая разница отмечена для малых пор. Установлено, что в обоих образцах поверхностный слой является менее пористым, а процесс каландрирования значительно уменьшает количество малых пор.

### ***Разволокнение макулатуры***

#### *Химико-физические процессы*

Известно, что активные гидроксильные группы на поверхности волокон должны быть сольватированы молекулами воды, которые схематично обозначают в виде диполей. При сближении мокрых волокон образуются мостиковые связи по схеме, представленной на рис. 3. При высыхании в первую очередь удаляется средняя молекула воды, а крайние сближаются, вновь связываются активные группы волокон [9]. Сближению волокон между собой при удалении сушкой воды, находящейся в капиллярах (порах) листа, способствуют силы поверхностного натяжения воды, вызывающие усадку бумаги. При этом отдельные цепочки целлюлозы вступают между собой в тесный контакт с образованием мостиковой водородной связи за счет взаимодействия друг с другом соседних гидроксильных групп. Водяной мостик при этом заменяется водородным (рис. 4).

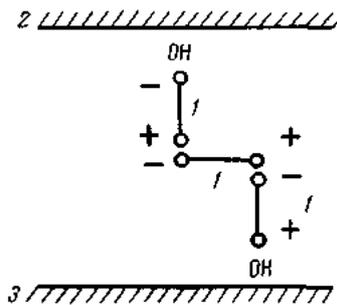


Рис. 3. Схема мостиковых межволоконных связей через диполи воды: 1 – диполи воды; 2 – первое волокно; 3 – второе волокно

При увлажнении сухой бумаги вода проникает в поры листа, раздвигает волокна, вызывая их набухание. При этом рвутся прочные водородные мостики (рис. 2, А), и волокна оказываются связанными непрочными водяными мостиками (рис. 2, В). К тому же вода, как смазка, уменьшает взаимное трение волокон, что также приводит к снижению механической прочности бумаги в результате ее увлажнения.

Полагают, что влага, соприкасающаяся с поверхностью клееной бумаги, спустя некоторое время, преодолев гидрофобные преграды частиц осадка канифольного или иного клея, проходит через межволоконные поры на другую сторону листа.

Доступные для жидкости поверхности волокон также не равноценны с точки зрения смачивания. Покрытые гидрофобным клеевым осадком внешние поверхности смачиваются хуже, чем поры волокон и внутренние пути возможного прохождения жидкости, доступ частиц клея в которые ограничен. Поэтому влага, соприкасающаяся с волокнами хотя бы на какой-то части их поверхности, проникает внутрь через поры в стенках волокон и далее распространяется по внутренним влагопроводящим путям волокон в соответствии с законом капиллярного впитывания со скоростью, значительно превышающей в сильно проклеенной бумаге скорость движения жидкости по капиллярам и порам,

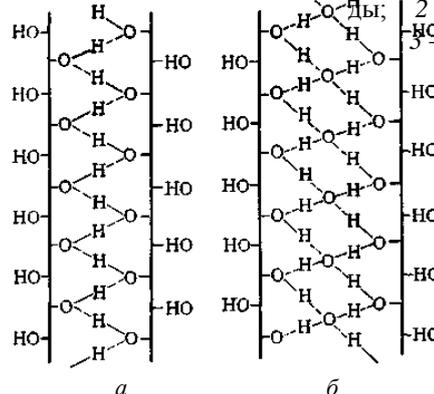


Рис. 4. Схема мостиковых связей между параллельными целлюлозными цепями: а – цепи, соединенные боковой связью через водородные мостики в сухих волокнах; б – цепи, соединенные молекулами воды через водные мостики во влажном волокне

образованным внешними поверхностями волокон.

Однако скорость пропитки бумаги жидкостью зависит не только от размеров внутренних влагопроводящих путей и степени их смачивания, но и от других факторов. В первую очередь следует отметить величину поверхности соприкосновения волокон между собой, с увеличением которой облегчается переход влаги от одного волокна к другому, а также степень гидрофобности поверхности волокон, с повышением которой повышаются антикапиллярные свойства межволоконных пространств.

В неклееной или в слабосклееной бумаге, а также в случае применения смачивающей жидкости (например ПАВ) ее движение будет происходить как по межволоконным, так и по внутриволоконным путям. Скорость пропитки при этом будет определяться размером межволоконных пор.

