

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 676.2.024.74.044:547.458.61

Влияние катионных крахмалов на волокно при производстве картонной продукции

Антоненко Л.П., Билан А.Д., Складаный Д.Н.

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

Разработана методика модификации крахмального клея на основе кукурузного и картофельного крахмалов. Полученные катионированные крахмальные клеи КТЕА-1, КТМА-1 и КТЕА-2, КТМА-2 использовали при изготовлении образцов картона для плоских слоев гофрокартона. Показано, что применение этих клеев позволяет значительно повысить физико-механические показатели картона и при этом уменьшить мутность подсеточных вод, а также увеличить скорость обезвоживания массы на сетке.

Ключевые слова: макулатура, картон, крахмал, модификация клеев.

Розроблено методику модифікації крохмального клею на основі кукурудзяного та картопляного крохмалів. Одержані катіоновані крохмальні клеї КТЕА-1, КТМА-1 та КТЕА-2, КТМА-2 використовували під час виготовлення зразків картону для плоских шарів гофрокартону. Показано, що використання цих клеїв дозволяє значно підвищити фізико-механічні показники картону та одночасно зменшити мутність підсіткової води, а також збільшити швидкість зневоднення маси на сітці.

Ключові слова: макулатура, картон, крохмаль, модифікація клеїв.

Все в большей мере целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) в качестве волокнистого сырья использует макулатуру. При этом возникают проблемы, связанные с очисткой сточных вод, переработкой и утилизацией твердых отходов, образующихся в виде гидрофильных осадков с влажностью до 99 %. Этот процесс обусловлен низким качеством макулатуры по сравнению с целлюлозой, а это приводит к ухудшению удержания волокна на сетке картоноделательной машины, а следовательно, к загрязнению сточных вод, увеличению потерь сырья со сточными водами. При повторном использовании удержанного волокна качество готовой продукции снижается, поскольку увеличивается количество мелкого волокна в композиции.

Мировая практика показывает, что одним из основных вспомогательных веществ в ЦБП является крахмал. Это связано с его уникальными функциональными свойствами и с низкой

ценой, возобновляемостью сырьевых ресурсов и экологической чистотой. Использование катионированных клеев позволяет повысить производительность процесса формирования картона из макулатурной массы почти на 8 % при одновременном снижении уровня загрязненности сточных вод.

Как упрочняющие агенты для бумаги и картона крахмалы являются безусловными лидерами в мировой практике целлюлозно-бумажного производства. Их роль особенно возрастает в условиях дефицита высококачественного целлюлозного волокна.

Экологические преимущества использования крахмала как упрочняющего средства связаны с его естественным характером. Однако крахмалы могут быть и источником дополнительного загрязнения сточных вод при низком их удержании в бумаге и картоне. При переработке макулатуры, которая уже содержит в своей композиции крахмал, ситуация ухудшается.

Применение модифицированных крахмалов дает дополнительный эффект, связанный с повышением удержания ими мелкого волокна, наполнителя, оптических отбеливающих и проклеивающих веществ. Этот эффект выражается в снижении неравномерности свойств бумаги по сторонам листа, что особенно важно для тех видов продукции, у которых рабочими являются обе стороны, например, у бумаги для письма и печати [1].

Катионные крахмалы используются как внутримассные связующие вещества в бумажной промышленности. Плохое удержание природных крахмалов было следствием зарядовой несовместимости. Волокна бумажной массы и другие частицы, суспендированные в воде, подвергаются воздействию многих сил, включая гидродинамический сдвиг, броуновское движение и температурную конвекцию. Механизм, при котором катионные крахмалы обеспечивают связывание волокон между собой, полностью не изучен, но благодаря использованию катионных крахмалов вследствие притягивания ионов наблюдается более тесный контакт между поверхностью фибрильных нитей и гидроксильной группами крахмала, а это способствует увеличению образования водородных связей, которые способствуют повышению прочности. Также положительными моментами при использовании катионного крахмала являются ускорение процесса обезвоживания и улучшение просвета.

К преимуществам катионных крахмалов можно также отнести возможность их использования как удерживающих агентов, которые снижают загрязнение подсеточных вод тонкодисперсными компонентами макулатурной массы. Низковязкие и естественные крахмалы при переработке брака и макулатуры почти на 85 % переходят в сточные воды [2]. Связанные с этим технологические осложнения могут быть решены благодаря использованию катионных крахмалов. При переработке макулатуры с проклейкой катионным крахмалом содержание катионного крахмала на волокне может достигать 80–85 % [3].

