



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.1

*С.С. Пузырев***ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ МДМ И БУМАГИ НА ЕЕ ОСНОВЕ ПРИ МНОГОКРАТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КОМПОЗИЦИИ МАКУЛАТУРЫ И ОБОРОТНОГО БРАКА**

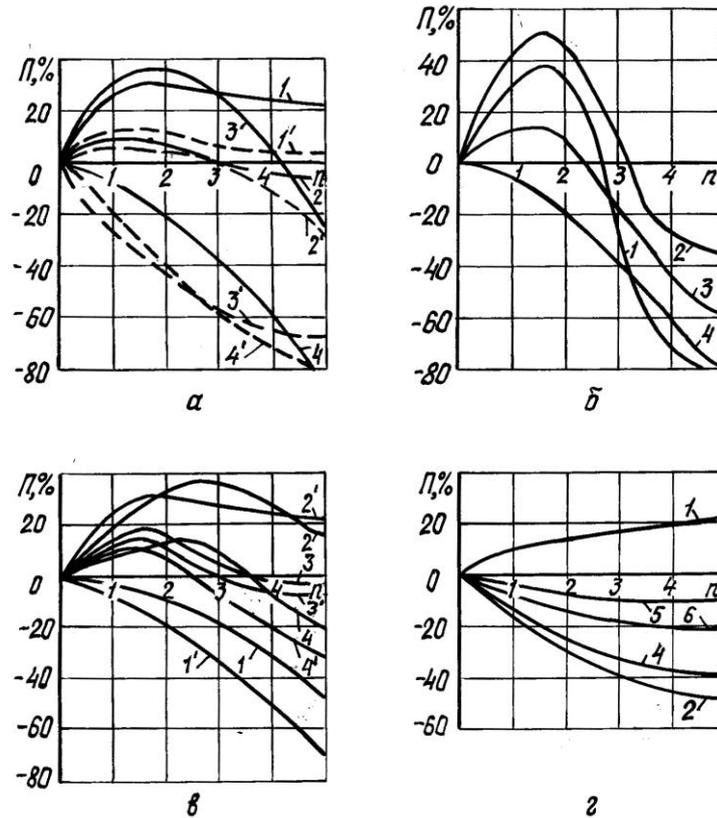
Показано, что свойства вторичного сырья (макулатуры) из бумаги на основе МДМ определяется технологией полуфабриката, видом используемой древесины и количеством циклов переработки.

механическая древесная масса (МДМ), вторичное сырье (макулатура), ДДМ, ДМД, ТММ, ХТММ, многократная переработка бумаги, бумагообразующие свойства МДМ, физико-химические свойства, химический состав, оборотный брак.

В настоящее время существует тенденция замены целлюлозы или большей ее части в композиции бумаги различными видами МДМ, что оказывает значительное влияние на изменение всей полуфабрикатной базы и свидетельствует о все большем насыщении рынка МДМ [3]. Данный факт затрудняет прогнозирование свойств вторичного сырья (макулатуры).

В связи с изложенным несомненный интерес представляет проблема использования макулатуры, содержащей значительное количество МДМ, а также макулатуры и оборотного брака в композиции бумаги пониженной массоемкости.

В качестве исследуемых полуфабрикатов были выбраны ДДМ (АО «Кондопога»), ТММ и ХТММ (АО «Сыктывкарский ЛПК») и ДМД (опытно-промышленный центр фирмы VALMET, г. Инкорайнен, Финляндия). Использована схема: отлив – сушка – роспуск – размол (до требуемой степени помола) – отлив. Изучено влияние многократной переработки МДМ по этой схеме на показатели механической прочности, фракционный и химический состав, а также на физико-химические свойства волокон, характеризующие бумагообразующие свойства полуфабриката. Надо отметить, что поведение всех видов МДМ в процессе многократной переработки совершенно отлично от целлюлозы.



Изменение показателей механической прочности Π (относительно исходных полуфабрикатов) в зависимости от числа циклов n при многократной переработке МДМ: a – ДМД (1 – 4) и ДДМ (1' – 4'); $б$ – ТММ; $в$ – хвойная (1 – 4) и лиственная (1' – 4') ХТММ; $г$ – сульфатная целлюлоза; 1, 1' – сопротивление раздиранию волокон; 2, 2' – разрывная длина; 3, 3' – сопротивление продавливанию; 4, 4' – сопротивление излому; 5 – удельная плотность; 6 – удлинение

Изменение механической прочности при многократной переработке волокон ДМД и ДДМ представлено на рис. 1, a .

