

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.044 : 546.621

ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ —  
СВЯЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ БУМАГИ СУХОГО ФОРМОВАНИЯ

*В. А. АМОСОВ, Г. И. ЧИЖОВ, В. В. ШАРКОВ,  
В. В. ШАМКО, Л. Б. ШАПКИНА*

Ленинградский технологический институт ЦБП  
Ленинградская лесотехническая академия

Сухой способ получения бумаги наиболее перспективен: он экономичен по расходу электроэнергии, воды, пара; имеет меньший объем промышленных выбросов по сравнению с традиционным гидродинамическим способом.

Проблема придания прочности бумажному полотну, полученному в газовой фазе, обычно решается введением в него таких связующих веществ, как поливиниловый спирт, поливинилацетат, крахмал и т. п. Однако для листа из коротких древесноцеллюлозных волокон такой способ признан непригодным [1].

Рядом авторов [3, 5] описана способность гидроксисоединений алюминия (ГСА) повышать прочность бумаги путем образования поперечных сшивок между целлюлозными волокнами при ее формовании из водной фазы.

В настоящей работе изучена возможность использования ГСА в качестве связующих веществ при получении бумаги сухим способом из волокон сульфитной беленой (марки А-2) и сульфатной небеленой (марки НС-2) целлюлозы сухого размола, а также из волокон макулатурной массы (марки МС-3). Поскольку эффект упрочнения бумаги сухого формования под действием ГСА должен зависеть от их содержания в композиции бумаги, то предварительно исследовали способность указанных волокнистых материалов удерживать ГСА.

Навеску целлюлозы массой 1 г в пересчете на абс. сухое волокно заливали 10 мл раствора алюмината натрия с концентрацией 0,5...10,0 %, тщательно перемешивали и выдерживали при 20 °С в течение 1 ч, после чего добавляли 1 н. HCl, устанавливали заданную величину рН в пределах от 3 до 11,5 и выдерживали еще 15 мин. Избыток жидкости отжимали через фильтр, отбирали 5 мл фильтрата для анализа на содержание алюминия и по разности количества его в исходном растворе алюмината натрия и в фильтрате рассчитывали содержание алюминия, удержанного волокнами. Из изложенного ясно, что найденная величина включает в себя алюминий, адсорбированный по ионнообменному механизму и специфически в форме ГСА, а также механически удержанные ГСА.

Полученные результаты представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что максимальную способность к удержанию ГСА (44,6 % от массы абс. сухого волокна) проявляют волокна макулатурной массы, а минимальную — сульфитная беленоя целлюлоза сухого размола (44,1 %); сульфатная небеленоя целлюлоза в тех же условиях удерживает 48,4 % ГСА. Для трех видов исследованных волокнистых полуфабрикатов указанные максимумы удержания ГСА наблюдаются при концентрации исходного раствора алюмината натрия 4 % и конечном рН системы 9,0.

Часть данных по удержанию ГСА волокнами целлюлозы, иллюстрирующая выявленные закономерности, представлена в виде графиков на рис. 1 и 2. (На этих рисунках приведены результаты опытов с маку-

Влияние давления прессования при 120°C на прочность бумаги сухого формования

Давление прессования, МПа	Разрывная длина бумаги, м, из целлюлозы			
	сульфатной небеленой		сульфитной беленой	
	Вода	Алюминат натрия	Вода	Алюминат натрия
5	660	1 030	110	370
10	900	1 030	320	530
15	980	1 160	420	580
20	1 000	1 760	450	730

латурой; для целлюлоз соответствующие зависимости аналогичны, хотя, конечно, положение кривых иное).

Наиболее полное осаждение гидроксида алюминия из растворов алюмината натрия наблюдается при pH 8,5... 9,0 [4]; в этом же интервале значений активной кислотности среды происходит максимальное удержание ГСА волокнами целлюлозы (рис. 1). Ход кривых удержания хорошо согласуется с ходом кривой полноты осаждения гидроксида алюминия в пределах изучаемого диапазона значений pH. Максимум на кривых удержания ГСА целлюлозой объясняется тем, что при малых значениях pH образующийся гидроксид алюминия высокодисперсен и агрегативно устойчив. С ростом pH степень дисперсности частиц гидроксида снижается, возрастает их склонность к коагуляции и сорбции на целлюлозных волокнах. Наоборот, при значениях pH больше 9,0 начинаются процессы деполимеризации и растворения гидроксида алюминия, что приводит к снижению его удержания целлюлозой. Максимум удержания ГСА соответствует, очевидно, тому значению pH, при котором частицы гидроксида имеют наибольшие размеры. Следовательно,

