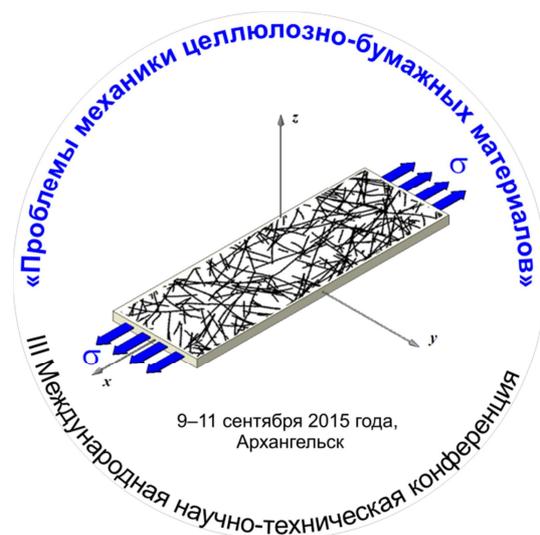




Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

# ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ



## МАТЕРИАЛЫ III МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПОСВЯЩЕННОЙ ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА В.И. КОМАРОВА

9–11 сентября 2015 г.

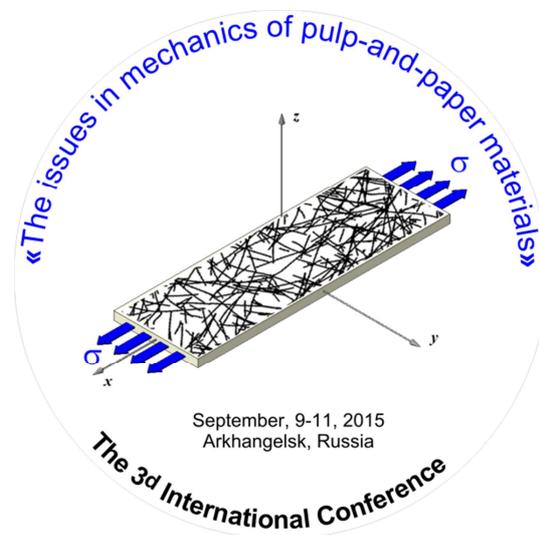
Архангельск  
2015





Ministry of Education and Science of the Russian Federation  
Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

# THE ISSUES IN MECHANICS OF PULP-AND-PAPER MATERIALS



## PROCEEDINGS 3<sup>d</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE IN MEMORY OF PROFESSOR VALERY KOMAROV

September 09–11, 2015

Arkhangelsk  
Russia

УДК 676.017  
ББК 35.77  
П 78

Составитель – **Я.В. Казаков**

*Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда  
фундаментальных исследований (проект № 15-08-20622)*

**Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов:** материалы III Междунар. науч.-техн. конф. (Архангельск, 9–11 сентября 2015 г.) / Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: ИД САФУ, 2015. – 373 с.

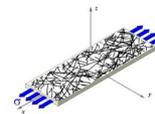
П 78

ISBN 978-5-261-01081-4

Представлены материалы докладов по фундаментальным и прикладным исследованиям в области механики целлюлозно-бумажных материалов по следующим направлениям: физические основы и методы оценки механического поведения целлюлозно-бумажных материалов; новые технологические решения для повышения уровня механических свойств технической целлюлозы, бумаги и картона; перспективы развития ресурсосберегающих способов получения бумаги и картона из рециркулируемого сырья; нанотехнологии в получении новых видов целлюлозы и бумагоподобных материалов.

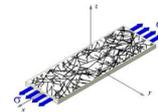
УДК 676.017  
ББК 35.77

© Северный (Арктический)  
федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова, 2015



### Организационный комитет

Аким Э.Л. <i>председатель</i>	член Консультативного Комитета ФАО ООН по устойчивости лесного сектора, д-р техн. наук, профессор, СПбГТУРП, Россия
Филиппов Б.Ю. <i>сопредседатель</i>	проректор по научной работе, д-р биол. наук, доцент, САФУ, Россия
Казаков Я. В. <i>сопредседатель</i>	зав. кафедрой технологии ЦБП, канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Дьякова Е.В. <i>секретарь</i>	канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Белоглазов В.И.	Глава администрации МО г. Новодвинск, канд. техн. наук, профессор, САФУ, Россия
Гурьев А.В.	начальник научно-исследовательского управления, канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Дубовый В.К.	д-р техн. наук, профессор, СПбГТУРП, Россия
Дулькин Д.А.	ген. директор УК «Объединенные бумажные фабрики», д-р техн. наук, Россия
Зылев Д.И.	генеральный директор ОАО «Архангельский ЦБК»
Канарский А.В.	д-р техн. наук, профессор, КНИТУ, Россия
Комарова Г.В.	канд. хим. наук, доцент, САФУ, Россия
Севастьянова Ю.В.	директор ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера», канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Ситнева Е.Н.	начальник управления протокола и организационной работы, САФУ, Россия
Смолин А.С.	д-р техн. наук, профессор, СПбГТУРП, Россия
Сысоева Н.В.	канд. техн. наук, доцент, САФУ, Россия
Цибульски У.О.	директор по экспорту компании «Vim Finland OY», канд. техн. наук, Финляндия