При этом отмечены следующие изменения. Показатель сопротивления раздиранию у ДМД после первого, второго, третьего и четвертого циклов соответственно увеличивается на 37, 34, 27 и 26 % от исходного. Аналогичный показатель у ДДМ после второго цикла возрос незначительно (на 8 %), в дальнейшем он ухудшается. С повышением числа циклов переработки (от одного к четырем) сопротивление излому соответственно снижается на 24, 30, 60 и 64 % от исходного. Изменение разрывной длины у этих полуфабрикатов описывается параболическими зависимостями, но с различными коэффициентами.

Сопротивление продавливанию у ДМД после первого, второго и третьего циклов возрастает соответственно на 40, 28 и 17 %, после четверто-

го – снижается на 15 %. У ДДМ данный показатель после каждого цикла переработки уменьшается в среднем на 40 %.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что у ДМД после двух первых циклов переработки бумагообразующие свойства не ухудшаются, а по некоторым показателям даже улучшаются, тогда как у ДДМ наблюдается обратное – снижение практически всех показателей механической прочности.

Принципиальное отличие технологии ДМД от ДДМ состоит в том, что первый полуфабрикат получают под давлением 300 кПа и температуре около 95 °С. При этих условиях наблюдается переход лигнина из нативного в вязкопластичное состояние, гемицеллюлозной фракции – в вязкотекучее. Под воздействием нагрузки на волокна их разделение в основном происходит по срединной пластинке, где сосредоточено наибольшее количество лигнина и гемицеллюлоз. Волокна получаются более длинными и обладают более развитой внешней поверхностью и способностью к связеобразованию [2].

При многократной переработке ДМД происходят два основных процесса: во-первых, вымывание мелкого волокна, во-вторых, механическое измельчение волокон и образование мелочи. Изменение фракционного состава ДМД подтверждает это предположение (табл. 1, строки 2, 5, 8).

Вновь образующееся после каждого цикла переработки мелкое волокно различается по количественным и качественным характеристикам [3].

Большой интерес представляет механизм разрушения волокна при размоле от цикла к циклу. Разрушение за счет снятия верхнего слоя волокна, т.е. в основном за счет фибрилляции, существенно увеличивает его внешнюю удельную поверхность. Возможен и другой способ – за счет укорачивания волокон. Преобладание одного процесса над другим определяет пригодность полуфабриката к дальнейшей переработке. В этой связи были определены водоудержание и удельная поверхность при многократной переработке (табл. 1, строки 11, 14). Полученные результаты свидетельствуют, что у ДМД после четвертого цикла переработки водоудержание практически не изменяется, а внешняя удельная поверхность волокон уменьшается в 2 раза по сравнению с исходной. Можно предположить, что обратимая пластификация лигноуглеводного комплекса древесины в процессе получения ДМД оказывает значительное влияние на поведение волокна при многократной переработке. Прочности волокна ДМД достаточно на три цикла переработки, в дальнейшем оно исчерпывает возможность к связеобразованию, и процесс восстановления бумагообразующих свойств полуфабриката путем дополнительного размола сопровождается необратимым разрушением волокна не только в продольном, но и в поперечном направлении. Бумагообразующие свойства у ДДМ значительно снижаются уже после второго цикла переработки. Необходимо отметить, что благодаря более высоким параметрам процесса производства ДМД, по сравнению с ДДМ, при углуб-