Таким образом, продолжительность воздействия жидкости на бумагу в сочетании с начальной степенью гидрофобности поверхности межволоконных пор являются факторами, определяющими в клееной бумаге механизмы ее промокания и впитывающей способности. С точки зрения современных представлений о путях движения влаги при увлажнении поверхности бумаги отрицательное влияние каландрирования на степень ее проклейки может быть объяснено имеющим место уплотнением бумаги с установлением между волокнами более тесных контактов, способствующих усилению внутриволоконного прохождения влаги.

Из физики капиллярных явлений известно, что скорость прохождения жидкости через систему капилляров при гидростатическом давлении жидкости, равном нулю, определяется выражением

$$dl/dt = r\sigma\cos\theta/400\eta l,$$

где  $l$  – глубина проникновения жидкости, см;

$t$  – продолжительность проникновения жидкости, с;

$r$  – радиус капилляра, см;

$\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, Н/м;

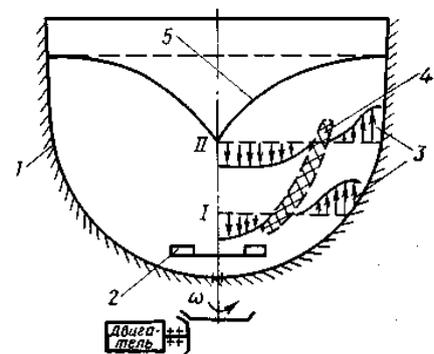
$\theta$  – краевой угол смачивания между жидкостью и твердым телом, град;

$\eta$  – вязкость жидкости, Па·с.

Использование этой формулы применительно к структуре бумажного листа допустимо лишь с известным приближением, так как формула выведена для системы с одинаковыми размерами капилляров.

#### *Гидродинамические условия при разволокнении макулатуры*

По О.А. Терентьеву [7], в работающем гидроразбивателе 1 (рис. 5) ротор 2 можно уподобить центробежному насосу (или винту), сообщаемой распускаемой массе энергию, которая заставляет жидкость в ванне двигаться по спиралеобразной траектории. У стенок ванны масса поднимается винтообразно вверх, а в центре по аналогичной траектории возвращается к



ротору, в результате чего на свободной поверхности массы 5 образуется воронка. Если на стенках ванны имеются вертикальные направляющие ребра, то воронка выражена сильнее за счет преобладания вертикальной составляющей скорости в потоке.

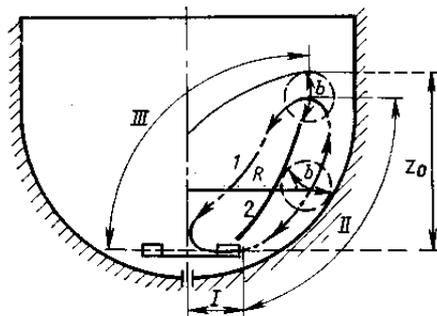
Экспериментальное зондирование потока в ванне гидроразбивателя [8] позволило получить структуру скоростей в меридиональной плоскости гидроразбивателя. На рис. 5, в сечениях I и II, представлены эпюры 3, характеризующие качественную сторону распределения скоростей. Между восходящим и нисходящим потоками наблюдается переходная (местная вихревая зона 4), характеризующаяся малыми и неустановившимися значениями скоростей. Эту зону можно уподобить твердой границе между потоками с той лишь разницей, что она должна постоянно претерпевать изменения в компонентах своей структуры: окружающие ее потоки постоянно выхватывают из зоны одни части массы, а на их место посылают другие. Таким образом, в ванне идет равномерный роспуск материала и в этой зоне не скапливается нераспустившийся материал. Предположение об образовании местной вихревой зоны, имитирующей жидкостную стенку, позволяет перейти к созданию конструктивной расчетной схемы для гидроразбивателя (рис. 5). Подводящая к ротору мощность расходуется на сообщение энергии движения жидкости в ванне и на роспуск материала.