С целью получения катионных крахмальных клеев использовали амины. Были получены катионные крахмальные клеи КТЕА-1,

Таблица 1. Влияние содержания азота (0–2 %) на вязкость клеев

Клей	Вязкость, с			
	0	0,4 %	1 %	2 %
КТМА-1	38	30	25	24
КТЕА-1	38	32	26	25
КТМА-2	73	55	48	39
КТЕА-2	73	59	53	42
Церезан	21	–	–	–
ПФ-1	27	–	–	–

КТМА-1 на основе кукурузного крахмала и КТЕА-2, КТМА-2 на основе картофельного крахмала с содержанием азота 0,4, 1 и 2 %, которые использовались для введения в волокнистую массу.

Для дозирования крахмального клея очень важным фактором является его вязкость. В ходе выполнения работы было установлено, что вязкость модифицированных клеев снижается с увеличением содержания в них азота. Вязкость клеев определяли при концентрации 3 %, поскольку при большей концентрации вязкость измерить невозможно вследствие плохой текучести полученного раствора.

Как видно из табл.1, все модифицированные крахмальные клеи имеют вязкость ниже, чем немодифицированные (и кукурузные, и картофельные). Наблюдается положительное влияние на вязкость увеличения содержания азота в кукурузных и картофельных катионных клеях (ее уменьшение). То есть, чем больше содержание азота в крахмальном клее, тем ниже вязкость, которая положительно сказывается на дальнейшем использовании (дозировке) крахмального клея.

Наилучший результат показал клей КТМА-1 при содержании азота 1 и 2 %, вязкость которого на 36 % ниже, чем у некатированного картофельного клея, и на 34 % ниже, чем у некатированного кукурузного клея. Вязкость этого клея находится на уровне с вязкостью известных промышленных клеев (ПФ-1 и церезан).

Поскольку проблема загрязнения сточных вод и их очистки становится все острее, в ходе исследований измерялась мутность подсеточных вод после отлива образцов картона из макулатурной массы без использования крахмальных клеев и с их использованием. Мутность подсеточных вод характеризует концентрацию коллоидных и взвешенных веществ, которые обладают способностью к светорассеянию. Это прежде всего коллоидный крахмал, стабилизированные частицы мелкого волокна и наполнителя. Мутность подсеточных вод свидетельствует о том, насколько эффективно работают удерживающая система, флокулянты, коагулянты.

Нами были проведены исследования по влиянию степени замещения катионного крахмала на его удерживающую способность. Катионный крахмал добавляли в макулатурную массу (марка МС-5Б) в количестве 0,5–2,5 % от массы а.с.в. Для сравнения в макулатурную массу добавляли промышленные образцы клеев (ПФ-1 и церезан) в таком же количестве. Как видно из результатов, представленных на рис.1,а, мутность подсеточных вод после отлива образцов с использованием клеев на основе

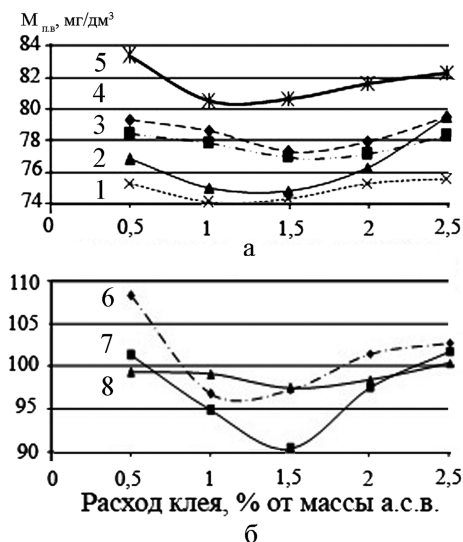


Рис.1. Влияние расхода крахмальных катионных клеев с содержанием азота 2 % (а) и некаатионных (б) на мутность подсеточных вод после изготовления отливок из макулатуры: 1 – КТЕА-2; 2 – КТЕА-1; 3 – КТМА-2; 4 – КТМА-1; 5 – церезан; 6 – кукурузный крахмал; 7 – картофельный крахмал; 8 – ПФ-1.