Таблица 1

Показатели	Значения показателей при числе циклов переработки				
	0	1	2	3	4
Содержание фракций, %:					
а) длинноволокнистой:					
ДМД	60,1	51,0	42,5	31,5	30,9
ТММ	32,6	39,6	37,8	34,1	32,1
ХТММ	<u>47,8</u>	<u>42,5</u>	<u>41,9</u>	<u>41,0</u>	<u>38,2</u>
	39,7	38,3	38,0	36,1	37,4
б) средневолокнистой:					
ДМД	12,2	15,0	19,6	29,4	32,2
ТММ	14,9	18,8	19,8	22,9	28,4
ХТММ	<u>15,3</u>	<u>16,5</u>	<u>16,6</u>	<u>17,2</u>	<u>17,9</u>
	19,7	19,6	18,6	19,0	18,8
в) мелковолокнистой:					
ДМД	4,0	6,7	7,3	8,6	9,9
ТММ	4,1	5,0	6,3	7,8	10,5
ХТММ	<u>4,0</u>	<u>4,0</u>	<u>4,9</u>	<u>5,9</u>	<u>6,3</u>
	3,5	3,8	4,0	4,5	5,6
Водоудержание, %:					
ДМД	117,3	129,5	131,4	138,4	145,4
ТММ	125,0	163,0	168,0	170,0	171,0
ХТММ	<u>174,9</u>	<u>182,2</u>	<u>183,3</u>	<u>182,4</u>	<u>183,8</u>
	174,9	182,7	198,0	200,0	210,3
Внешняя удельная поверхность, м ² /г:					
ДМД	8,03	8,47	7,72	7,06	6,64
ТММ	4,96	5,10	5,50	5,00	5,10
ХТММ	<u>10,10</u>	<u>12,70</u>	<u>10,90</u>	<u>10,20</u>	<u>9,60</u>
	6,05	6,01	5,63	5,44	4,51
Силы связи по Иванову для ТММ $F_{св} \cdot 10^{-7}$, мПа	4,06	6,71	4,99	4,26	4,10
Содержание в ТММ, %:					
лигнина	28,7	28,0	26,9	26,4	25,5
целлюлозы	43,2	43,1	43,8	43,8	44,5
экстрактивных веществ	2,0	1,8	1,4	1,4	1,1
гемицеллюлоз	14,3	12,1	10,0	10,0	8,4

Примечание. В числителе приведены данные для хвойной ХТММ, в знаменателе – для лиственной.

лении процесса пластификации полуфабрикат становится устойчивее к механическим воздействиям.

ТММ получают термогидролитической обработкой щепы под давлением 100 ... 300 кПа при температуре 100 ... 135 °С и размол в две ступени на дисковых мельницах. Более глубокая термогидролитическая обработка аморфного лигноуглеводного комплекса древесины существенным образом влияет на бумагообразующие свойства как товарного полуфабриката, так и вторичных волокон из него. Если сравнивать ТММ с целлюлозой,

то необходимо отметить, что у обоих полуфабрикатов при переработке происходит необратимое ухудшение бумагообразующих свойств, но динамика изменений существенно различается. Зависимость бумагообразующих свойств ТММ от числа циклов переработки приведена на рис. 1, б.

Так, например, снижение показателей сопротивления излому по циклам переработки соответственно составило 9, 27, 70 и 84 % от исходного. Сопротивление продавливанию изменялось следующим образом: после первого цикла показатель увеличился на 13,7%, после второго, третьего и четвертого циклов снизился соответственно на 9, 68 и 77 % .

Сопоставляя данные показатели у ТММ и сульфатной целлюлозы, следует отметить, что у целлюлозы изменение описывается убывающей гиперболической зависимостью (рис. 1, в), т. е. равномерно снижаются от цикла к циклу. Это объясняется, во-первых, потерей мелочи при многократном отливе, во-вторых, потерей способности к фибрилляции за счет ороговения волокон в процессе сушки, в-третьих, укорачиванием целлюлозных волокон. У ТММ изменение аналогичных показателей описывается параболической зависимостью, имеющей точку максимума после первого цикла переработки. Это невозможно объяснить только механическим воздействием на волокна. Все явления, происходящие с целлюлозой при многократной переработке, характерны и для ТММ, но различия в химическом составе волокон резко изменяют их характер. Присутствие в волокнах аморфного лигногемицеллюлозного комплекса решающим образом влияет на поведение полуфабриката при переработке [2].

Отмечено изменение фракционного состава ТММ (табл. 1, строки 2, 5, 8). Снижение содержания длинноволокнистой фракции после четвертого цикла переработки составляет 23 % от исходного, а содержание средне- и мелковолокнистой фракции увеличивается приблизительно на 40 %.

При многократной переработке процессы вымывания мелкого волокна и его образования непосредственно сказываются на бумагообразующих свойствах полуфабрикатов – преобладание одного из процессов определяет характер изменения этих свойств [1].