## ПРОГРАММА МЕРОПРИЯТИЙ КОНФЕРЕНЦИИ

### Вторник, 8 сентября

Заезд участников. Размещение в гостиницах

### Среда, 9 сентября

- 9:00–9:45      Регистрация участников  
9:45–10:15    Открытие конференции (*аудитория имени проф. О.М. Соколова*)  
10:15–13:30   Пленарное заседание (*аудитория имени проф. О.М. Соколова*)  
13:30–14:15   Обед  
14:15–17:30   Сессия «Физические основы и методы оценки механического поведения целлюлозно-бумажных материалов» (*аудитория имени проф. О.М. Соколова*)  
18:00          Прием в честь участников конференции

### Четверг, 10 сентября

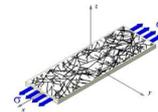
- 9:00–16:00    Школа молодых ученых (*Ломоносовская аудитория*)  
9:00–16:00    Стендовая сессия (*Ломоносовская аудитория*)  
9:00–13:00    Сессия «Перспективы развития ресурсосберегающих способов получения бумаги и картона из рециркулируемого сырья» (*аудитория имени проф. О.М. Соколова*)  
Сессия «Новые технологические решения для повышения уровня механических свойств технической целлюлозы, бумаги и картона» (*зал заседаний Ученого совета*)  
13:00–14:00   Обед  
14:00–16:00   Сессия «Нанотехнологии в получении новых видов целлюлозы и бумагоподобных материалов» (*аудитория имени проф. О.М. Соколова*)  
16:00–16:30   Подведение итогов. Закрытие конференции

### Пятница, 11 сентября

- 8:00–20:00    Выездная сессия и культурная программа. Авиатур на Соловецкие острова

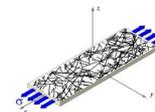
### Суббота, 12 сентября

- 9:00–18:00    Отъезд участников

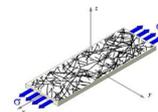


## СОДЕРЖАНИЕ

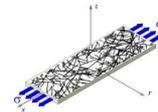
<i>Я.В. Казаков.</i> Неоднородность деформирования бумаги	17
<i>А.С. Смолин, Р.О. Шабиев, Е.П. Иванова, В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева.</i> Исследование водородных связей в бумаге	25
<i>P. Huber, P. Borel, S. Ossard, D. Soysouvanh, T. Delagoutte, D. Rech.</i> A new automated method for macro-contaminant analysis	31
<i>R. Berger, N. Andersson, C. Wilke, S-A. Damlin.</i> New control concept for optimizing chemical pulping fiberlines and bleach plants	37
<i>А.М. Идиатуллин, Е.А. Глезман, А.М. Гурьянов, В.А. Житнюк, И.П. Рябов.</i> О механизме разрушения гофроящиков и компрессионной прочности гофрокартона. Часть 1	46
<i>А.М. Идиатуллин, Е.А. Глезман, А.М. Гурьянов, В.А. Житнюк, И.П. Рябов.</i> О механизме разрушения гофроящиков и компрессионной прочности гофрокартона. Часть 2	53
<i>С.Ю. Кожевников, И.Н. Ковернинский.</i> Развитие производства химических продуктов для бумажно-картонных материалов	58
<i>А.Ю. Иванов, А.В. Лянз</i> Проект реализации адаптивного производства фильтровальных материалов (ФМ) для СИЗОД	64
<i>Д.А. Фокин.</i> Контроль качества поверхности бумажной продукции методами оптической сканирующей профилометрии	65
<i>Е.В. Дьякова, А.В. Гурьев, С.Ю. Замыслов, В.В. Тюрикова.</i> Трещиностойкость гофрокартонных материалов – теоретические аспекты и опыт практической оценки	66
<i>Д.Г. Чухчин, Я.В. Казаков, А.В. Ладесов.</i> Влияние механического напряжения в бумаге на ее ИК-спектр	72
<i>Е. Безносова, Е.Ю. Марончук, У. Кастен.</i> Исследование поверхностных свойств бумаги и картона с целью улучшения печатных свойств и оптимизации процесса склейки	76
<i>Ö. Sundvall, T. Storsjö, O. Lindeberg, J. Cowan, Ю. Юха.</i> Системы оценки качества целлюлозы (параметры волокна, прочность волокна, управление размолотом) – он-лайн и лабораторный контроль – PulpEye и Pulmac	82