картофельного крахмала меньше, чем с использованием клеев на основе кукурузного. Натуральные крахмалы при этих же условиях удерживаются на волокне значительно хуже (рис.1,б).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что катионированные клеи уменьшают мутность подсеточных вод, также мутность уменьшается с повышением содержания азота в крахмальном клее. Наименьшую мутность ($74 \text{ мг}/\text{дм}^3$) имеет подсеточная вода после отлива образцов картона с использованием крахмального клея катионированного КТЕА-2 при содержании азота 2 %.

С целью изучения влияния крахмального клея (его расхода и содержания в нем азота) на физико-механические показатели образцов картона для плоских слоев гофрированного картона изготавливались отливки из макулатурной массы (макулатура марки МС-5Б) массой $175 \text{ г}/\text{м}^2$ с использованием разных крахмальных клеев. Полученные образцы испытывались в стандартных условиях. Определялись абсолютное сопротивление продавливанию, разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении. На рис.2 представлены результаты эксперимента.

Для сравнения пригодности полученных катионных клеев КТМА-1, КТМА-2 и КТЕА-1, КТЕА-2 были проведены эксперименты с использованием клея церезан. Образцы картона, изготовленные с добавлением клеев, катионированных в лаборатории кафедры ЭИТЭП, имеют

физико-механические показатели, которые не уступают образцам, изготовленным с использованием клея церезан.

Физико-механические показатели образцов, изготовленных из макулатурной массы с применением клеев КТМА-2 и КТЕА-2 выше, чем с применением немодифицированного крахмального клея. Образцы, изготовленные с использованием нативных крахмальных клеев, имеют следующие показатели: абсолютное сопротивление продавливанию – 403 кПа ; разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении – 182 Н . Показатели образцов с применением клеев КТЕА-2 выше, чем с применением клеев КТМА-2.

С увеличением содержания азота в катионном клее физико-механические показатели отливок картона увеличиваются (рис.3). Использование катионных клеев позволяет достичь показателей механической прочности выше аналогичных показателей образцов, изготовленных с применением клея церезан. Наилучшие результаты получены при использовании клея КТЕА-2 при расходе клея 2,5 % с содержанием азота 1,0 %: абсолютное сопротивление продавливанию – 517 кПа ; разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении – 212 Н .

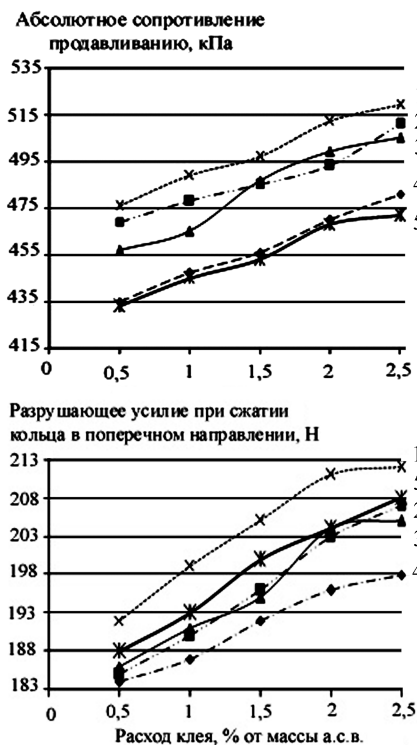


Рис.2. Влияние расхода катионного клея на физико-механические показатели отливок картона из макулатурной массы (содержание азота 1 %): 1 – КТЕА-2; 2 – КТМА-2; 3 – КТЕА-1; 4 – КТМА-1; 5 – церезан.

Таблица 2. Условия реализации эксперимента для матрицы ПФЭ 2²

Технологические параметры	Факторы X _i	Уровни варьирования			Интервал варьирования ΔX _i
		нижний (-1)	нулевой X ₀	верхний (+1)	
Содержание азота в крахмале, %	X ₁	0	0,5	1	0,5
Расход крахмального клея, %	X ₂	0,1	1,3	2,5	1,2

Образцы картона, полученные с применением модифицированных клеев КТМА-2 и КТЕА-2 (расход клея 2 % от массы абс.сух. волокна), соответствуют требованиям ГОСТ 7420-89 (Картон для плоских слоев гофрокартона марки К-3): абсолютное сопротивление продавливанию — не менее 440 кПа; разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении — не менее 170 Н, прочность на излом при многократных перегибах — 30 ч.д.п. поверхностная впитываемость воды по Кобб₆₀ — не более 35 г/м²).