При увеличении доли коротковолокнистой фракции для целлюлозы характерно повышение показателей механической прочности бумажного полотна. Это объясняется ростом числа связей на единицу объема. Данное явление отмечено у большинства «свежих» полуфабрикатов [2]. Для вторичных волокон ТММ обнаруживается обратная зависимость. Вероятно, в данном случае коротковолокнистая фракция исходного полуфабриката отличается от коротковолокнистой фракции последующих циклов переработки не только количественно, но и качественно. Если у волокон исходного полуфабриката коротковолокнистая фракция представляет собой смесь фибриллоплазмы, так называемых клейкого шлама и волокнистого порошка, то, вероятно, с каждым циклом переработки происходит смещение в сторону большего содержания последнего.

Данное предположение хорошо согласуется с изменением физико-механических свойств ТММ при многократной переработке (табл. 1, строки 11, 14, 16). С увеличением циклов переработки водоудержание волокон ТММ повышается, тогда как удельная поверхность практически не изменяется при многократной переработке. Изменение сил связи описывается квадратичной функцией, имеющей точку максимума после первого цикла переработки.

Снижение содержания лигнина, гемицеллюлозной фракции и экстрактивных веществ в ТММ указывает на некоторое разрушение лигноуглеводного комплекса при многократной переработке (табл. 1, строки 17–20).

Волокна ХТММ представляют собой сложный лигноуглеводный комплекс, модифицированный для хвойных пород, как правило, Na_2SO_3 , для лиственных – смесью Na_2SO_3 и NaOH (Na_2CO_3). Изменение показателей механической прочности ХТММ при многократной переработке представлено на рис. 1, 2. Изменение разрывной длины описывается параболической кривой, имеющей максимум у ХТММ из хвойной древесины после первого цикла переработки, из лиственной древесины – после второго цикла. Значения максимумов составляют соответственно 32 и 40 % относительно исходного полуфабриката. Аналогичным образом изменяется сопротивление излому. Для ХТММ из хвойной древесины этот показатель максимально увеличивается на 19 % от исходного полуфабриката после первого цикла переработки; для ХТММ из лиственных пород – на 17 % после второго цикла переработки. Параболической кривой описывается изменение сопротивления продавливанию, на которой максимальные значения для ХТММ из хвойных и лиственных пород совпадают.

Данные виды кривых, описывающих изменение показателей механической прочности, позволяют сделать следующее предположение. Исходный полуфабрикат имеет высокое содержание длинноволокнистой фракции – 39 % у ХТММ из лиственной и 47 % из хвойной древесины. В результате необратимой пластификации лигноуглеводного комплекса термо- и химическим воздействием волокна ХТММ имеют достаточно большую длину при слаборазвитой поверхности. После первого цикла у длинноволокнистой фракции ХТММ за счет дополнительного размола увеличивается удельная поверхность, так как волокна ещё достаточно гибкие и не утратили способности к фибрилляции.

Влияние многократной переработки на фракционный состав ХТММ приведено в табл. 1, строки 3, 6, 9. Для ХТММ характерно менее интенсивное, чем у ДМД и ТММ, снижение содержания длинноволокнистой фракции при повышении содержания коротковолокнистой, что объясняется большей жесткостью этих волокон. Вероятно, в данном случае скорость удаления мелкого волокна при отливе и скорость образования мелочи при размоле совпадают.

Об изменении микроструктуры волокон ХТММ косвенным образом можно судить по варьированию показателей водоудержания и удельной поверхности (табл. 1, строки 12, 15). Для ХТММ из лиственных пород древе-

сины отмечено увеличение водоудержания относительно исходного полуфабриката после первого, второго, третьего и четвертого циклов переработки соответственно на 8, 14, 15 и 21 %. У ХТММ из хвойных пород древесины наблюдается незначительное изменение этого показателя. Изменение удельной поверхности по циклам переработки показало, что после первого цикла переработки происходит рост данного показателя у ХТММ из хвойной древесины на 20 % относительно исходного, для ХТММ из лиственной древесины изменение показателя описывается убывающей степенной функцией. Снижение этого показателя после четвертого цикла переработки составляет 25 % от исходного.

Как известно, основным компонентом газетной бумаги является МДМ. При выработке газетной бумаги пониженной массоемкости возникает вопрос, в какой мере можно использовать в ее композиции макулатуру и оборотный брак.

Для получения компонентов, имитирующих мокрый и сухой брак, готовили массу, состоящую из 75 % ДДМ и 25 % сульфитной целлюлозы. В качестве мокрого и сухого брака использовали отливки после прессования и готовые высушенные отливки. Мокрый брак, разбавленный водой, распускали в мешалке, сухие отливки замачивали в воде и распускали в мешалке. Размола брака не производили. Затем составляли композиции в соответствии с запланированным содержанием брака. Основным компонентом композиции была масса, приготовленная традиционным способом.