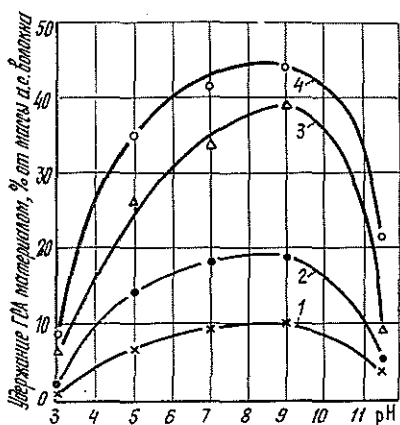


Рис. 1. Зависимость удержания ГСА волокнами от pH среды при различной концентрации исходного раствора алюмината натрия.

1 - 0,5 %; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3 %.

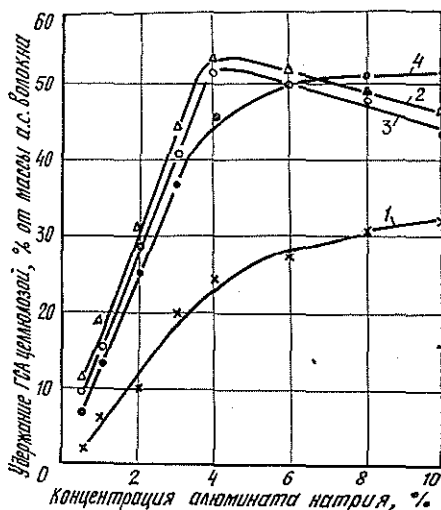


Рис. 2. Зависимость удержания ГСА волокнами от концентрации исходного раствора алюмината натрия при различных pH среды.

1 - 11,5; 2 - 9; 3 - 7; 4 - 5.

в общем эффекте удержания главная роль принадлежит удержанию механическому, а не адсорбционному. В пользу этого говорит и тот факт, что максимум специфической адсорбции алюминия имеет место при рН 5,0 . . . 5,5 [6], а не при рН 8,5 . . . 9,0, когда наблюдается максимум удержания ГСА целлюлозой.

К интересным выводам приводит анализ зависимостей удержания ГСА целлюлозой от концентрации исходного раствора алюмината натрия, полученных при различных значениях рН (рис. 2). Основываясь на данных литературы [2, 4] и общих соображениях, суммарное количество удержанных ГСА можно разделить на удерживаемые адсорбционно и механически. При этом содержание адсорбционно удерживаемых ГСА может расти только до определенного предела, соответствующего полному насыщению адсорбционных центров целлюлозы. При дальнейшем увеличении расхода алюмината натрия количество адсорбированных ГСА будет неизменным. С другой стороны, количество механически удерживаемых ГСА должно неуклонно расти по мере увеличения расхода соединений алюминия, что и наблюдается при обычном отливе бумаги традиционным «мокрым» способом [2]. Однако в условиях нашего опыта ситуация складывалась иная: образец целлюлозы отжимали на фильтре, и, следовательно, максимальное количество удержанного ГСА не может превышать суммарного объема пор сжатого образца.

Изложенные соображения позволяют объяснить все особенности графиков на рис. 2. Кривые, характеризующие зависимости удержания ГСА целлюлозой от концентрации исходного раствора алюмината натрия при рН 11,5 (кривая 1) и рН 5 (кривая 4), не имеют максимумов. Согласно данным работы [4], полнота осаждения гидроксида алюминия в этих условиях составляет 40 и 60 % соответственно, так что, по-видимому, количества имеющегося в системе гидроксида не хватает для адсорбционного насыщения волокон целлюлозы даже при 10 %-ной концентрации раствора алюмината натрия. При осаждении гидроксидов алюминия при рН 7 и 9, когда полнота осаждения близка к 100 %, кривые удержания обнаруживают максимум при концентрации раствора алюмината натрия 4 %. По всей видимости, в этих условиях имеет место адсорбционное насыщение волокон целлюлозы, а количество механически удержанных ГСА близко к максимальному. Нисходящая ветвь анализируемых кривых соответствует, очевидно, процессу уменьшения пористости образца целлюлозы, обусловленному усилением набухания волокон с ростом рН среды при увеличении концентрации раствора алюмината натрия.