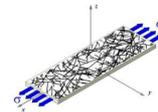
<i>Е.В. Куркова, Г.Е. Иванов, О.С. Мартыанова.</i> Бумага с синтетическими волокнами	88
<i>О.С. Михайлова, А.В. Канарский, Е.В. Крякунова, Я.В. Казаков, Д.А. Дулькин.</i> Влияние крахмала картофельного на деформационные свойства бумаги и картона	94
<i>А.И. Назмиева, Л.Р. Мусина, М.Ф. Галиханов.</i> Влияние поверхностной обработки крахмальными покрытиями и униполярным коронным разрядом на свойства мешочной бумаги	96
<i>H. Saikkonen, A. Ivanov, J. Heuwer, R. Gooding.</i> The use of advanced technology to prepare fibers for papermaking	101
<i>P. Wällberg, H. Wassenius, M. Rasmusson, U. Zibulski.</i> MSH – a new process promotor for improved quality of mechanical pulp	107
<i>А.В. Кононов, О.Е. Романов.</i> Революционная система смешивания химикатов «TrumpJet» для КДМ/БДМ	111
<i>Р.О. Шабиев.</i> Влияние электрокинетических параметров бумажной массы на некоторые процессы производства бумаги	117
<i>Ю.А. Князева, Л.Г. Махотина.</i> Исследование возможности повышения прочности мелованных видов бумаги	122
<i>А.И. Ларионова, Ю.Д. Алашкевич.</i> Реологические особенности течения волокнистых суспензий в рабочих органах размалывающих машин	128
<i>А.В. Кокшаров.</i> Влияние обработки щепы излучением СВЧ на физико-механические показатели нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы	132
<i>Ю.А. Гисматулина, Ю.В. Севастьянова, М.Н. Денисова, И.Н. Павлов, В.В. Будаева, Г.В. Сакович.</i> Целлюлоза из российского мискантуса для бумажной промышленности	135
<i>Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная.</i> Применение модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров для повышения прочности бумаги	141
<i>И.А. Воронин, Ю.Д. Алашкевич, А.И. Ларионова, Н.С. Решетова.</i> Определение механизма размола волокнистых полуфабрикатов на установке с использованием инерционных тел	146
<i>А.В. Поташев, А.В. Гурьев, Е.В. Дьякова.</i> Физико-механические свойства структуры формованных изделий из целлюлозных волокон	152



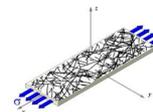
<i>Е.В. Дьякова, Д.А. Дулькин, Д.Н. Жирнов.</i> Совершенствование технологии подготовки макулатуры на основе оценки ключевых показателей эффективности	159
<i>В.А. Житнюк, Е.В. Белкина, Е.А. Глезман, Е.С. Ширинкина, Я.И. Вайсман.</i> Ресурсосберегающая технология использования скопа при производстве картонно-бумажной продукции в условиях группы предприятий «ПЦБК»	165
<i>Н.А. Морозов, А.Г. Кузнецов, Л.Г. Махотина.</i> Использование морфологических характеристик вторичного волокна для оценки качества работы размалывающего оборудования	172
<i>И.М. Жирнова, Ю.В. Севастьянова, Д.А. Дулькин.</i> Электрокинетические свойства вторичных полуфабрикатов	177
<i>В.И. Шуркина, Р.А. Марченко, Ю.Д. Алашкевич.</i> Анализ отдельных показателей при ножевом и безножевом способах размола волокнистых полуфабрикатов	181
<i>Ю.В. Севастьянова, Н.Н. Фетюкова.</i> Исследование влияния качества технологической щепы на свойства хвойной сульфатной целлюлозы	187
<i>М.А. Холмова, К.Ю. Терентьев, Я.В. Казаков, Е.В. Новожилов.</i> Особенности развития деформационных свойств лиственной беленой целлюлозы при использовании ферментативной обработки перед размолом	191
<i>А.А. Сейтмагзимов, Г.М. Сейтмагзимова, Ю.В. Севастьянова.</i> Влияние паровзрывной обработки соломы пшеницы на ее прочностные характеристики	196
<i>Н.А. Онохина, Н.В. Сысоева.</i> Комплексообразование соединений алюминия	201
<i>Н.А. Вальчук, Н.В. Сысоева, О.С. Бровко, Т.А. Бойцова, И.А. Паламарчук, В.К. Дубовый.</i> Влияние способов нанесения полиэлектролитных комплексов на свойства мембранного фильтра	206
<i>В.Н. Иванова, Т.Н. Мамчур, Д.Ю. Уварова, Л.Г. Махотина.</i> Исследование возможности получения наноцеллюлозы из волокнистых полуфабрикатов высокого выхода	212
<i>А.В. Дю.</i> Анизотропия прочности минерально-волокнистых материалов	218