Результаты испытаний (табл. 2) показали, что добавка в композицию любого количества хорошо распущенного оборотного брака (мокрого и сухого) не вызывает снижения показателей механической прочности бумаги и даже, наоборот, приводит к некоторому повышению сопротивления раздиранию и разрывной длины.

Таблица 2

Показатели бумаги	Значения показателей при содержании брака в композиции бумаги, %										
	мокрого						сухого				
	0	10	20	30	50	100	10	20	30	50	100
Масса 1 м ² , г	46,2	46,8	46,1	45,8	45,6	45,4	45,9	45,8	44,7	45,5	46,4
Объемная масса, г/см ³	0,602	0,603	0,610	0,594	0,603	0,579	0,579	0,589	0,585	0,594	0,595
Воздухопроницаемость, мл/мин	175	168	173	182	203	294	157	185	202	195	277
Разрывная длина, м	3600	4010	3760	3760	3780	3740	3930	3850	3910	3600	3800
Сопротивление:											
раздиранию, мН	190	198	202	190	194	206	192	198	200	202	208
излому, ч.д.п.	12	10	10	14	7	11	10	10	7	7	6
Непрозрачность, %	96,3	96,4	96,1	96,2	96,1	95,9	96,2	96,3	96,1	96,4	96,9
Белизна, %	54,6	54,6	54,4	54,3	53,9	52,8	54,5	54,2	54,1	53,4	52,5
Начальная влагопрочность (при сухости 20 %), мН	598	579	628	–	–	–	618	618	–	–	–

Таблица 3

Показатели бумаги	Значение показателей при содержании газетной макулатуры в композиции бумаги, %		
	10	20	100
Масса 1м ² , г	45,1	45,1	45,7
Объемная масса, г/см ³	0,555	0,557	0,565
Воздухопроницаемость, мл/мин	178	168	203
Разрывная длина, м	3770	3460	3560
Сопротивление:			
раздиранию, мН	200	192	222
излому, ч.д.п.	12	11	–
Непрозрачность, %	95,8	95,6	95,3
Белизна, %	54,4	54,2	55,5
Начальная влапопрочность (при сухости 20 %), мН	608	628	598

Проведены также исследования с использованием газетной макулатуры в композиции тонкой газетной бумаги. Использовали незапечатанные поля газет, срок естественного старения которых составлял один год. Макулатурную массу также получали без размола: бумажные обрезки замачивали в воде и распускали в быстроходной мешалке.

Результаты этих экспериментов (табл. 3) показали, что добавка 10 и 20 % газетной макулатуры в композицию тонкой газетной бумаги практически не вызывает снижения ее механической прочности. Образцы бумаги, на 100 % изготовленные из газетной макулатуры или оборотного брака, были даже несколько прочнее образцов из первично приготовленной массы. Результаты определений начальной влапопрочности бумаги, изготовленной с добавками оборотного брака и газетной макулатуры (см. табл. 2, 3) показали, что ухудшения этого показателя также не происходит.

Выводы

1. Характер поведения МДМ при многократной переработке определяется технологией процесса производства, видом используемой древесины и количеством циклов переработки.

2. Из исследованных МДМ наиболее устойчивыми при многократной переработке являются ДМД и ХТММ.

3. Использование в композиции газетной бумаги пониженной массемкости макулатуры или оборотного брака не вызывает снижения механической прочности и значительных изменений других свойств. В зависимости от процентного содержания макулатуры в композиции бумаги наблюдается некоторое улучшение ее свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов С.Н. Технология бумаги. – М.: Лесн. пром-сть, 1970. – 695 с.
2. Фляте Д.М. Свойства бумаги. – М.: Лесн. пром-сть, 1986. – 680 с.

3. *Howard R.C.* The Effects of Recycling on Paper Quality // Pulp and Paper Science. – 1990, September. – Vol. 16, N 5. – P. 143.

С.-Петербургская государственная
лесотехническая академия

Поступила 02.10.01

S.S. Pusyrev

Changing of MWP Properties and Paper Based on it at Multiple Treatment and Use in Garbage Composition and Circulating Waste

The properties of secondary raw material (garbage) got from paper based on MWP is shown to be determined by technology of semifinished products, tree species and number of treatment cycles.