В опытах по исследованию влияния ГСА на прочностные свойства бумаги сухого формования изучали действие таких факторов, как температура прессования (рис. 3), давление прессования (см. табл.) и количество удержанных образцом ГСА (рис. 4). Образцы с массой 100 г/м<sup>2</sup> обрабатывали последовательно растворами алюмината натрия и 1н. HCl, причем концентрацию первого раствора и количество второго подбирали таким образом, чтобы осаждение ГСА на волокнах происходило при рН 8,0 . . . 9,5. Далее образцы отжимали до влажности 60 %, после чего подвергали термостатическому сжатию в гидравлическом прессе «Миномат» в течение 5 . . . 8 с. Для получения контрольных цифр аналогичной обработке подвергали образцы с такой же влажностью, но не содержащие ГСА.

Как следует из рис. 3, оптимальная температура обработки — 120 °С. При этой температуре все образцы, в том числе и контрольные, имеют максимум разрывной длины. Наличие максимума на кривых разрывная длина — температура обработки не связано с ГСА, хотя присутствие их в композиции бумаги приводит к заметному уве-

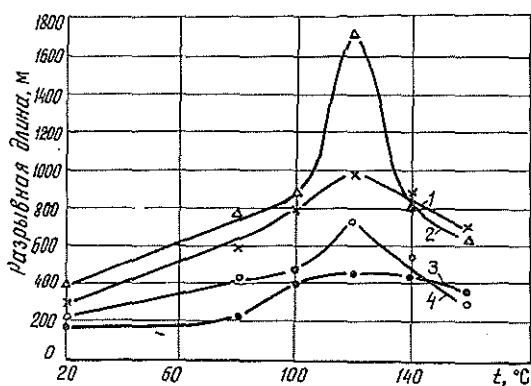


Рис. 3. Влияние температуры прессования на разрывную длину бумаги из сульфатной небеленой целлюлозы без алюмината натрия (1); то же с алюминатом натрия (2); из сульфатной беленой целлюлозы без алюмината натрия (3); то же с алюминатом натрия (4).

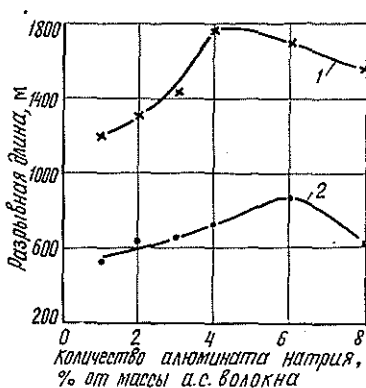


Рис. 4. Зависимость разрывной длины бумаги от содержания в ней ГСА.

1 — бумага изготовлена из сульфатной небеленой целлюлозы; 2 — из сульфитной беленой целлюлозы.

личению прочности), поэтому можно предположить, что причиной снижения прочности при температурах более 120 °C является термодеструкция волокон, и это снижение не может быть скомпенсировано добавкой ГСА.

Изменение давления прессования в прессах от 5 до 20 МПа при постоянной температуре 120 °C приводит к неуклонному росту разрывной длины образцов, но характер изменения этого показателя зависит от наличия или отсутствия в композиции образцов ГСА и от природы волокнистого полуфабриката (см. табл.). Для сульфатной небеленой целлюлозы в контрольном опыте прочность образцов возрастает скачкообразно при увеличении давления прессования с 5 до 10 МПа, а в дальнейшем меняется незначительно. Образцы с ГСА практически не реагируют на изменение давления в диапазоне 5...15 МПа, а при 20 МПа резко (на 51,7 %) увеличивают свою разрывную длину. Такие же особенности в изменении разрывной длины прослеживаются и для образцов из сульфитной беленой целлюлозы, но выражены они менее явно. В настоящее время трудно сказать, что лежит в основе указанных явлений, и этот вопрос нуждается в дальнейшем углубленном изучении.