При производстве картонно-бумажной продукции большое значение имеет скорость обезвоживания волокнистой массы на сетке машины. Поскольку в последние годы все больше продукции вырабатывается из макулатуры, которая содержит очень большое количество мелких частиц, вопрос скорости обезвоживания массы на сетке стал еще более актуальным. По-

этому в ходе работы определялась скорость обезвоживания макулатурной массы, размолотой до 25 °ШР, при расходе клея 2,5 %.

Результаты исследований показали, что скорость обезвоживания макулатурной массы из макулатуры марки МС-5Б при использовании катионных клеев выше, чем при использовании неcatiонированных клеев, приблизительно в 2 раза. При использовании клеев КТМА-2 и КТЕА-2 на основе картофельного крахмала скорость обезвоживания макулатурной массы несколько выше, чем при использовании клеев на основе кукурузного крахмала (КТМА-1 и КТЕА-1). Все катионированные нами клеи показали лучшие результаты по сравнению с клеем церезан, поэтому их использование целесообразно и с точки зрения скорости обезвоживания массы.

По результатам исследований была произведена математическая обработка результатов работы с целью получения прогноза проведения экспериментов в дальнейшем. Она проводилась с помощью полного факторного эксперимента. Этот метод дает возможность получить математическое описание исследуемого процесса в некоторой области факторного пространства, которое лежит вокруг выбранной точки с координатами (X₁, X₂, ..., X_k).

Сущность факторного эксперимента заключается в одновременном варьировании всех факторов при его проведении по определенному плану, представлении математической модели (функции отклика) в виде линейного полинома и исследовании последнего методами математической статистики.

Полный факторный эксперимент включает все возможные комбинации факторов для выбранного количества уровней. При двух уровнях количество опытов было N = 2^k (в нашем случае 2²) [4]. Уровни и интервалы варьирования представлены в табл.2.

Поскольку качество полученного продукта больше всего зависит от физико-механических показателей волокнистых образцов, нами определялись следующие показатели (для образцов с использованием клея КТЕА-2): мутность подсеточных вод (Y₁), абсолютное сопротивление продавливанию (Y₂), разрушающее усилие при сжатии кольца в поперечном направлении (Y₃).

Математическое описание исследуемого процесса будем искать в виде уравнения регрессии:

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + \dots,$$

где Y — значение параметра оптимизации, предсказанное уравнением; b₀-b₃ — коэффициенты уравнения регрессии; x₁-x₃ — кодированные значения факторов.

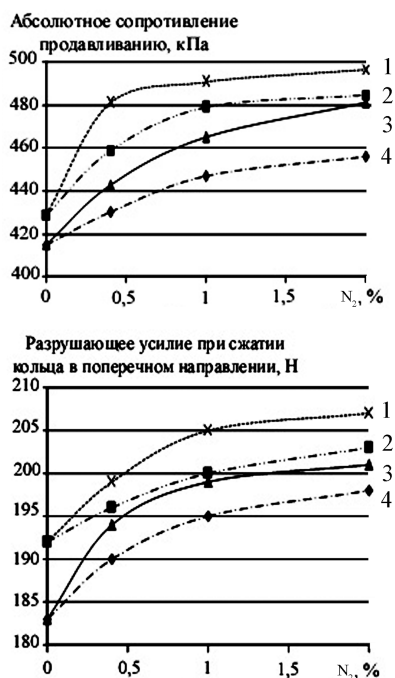


Рис.3. Влияние содержания азота в катионном клее на основные физико-механические показатели отливок из макулатурной массы (расход клея 1 %): 1 — КТЕА-2; 2 — КТМА-2; 3 — КТЕА-1; 4 — КТМА-1.