Роспуск (разволокнение) макулатуры и движение массы необходимо рассматривать как две стороны одного процесса. При роспуске наиболее активными элементами являются ротор и направляющие ребра на корпусе ванны, т. е. органы, оказывающие механическое воздействие на распускаемую макулатуру. Однако эффективность их работы зависит от скорости движения массы, угла соударения макулатуры с лопастями ротора и направляющих ребер, а также от частоты повторяемости воздействия активных элементов на одни и те же частицы распускаемого материала. Последний фактор проявляется наиболее эффективно для процесса, когда циркуляция в ванне преобладает в вертикальной (или в меридиональной) плоскости, так как в этом случае уменьшается доля малополезной энергии на перемещение в горизонтальной плоскости. Однако здесь имеет место полезное воздействие на роспуск градиента скоростей в потоке, но можно предположить, что оно будет менее эффективным, чем от механического воздействия указанных выше элементов.

Анализируя сказанное можно сделать вывод о том, что эффективность работы гидроразбивателя зависит как от гидродинамики потока массы в его ванне, так и от разрывающей способности его активных механических элементов.

Предположив, что потери энергии, связанные с механическими воздействиями на распускаемый материал, можно привести к эквивалентным гидравлическим потерям, а мощность, потребляемую ротором, правомочно определять гидравлическим путем. Вычисления проводили на основе составления баланса энергии потока а

Рис. 5. Схема потока в меридиональной плоскости ванны гидроразбивателя



гидроразбивателе. Принимали, что поток в ванне образует замкнутый круг циркуляции, построение которого проводили на основе изложенного выше представления о физике процесса.

Предполагая наличие жидко- стной стенки 2, поток разбивается на три участка, образующих замкнутый круг циркуляции (рис. 6). Участок I – зона ротора. Здесь происходит, с одной стороны, роспуск материала путем его соударения с лопастями, с другой – поток получает энергию от ротора и начинает движение по кругу циркуляции. Участок II – зона восходящего потока (от выходных кромок лопастей ротора до верхней отметки  $Z_0$  свободного уровня жидкости в ванне). Этот участок может характеризоваться сильно развитой диффузностью. Здесь можно устанавливать направляющие устройства (ребра) для обеспечения ориентации потока на меридиональную плоскость, а также дополнительного механического воздействия на распускаемый материал. Участок характеризуется наибольшей первоначальной энергией потока, а также сильно развитыми диффузными гидравлическими потерями и потерями на удар, если установлены направляющие устройства (ребра). Участок III – зона нисходящего потока (от верхней отметки свободного уровня жидкости до входных кромок лопаток ротора). Здесь жидкость под действием остаточного напора, силы тяжести и засасывающего действия ротора устремляется снова к ротору, и круг циркуляции замыкается. На свободной поверхности образуется воронка.

Имеющиеся в литературе рекомендации по определению мощности, потребляемой ротором гидроразбивателя, сводятся к формуле [4]

$$N_p = \zeta \rho n^3 D^5,$$

где  $N_p$  – мощность на роторе, Вт;

$\zeta$  – опытный коэффициент;

$\rho$  – плотность массы, кг/м<sup>3</sup>;

$n$  – частота вращения ротора, с<sup>-1</sup>;

$D$  – наибольший диаметр расположения выходных кромок лопастей ротора, м.

Усилие разволокнения, применяемое в гидроразбивателе, должно быть достаточным для разрушения структуры листов макулатуры и отделения от них связанных примесей (например ламинированного слоя) без их разрушения. Крыльчатка (ротор), которая вращается с линейной скоростью 12...20 м/с (расчет для точки лопасти, максимально удаленной от центра ротора), обеспечивает наличие усилий, необходимых для превращения макулатуры в волокнистую массу. Следует отметить, что рост числа оборотов ротора приводит к увеличению (в кубической зависимости) потребляемой мощности. Кроме того, вследствие насосного эффекта, создаваемого крыльчаткой, возникают проблемы с освобождением гидроразбивателя.

Для обеспечения хорошей эффективности роспуска необходимо согласовать геометрические характеристики ванны гидроразбивателя, крыльчатки, ребер и линейную скорость. Диаметр отверстий сит в ванне гидро-

разбивателя определяют наличием или отсутствием в технологической схеме оборудования для эффективного дороспуска макулатуры. В зависимости от способности макулатуры к разволокнутию содержание лепестков в массе из гидроразбивателя колеблется от 15 до 40 %.

Получившие широкое распространение барабанные гидроразбиватели (окружая скорость 100...120 м/мин, диаметр от 2,5 до 4,0 м, длина до 30 м) используют для разволокнутия макулатуры с низкими значениями прочности во влажном состоянии. Их наиболее часто применяют для переработки старых газет и журналов с удалением печатной краски. Влажные компоненты смеси макулатуры не могут быть подвергнуты роспуску и поэтому попадают в отходы [10].