<i>Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная.</i> Повышение эффективности применения карбамидоформальдегидных олигомеров в производстве технических видов бумаги из вторичного волокнистого сырья	224
<i>Е.Ю. Ларина, Я.В. Казаков.</i> Расчет напряжений и деформации при изгибе в структуре гофрокартона	230
<i>И.А. Хадыко, Е.В. Новожилов, Я.В. Казаков.</i> Оценка начальных стадий ферментативной деструкции биоразлагаемых упаковочных материалов на основе характеристик прочности	235
<i>В.С. Гуцин.</i> Проблемы методик измерения показателя ЕСТ	241
<i>Н.В. Черная, Н.В. Жолнерович, Т.О. Щербакова, С.А. Гордейко, И.В. Николайчик.</i> Проклейка, наполнение и упрочнение бумаги и картона по ресурсосберегающей технологии	248
<i>В.А. Кожухов, Р.А. Марченко, Ю.Д. Алашкевич.</i> Теоретические особенности построения рисунка гарнитуры в ножевой размольной установке с эффектом ударного воздействия на волокно	253
<i>О.П. Ковалёва, В.Г. Ермолинский.</i> О набухании волокон целлюлозы	258
<i>Е.О. Окулова, А.В. Гурьев.</i> Влияние породного состава лиственных волокон на физико-механические свойства целлюлозных полуфабрикатов	263
<i>Ю.А. Гисматулина, Ю.В. Севастьянова, В.В. Будаева, В.Н. Золотухин.</i> Целлюлоза из соломы масличного льна для особых сортов картона	267
<i>Т.Н. Манахова, Я.В. Казаков, А.В. Малков, О.Я. Казакова.</i> Определение коэффициента Пуассона анизотропных целлюлозно-бумажных материалов	273
<i>О.С. Беляев, Я.В. Казаков.</i> Прогнозирование прочности крафт-лайнера по результатам неразрушающего контроля	279
<i>М.А. Карбышев, Ю.Д. Алашкевич.</i> Размол волокнистых полуфабрикатов в ножевой машине с использованием комбинированной ножевой гарнитуры	284
<i>И.В. Лебедев, Я.В. Казаков.</i> Математическая модель структуры бумажного листа	288
<i>Т.А. Королёва, М.А. Иконникова, О.Е. Романов.</i> Влияние ферментной обработки лиственной сульфатной целлюлозы в процессе массоподготовки на качественные характеристики бумаги	294

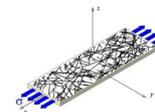


<i>Я.В. Казаков, А.Н. Романова, Д.Г. Чухчин.</i> Влияние анизотропии ориентации волокна на деформационные свойства бумаги	298
<i>Т.Н. Манахова, Я.В. Казаков, О.Я. Казакова, В.И. Белоглазов.</i> Расчет эллипсов анизотропии упругих свойств бумаги и картона с применением классической теории упругости	304
<i>Е.В. Дьякова, В.В. Тюрикова, А.В. Гурьев.</i> Влияние перспективных титансодержащих наполнителей на физико-механические характеристики бумаги	310
<i>Э.Л. Алимиев.</i> Опыт использования оптических методов измерения ориентации волокна для контроля качества крафт-лайнера	316
<i>Т.А. Королёва, Л.А. Миловидова, Г.В. Комарова.</i> Использование надуксусной кислоты при отбелке лиственной сульфатной целлюлозы	321
<i>С.Г. Суханов, Я.В. Казаков, М.Н. Аликберова, И.В. Куприяник.</i> Биомеханические особенности опорных структур тканей человека	326
<i>М.А. Молодцова, Ю.В. Севастьянова.</i> Влияние процесса отбелки с применением СВЧ излучения на физико-механические свойства лиственной и хвойной целлюлозы	330
<i>М.А. Молодцова, Ю.В. Севастьянова.</i> Исследование структурно-размерных характеристик лиственной сульфатной целлюлозы, отбеленной под воздействием микроволнового излучения	335
<i>Е.В. Новожилов, К.Ю. Терентьев, Я.В. Казаков, М.А. Холмова.</i> О влиянии обработки препаратами целлюлаз на размол и прочностные показатели сульфатной целлюлозы	339
<i>А.А. Перепелкина, М.Ф. Галиханов, Д.А. Перепелкина.</i> Влияние электрического воздействия на сорбционные свойства фильтровальных целлюлозно-бумажных материалов	345
<i>Д.Н. Пошина, К.Ю. Терентьев, Е.В. Новожилов.</i> Влияние ферментативной обработки на размол и свойства бисульфитной хвойной целлюлозы	349
<i>Хубер П., Борель П., Оссар С., Соисован Д., Делагут Т., Рек Д.</i> Новая методика автоматизированного анализа содержания макропримесей	354