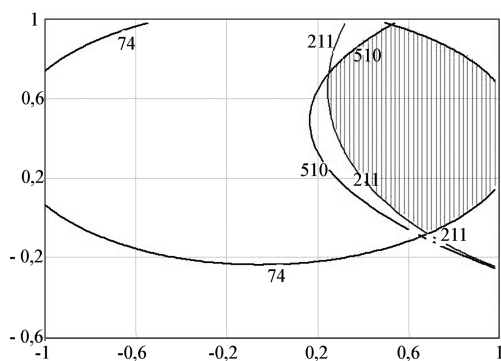


Рис.4. Диаграмма оптимальности.

В результате математической обработки получены уравнения регрессии, которые адекватно описывают экспериментальные данные в зависимости от основных переменных факторов процесса для образцов с использованием клея КТЕА-2:

$$Y_1 = 79,602 + 0,53454 x_1 - 10,127 x_2 - 0,10308 x_1 x_2 + 4,2429 x_{12} + 7,4372 x_{22};$$

$$Y_2 = 450,34 + 24,659 x_1 + 22,813 x_2 - 0,27313 x_1 x_2 + 1 x_{12} - 16,047 x_{22};$$

$$Y_3 = 192,48 + 8,0185 x_1 + 6,9881 x_2 + 0,12335 x_1 x_2 - 0,42857 x_{12} - 1,9782 x_{22}.$$

Была также выполнена многокритериальная оптимизация. Для ее проведения использовали метод Гаусса–Зейделя. Число исходных переменных – 6; начальный шаг – 0,1; точность – 0,0001.

Ограничение: $-1 < x_1 < 1$; $-1 < x_2 < 1$. Начальная точка: $x_1 = 0$; $x_2 = 0$.

На основе полученных данных построена диаграмма оптимальности (рис.4), на которой представлена область оптимальных значений (обозначенная штриховкой). В этой области лежит рассчитанное программой значение оптимума $Y_{\text{опт}} = 0,79059$, а также рассчитанные значе-

ния функции каждого из исходных параметров, которые являются наилучшими в точке оптимума. В результате получена точка оптимума: $x_1 = 1,49$; $x_2 = 2$. Значения оптимума $Y_{\text{опт}} = 0,79059$. Число вычислений значений функции – 108. Значения функций в точке оптимума: $Y_1 = 73,315$; $Y_2 = 527,81$; $Y_3 = 216,47$.

Выводы

На основе кукурузного и картофельного крахмалов получены модифицированные клеи КТМА-1 и КТМА-2, КТЕА-1 и КТЕА-2 с содержанием азота 0,4, 1 и 2 %. Применение этих клеев дает возможность значительно снизить мутность подсеточных вод. С помощью полученных клеев можно достичь показателей механической прочности картона для плоских слоев гофрокартона выше, чем при использовании клея черезан. Использование крахмальных катионных клеев позволяет увеличить скорость обезвоживания массы на сетке бумагоделательной машины.

Получены уравнения регрессии для каждого из исходных параметров, которые адекватно описывают процесс.

Список литературы

1. Чаусер М.Г., Самсонова Т.В., Лапин В.В. Использование катионного поликомплекса крахмала в производстве бумаги // Бумаж. пром-сть. – 1990. – № 3. – С. 12–13.
2. Уистлер Р.Л., Пашаль Э.Ф. Химия и технология крахмала. – М.: Пищ. пром-сть, 1985. – 360 с.
3. Горбачев Е.А., Васильев В.С. Исследования новых флокулянтов для водоподготовки // Изв. вузов. Строительство. – 1997. – № 8. – С. 87–89.
4. Бондарь А.Г., Статюха Г.А., Потяженко И.А. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии. Алгоритмы и примеры. – Киев: Выща шк., 1980. – 264 с.

Поступила в редакцию 20.05.09

The Cationic Starches Influence on Fiber in Cardboard Products Manufacture

Antonenko L.P., Bilan A.D., Skladannyj D.M.

National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev

The method of starch glue on the basis of corn and potato starch modification is developed. The obtained cationic starch glues of КТЕА-1, КТМА-1 and КТЕА-2, КТМА-2 types for cardboard samples preparation for flat layers of corrugated cardboard are applied. It is displayed that obtained glues application allows to increase the physical and mechanical indexes of cardboard and to decrease west waters turbidity. Also obtained glues application allows to increase the pulp on the wire dehumidification process velocity.

Key words: recycling paper, cardboard, glues modification.

Received May 20, 2009