#### *Доволокнение*

Дисковые сортировки (турбосепараторы) являются аналогичными гидроразбивателям не только по геометрическим характеристикам, но и по гидродинамическим. Так как диск сортировки имеет меньшие отверстия и интенсивность приложения энергии является более высокой в этих относительно небольших по своим размерам машинах, то интенсивность доволокнутия в них выше, а использование энергии является более эффективным, чем в гидроразбивателях.

Для окончательного роспуска пучков волокон макулатуры или обратного брака после гидроразбивателя применяют оборудование, в котором осуществляется воздействие гидродинамических ударов на бумажную массу. К такому оборудованию относится энтштиппер с ротором, вращающимся с частотой до 3000 ... 4000 мин<sup>-1</sup>. Зазор между ротором и статором устанавливается постоянным (0,5 ... 2,0 мм).

В зависимости от размеров лепестков макулатуры, их концентрации и содержания грубодисперсных отходов в массе эффективность работы аппаратов на стадии дороспуска можно варьировать. В идеальном случае степень разволокнутия после них должна составлять, по меньшей мере, 95 %. Экономичным считается пропуск массы через энтштиппер от одного до четырех раз в зависимости от вида и назначения массы. Удельный расход энергии при этом составляет 25 ... 40 кВт.ч/т.

#### *Механизмы воздействия на вторичные волокна при размоле макулатурной массы*

А. Kriebel и R. Sigl [17] теоретически проанализировали возможное изменение свойств волокна на протяжении всего процесса приготовления макулатурной массы (рис. 7). Это воздействие может включать: укорочение волокон; внутреннее и внешнее фибриллирование волокнистой структуры, вызывающее их пластификацию; отщепление тонких частиц и увеличение способности к набуханию. Кроме укорочения волокна, вызывающего уменьшение прочности, все перечисленные на рисунке справа воздействия

(процессы) приводят к увеличению бумагообразующих свойств макулатурной массы.

*Процессы, происходящие при размоле*

Основное назначение размола – подготовка поверхности целлюлозных волокон для образования межволоконных связей в бумажном полотне.

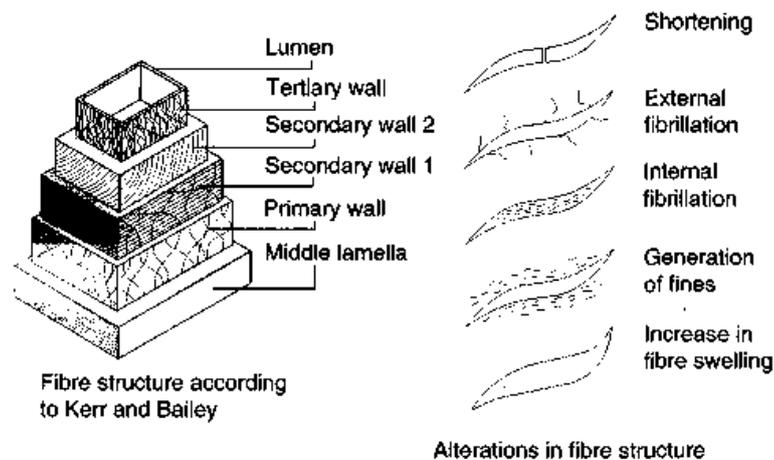


Рис. 7. Возможное воздействие на волокна в процессе приготовления массы (в левой колонке структура волокна, предложенная Kerr и Bailey, сверху вниз: люмен, третичный слой; вторичный слой 2, вторичный слой 1, первичный слой, срединная пластинка (ламелла); в правой колонке изменение структуры волокна, сверху вниз: укорочение, внешнее фибриллирование; внутреннее фибриллирование; образование мелких частиц; увеличение набухания волокна)

Установлено два вида явлений, одновременно протекающих при размоле: а) чисто механическое воздействие размалывающей гарнитуры на растительные волокна с изменением их формы и размеров; б) и коллоидно-химическое воздействие, проявляемое в виде так называемой гидратации волокон. Под термином «гидратация» понимают коллоидно-химические явления, начинающиеся с набухания гидрофильных растительных волокон (которое по мере ведения процесса размола увеличивается), сопровождаемые фибрилляцией их клеточных стенок и отщеплением тончайших фибрилл, а также увеличением вследствие этого наружной поверхности волокон при обнажении на этой поверхности групп  $\text{OH}^-$ , адсорбирующих воду [5]. При этом создаются условия, при которых волокна приобретают способность связываться между собой с образованием прочной структуры листа.