Влияние количества вводимых ГСА на прочностные свойства получаемых образцов определяли для условий сжатия при 120 °C и давлении 20 МПа (рис. 4). Графики рис. 4 свидетельствуют о том, что увеличение содержания ГСА в бумаге до 4...6 % от массы волокон улучшает межволоконное связеобразование в получаемой бумаге. Наличие максимумов на кривых рис. 4 связано, по-видимому, с существованием предела насыщения гидроксидов на доступной поверхности целлюлозных волокон гидроксисоединениями алюминия. Превышение оптимального расхода ГСА приводит к тому, что они начинают вести себя как инертный наполнитель, расклинивают волокна и снижают силы связи в бумажном листе.

Таким образом, наибольшее удержание волокнами целлюлозы сухого размола гидроксисоединений алюминия, осаждаемых из растворов алюмината натрия, наблюдается при концентрации раствора 4 % и рН 8,0...9,5. Максимум разрывной длины бумаги сухого формования из целлюлозы сухого размола достигается при введении в ее компози-

цию 4...6 % ГСА от массы абс. сухих волокон и последующем прессовании при температуре 120 °С и давлении 20 МПа.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1]. А. с. 1008326 (СССР). Способ получения бумаги сухого формования/ В. А. Амосов, Г. И. Чижев, А. Е. Гуцин, В. В. Шарков.— Оpubл. в Б. И., 1983, № 12. [2]. Влияние повышенных расходов соединений алюминия на показатели механической прочности бумаги из сульфатной небеленой целлюлозы/ В. М. Бодрова, З. И. Бажукова, Г. И. Чижев, А. Г. Махонин.— Химия и технология целлюлозы. Вып. 5: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТА, 1978, с. 65—71. [3]. Фляте Д. М., Чижев Г. И., Елкина Е. П. Использование соединений алюминия для повышения механической прочности тарного картона.— Бум. пром-сть, 1984, № 10, с. 5—6. [4]. Чижев Г. И. Новое направление использования соединений алюминия при производстве бумаги: Обзор. информ. М.: ВНИИЭИлеспром, 1984.— 48 с. [5]. Чижев Г. И., Иванов С. Н., Фляте Д. М. О механизме взаимодействия соединений алюминия с целлюлозными волокнами.— Химия и технология целлюлозы. Вып. 2: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТА, 1975, с. 93—100. [6]. Юрьев В. И., Позин С. С., Скурихина Г. М. Изучение адсорбционных и электрокинетических свойств сульфитной и сульфатной целлюлоз по отношению к растворам солей алюминия.— Тр. ЛТА, 1960, № 91, с. 11—20.

Поступила 5 мая 1985 г.

УДК 676.1.023.1

### СОСТАВ ОТБЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ НЕБЕЛЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Т. А. ТУМАНОВА, В. А. ЧАСОВЕННАЯ, Е. И. МАЛЬКОВА,  
Л. Н. ПАХОМОВА

Ленинградская лесотехническая академия

Борьба с образованием отложений на поверхности оборудования отбельных цехов — одна из основных задач целлюлозно-бумажного производства. Для уменьшения образования осадков в процессе отбелики вводят добавку диоксида хлора к хлору на первой ступени, проводят обработку окислителями небеленой целлюлозы до хлорирования [1, 2]. В работах некоторых исследователей [4, 5] указано, что такие добавки и обработка перед хлорированием малоэффективны.

Вопросы снижения содержания смол и жиров в целлюлозе и уменьшения отложений можно решить, изучив состав отбельных растворов и их изменение в процессе отбелики.

В данной работе приведены результаты исследования состава отработанных отбельных растворов после обработки небеленой сульфатной целлюлозы лиственных пород древесины (из осины и березы Архангельского ЦБК).

Характеристика небеленой целлюлозы: жесткость — 88,5 п. е., содержание смол и жиров — 1,25 %, степень полимеризации — 1 400 (по вязкости растворов целлюлозы в кадоксене). Образцы сульфатной небеленой целлюлозы обрабатывали различными окислителями.

Режимы обработки сульфатной небеленой целлюлозы приведены в табл. 1.

Из отработанного фильтрата были выделены водо- и эфирорастворимые органические вещества [3].

Данные о химическом составе по группам отработанных растворов после обработки небеленой целлюлозы приведены в табл. 2.

В образцах целлюлозы после обработки окислителями определяли остаточное содержание экстрактивных веществ (табл. 1). Эти данные показали, что наибольшее удаление экстрактивных веществ наблюдается при обработке небеленой целлюлозы растворами диоксида хлора.