У неразмолотых волокон набухание их в поперечном направлении может достичь 20 ... 30 %, у размолотых – величины их удвоенного диаметра. При размоле волокон происходит как внешняя, так и внутренняя

фибрилляция. Внешняя фибрилляция сопровождается увеличением наружной поверхности волокон и ростом на ней числа гидроксильных групп, адсорбирующих воду. Удельная поверхность полностью набухших волокон примерно в 200 раз больше, чем сухих. При этом ослабляются сами волокна, облегчается доступ воды в межфибриллярные пространства. При внутренней фибрилляции волокон отщепления фибрилл не происходит, не уменьшается прочность самих волокон, наблюдается лишь повышение гибкости и пластичности волокон вследствие набухания гемицеллюлоз, находящихся в основном в межфибриллярных пространствах.

Очевидно, что силам поверхностного натяжения воды в капиллярах бумажного листа легче сдвинуть и сблизить между собой тонкие фибриллы, чем исходные нефибриллированные волокна. Этим в первую очередь и объясняется повышенная усадка и плотная структура бумаги, состоящей из фибриллированных волокон.

Таким образом, фибриллирование волокон в процессе их размола представляется важным не только для того, чтобы содействовать лучшему механическому переплетению между собой волокон или фибрилл, но и для создания под влиянием сил поверхностного натяжения более сомкнутого, а следовательно, и более прочного листа. При этом нужно иметь в виду, что благодаря фибриллированию увеличивается развернутая поверхность волокон, на которой появляются ранее скрытые в толще гидроксильные группы. Именно по этим группам и осуществляются водородные связи между волокнами. В результате фибриллирования увеличивается число контактов между волокнами, что способствует упрочнению бумажного полотна.

Размолотая масса характеризуется большей степенью внутреннего расслоения, чем не размолотая, причем это расслоение исчезает в процессе сушки и не восстанавливается при последующем роспуске.

### ***Факторы процесса***

#### *Влияние температуры*

Как известно, процессы набухания и гидратации целлюлозных волокон экзотермичны, т. е. сопровождаются выделением тепла [5]. Таким образом, с понижением температуры способность волокон связывать воду и набухать в ней увеличивается. Практика показывает, что процесс размола легче и быстрее протекает в более холодной воде зимой, чем летом. В таких условиях волокна легче фибриллируются, что положительно сказывается на прочности изготавливаемой бумаги. Если процесс размола осуществляют при повышенной температуре, то вследствие недостаточного набухания волокон они не приобретают нужной гибкости, слабо фибриллируются и относительно легко рубятся в поперечном направлении. Бумага, полученная из таких волокон, обладает пористостью и невысокой механической прочностью.

Нет никакого противоречия и в том, что при размоле лиственной и

хвойной полуцеллюлозы, а также отходов тонкого сортирования древесной массы подогрев этих материалов полезен и приводит к повышению механической прочности размолотой массы и снижению расхода электроэнергии на размол. Облегчающее размол пластифицирующее действие лигнина и гемицеллюлоз при повышенной температуре превалирует над снижением набухания целлюлозного компонента волокон [9].

#### *Влияние гидродинамических условий*

Гидродинамические воздействия выражаются, прежде всего, в ударах волокнистой суспензии о размалывающие органы и стенки размалывающего аппарата. Эти удары дополняют механические воздействия на волокна. Одновременно при этом имеет место трение волокон друг о друга и трение их о размалывающие органы и стенки размалывающей аппаратуры.

Повышение окружной скорости роторного диска связано с увеличением эффекта фибриллирования волокон и уменьшением их укорачивания при некотором возрастании общего расхода энергии на размол и снижении коэффициента полезного действия размалывающего аппарата. Вместе с тем повышение окружной скорости ротора с одновременным увеличением концентрации массы способствует лучшей ее циркуляции, набуханию волокон, приданию им гибкости и пластичности, усилению межволоконных сил связи в готовой бумаге.

При наличии узких ножей можно разместить их на размалывающей гарнитуре в большем количестве. Увеличение числа ножей у гарнитуры приводит к повышению эффективности работы размалывающих аппаратов и способствует усилению расчесывающих воздействий ножей гарнитуры на волокна целлюлозы. Установлено, что в размалывающих аппаратах, оснащенных гарнитурой с сравнительно узкими ножами, можно получить жирную длинноволокнистую массу при условии применения умеренного удельного давления и не очень сильно разбавленной массы.

#### *Особенности размола макулатурной массы*

Вторичные волокна механической массы имеют свой потенциал связеобразования, который можно увеличить. В частности, толщина стенки клетки длинной фракции волокна уменьшается при рафинирующем размоле массы, проводимом при высокой концентрации. Вероятно, часть фибрилл освобождается от внешнего слоя стенки клетки волокна [16, 17, 20]. Этот эффект наблюдается больше в уплотненных слоях волокон поздней древесины, чем в более рыхлой ранней древесине.

Макулатура, поступающая на бумажную фабрику после разволокнения в гидроразбивателе, представляет собой суспензию, состоящую из волокон различной длины. Размол такой массы, неоднородной по длине волокон и их составу, неизбежно связан с известным и ненужным укорочением и без того коротковолокнистой фракции, что может отрицательным образом сказаться на свойствах изготавливаемой бумаги. Поэтому предпочитают вести процесс размола весьма осторожно при сравнительно малом удельном дав-

лении, что, в свою очередь, может привести к отрицательным явлениям: недостаточной разработке длинноволокнистой фракции с увеличением продолжительности размола и повышением расхода энергии на этот процесс. При этом не исключено нежелательное укорочение коротких волокон. Эти соображения привели ранее к логическому выводу о целесообразности раздельного размола различных фракций [16].

Не выяснена польза отдельного размола длинноволокнистой фракции макулатуры, подвергнутой обесцвечиванию [23]. Отдельная обработка длинноволокнистой фракции волокна потребовала больше энергии, а прочностные показатели незначительно отличались от таковых у листа из массы размолотой без фракционирования.

#### *Выводы*

1. Из процессов бумажного производства особенно сильное влияние на свойства волокон оказывает сушка, в результате которой происходят некоторые необратимые изменения свойств волокон. Изменения свойств связаны с явлением "необратимого ороговения", косвенно выражающегося в уменьшении способности волокон к набуханию в процессе размола и удерживания макулатурной массы перед подачей на БДМ. Физическую природу происходящих при сушке необратимых изменений свойств волокон связывают с тем, что вначале при сушке сжимаются внутренний канал (люмен) и поры волокон. Трубочатая форма волокон переходит в ленточную, десорбируется вода из стенок волокон, что особенно сказывается на необратимости свойств высушенных растительных волокон.

2. Необратимое ороговение волокон начинается при концентрации массы 30 ... 35 % и продолжается до 70...80 % в зависимости от степени помола. Ороговение непосредственно не следует за усадкой, так как самая большая усадка волокон происходит при сухости выше 80 %.

3. Щелочная обработка вносит вклад в набухание волокон вследствие реакций ионного обмена под действием осмотического давления. Существенным фактором, влияющим на скорость диффузии реагентов внутрь волокна, а следовательно, и на набухание целлюлозы, является величина внутренней поверхности целлюлозного волокна, определяемая размерами имеющихся в нем капилляров (пор), их распределением в волокне, изменением размеров капилляров в результате различных обработок целлюлозы.

4. В отличие от химической целлюлозы более слабая механическая масса не только не ухудшает, но даже несколько улучшает свой потенциал связеобразования в процессе 1–6 циклов переработки. Главная характеристика "более умеренного" ороговения в механических волокнах, описанного выше, заключается в их способности сохранять способность удерживать воду (вследствие сохранения гемицеллюлозолигнинного геля) после высушивания.

5. На способность массы к регенерации в основном влияют такие технологические процессы, как размол, мокрое прессование, сушка и калан-

дрирование, причем, чем "жестче" обработка, тем в большей степени снижаются свойства перерабатываемой бумаги.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков И.В. Физическая химия: пособие для студентов биолог. фак-та МГУ / И.В. Горшков. – М.: Изд-во МГУ, 1975. – 215 с.
2. Гулько Л. П. Влияние каландрирования на пористую структуру бумаги / Л. П. Гулько [и др.] // Лісове господарство, лісова, паперова і деревообробна промисловість. – 1990. – № 4. – С. 27–28.
3. Комаров В.И. Механика деформирования целлюлозных тароупаковочных материалов: учеб. пособие / В.И. Комаров, А.В. Гурьев, В.П. Елькин. – Архангельск, 2002. – 172 с.
4. Корда И. Размол бумажной массы / И. Корда, З. Либнар, П. Прокоп. – М.: Лесн. пром-сть, 1967. – 330 с.
5. Писаренко А.П. Курс коллоидной химии / А.П. Писаренко, К.А. Поспелова., А.Г. Яковлев. – М.: Высш. шк., 1961. – 158 с.
6. Роговин З.А. Химия целлюлозы / З.А. Роговин – М.: Химия, 1972. – 520 с.
7. Терентьев О.А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве / О.А. Терентьев. – М.: Лесн. пром-сть, 1980. – 248 с.
8. Терентьев О.А. Расчет структуры скоростей в ванне гидроразбивателя / О.А. Терентьев, О.К. Федоров, А.А. Гаузе // Машины и оборудование ЦБП: межвуз. сб. – 1974. – Вып.1.
9. Фляте Д.М. Свойства бумаги / Д.М. Фляте – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – 648 с.
10. Яблочкин Н.И. Макулатура в технологии картона / Н.И. Яблочкин, В.И. Комаров, И.Н. Ковернинский. – Архангельск, 2004. – 252 с.
11. Смачиватель – пассиватор СЛ-98. Технические условия ТУ 2483-002-58053283–2003.
12. Carlson G. Svensk Paperstidn / G. Carlson. – 1984. – 87 (15): R119.
13. Hovard R.C. The effect of recycling on paper quality / R.C. Hovard // Journal of Pulp & Paper. – 00001990, T.16, N 5. – P. 143–149.
14. Howard R.C. // Paper Technology. – 1991. – 32 (4): 20.
15. Katz S. [et al.] // Tappi J. – 1981. – 64 (7): 97.
16. Koljonen T. Characterization of refining effects on deinked pulp: 6th PTS-Deinking-Symposium. / T. Koljonen, A. Heikkurinen // Papier-technische Stiftung. – Munich, 1994. – 43 p.
17. Kriebel A. Влияние дискового и смесительного диспергаторов на свойства макулатурного волокна / A. Kriebel, R. Sigl // Voith Sulzer Stoffaufbereitung GmbH & Co. – Germany: Ravensburg. – KG, P.O. Box 2120, D-88191.
18. Lame J. Stenius P. // Paper – Puu. – 1997. – 79 (4): 257.
19. Maloney T.C. [et al.] // Nordic Pulp Paper Res. J. – 1998. – 13 (4): 285.
20. Mohlin U.B. // J. Pulp Paper Sci. – 1997. – 23(1):J28.
21. Scallan A. Elasticity of fiber wall; effects of pulping and recycling: 1st Research Forum on Recycling, CPPA / A. Scallan, A.C. Tigerstrom. – Montreal, 1991. – P.149.
22. Sturmer L., Gottsching L. // Wochenbl. Papierfabr. – 1979. – 107 (3): 69.
23. Waterhouse J.F. Products of Papermaking: Fundamental Research Symposium, PIRA / J.F. Waterhouse, K. Omori. – Leatherhead, UK, 1993. – 1261 p.
24. Weise U. // Paperi Puu. – 1998. – 80 (2):110.
25. Weis U. Das Papier 50 / U. Weise, H. Paulapuro. – 1996. – 26.(6): 328.
26. Jang H.F. [et al.] // Tappi J. – 1995. – 78 (12):131.

ОАО «Полотняно-заводская бумажная фабрика»  
Укр НИИБ

Поступила 9.02.05

---

*D.A. Dulkan, L.A. Yuzhaninova, V.G. Mironova, V.A. Spiridonov*

**Scientific Basis of Waste Paper Treatment**

Theoretical analysis of the influence of treatment processes on paper-forming properties of fibers resulting in some irreversible physicochemical changes is provided. It is found out that such processing operations as milling, wet pressing, drying and calendaring exert influence on the waste paper ability to regenerate.

---