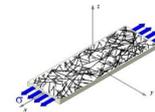


## CONTENTS

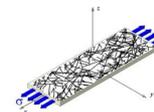
<i>Y. Kazakov.</i> Nonuniformity of paper deformation	17
<i>A.S. Smolin, R.O. Shabiev, E.P. Ivanova, V.I. Ivanov-Omsky.</i> Investigation of hydrogen bonds in the paper	25
<i>P. Huber, P. Borel, S. Ossard, D. Soysouvanh, T. Delagoutte, D. Rech.</i> A new automated method for macro-contaminant analysis	31
<i>R. Berger, N. Andersson, C. Wilke, S-A. Damlin.</i> New control concept for optimizing chemical pulping fiberlines and bleach plants	37
<i>A.M. Idiatullin, E.A. Glezman, A.M. Guryanov, V.A. Zhitnyuk, I.P. Ryabov.</i> On the mechanism of destruction of corrugated containers and compression strength of corrugated cardboard. Part 1	46
<i>A.M. Idiatullin, E.A. Glezman, A.M. Guryanov, V.A. Zhitnyuk, I.P. Ryabov.</i> On the mechanism of destruction of corrugated containers and compression strength of corrugated cardboard. Part 2	53
<i>S.Yu. Kozhevnikov, I.N. Koverninsky.</i> Development of the production of chemical products for paper and cardboard materials	58
<i>A. Ivanov, A. Lyang.</i> Project of implementation adaptive production of filtering materials (FM) for PPE for respiratory protection	64
<i>D.A. Fokin.</i> Quality control for paper production by scanning optical profilers	65
<i>E. Dyakova, A. Guriev, S. Zamyslov, V. Tyurikova.</i> Fracture toughness of corrugated materials – theoretical aspects and practical experience evaluation	66
<i>D. Chukhchin, Y. Kazakov, A. Ladesov.</i> Effect of mechanical stress in the paper on its IR spectrum	72
<i>E. Beznosova, E.Yu. Maronchuk, U. Kasten.</i> Predicting the behaviour of paper and board surfaces during gluing, printing and coating processes	76
<i>Ö. Sundvall, T. Storsjö, O. Lindeberg, J. Cowan, Yu. Uha.</i> System of pulp quality assessment (fiber parameters, fiber strength, refining control) – on-line and laboratory control – PulpEye and Pulmac	82



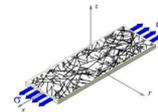
<i>E.V. Kurkova, G.E. Ivanov, O.S. Martyanova.</i> Paper with synthetic fiber	88
<i>O. Mikhailova, A. Kanarsky, E. Kryakunova, Y. Kazakov, D. Dulkin.</i> Influence potato starch on the deformation properties of paper and paper-board	94
<i>A.I. Nazmieva, L.R. Musina, M.F. Galikhanov.</i> The influence of surface treatment by starch and unipolar corona discharge on the properties of sack paper	96
<i>H. Saikkonen, A. Ivanov, J. Heymer, R. Gooding.</i> The use of advanced technology to prepare fibers for papermaking	101
<i>P. Wållberg, H. Wassenius, M. Rasmusson, U. Zibulski.</i> MSH – a new process promotor for improved quality of mechanical pulp	107
<i>A. Kononov, O. Romanov.</i> A revolutionary mixing chemicals system «TrumpJet» for CM/PM	111
<i>R.O. Shabiev.</i> Influence of electrokinetic parameters on some processes of papermaking	117
<i>Y.A. Knyazeva, L.G. Makhotina.</i> Research into the possibility of increasing the strength of the coated paper	122
<i>A.I. Larionova, Yu.D. Alashkevich.</i> Rheological course fiber suspension in the working bodies grinding machine	128
<i>A. Koksharov.</i> Influence of chip processing for microwave radiation on physical and mechanical properties neutral sulfite pulp	132
<i>Yu.A. Gismatulina, Yu.V. Sevastyanova, M.N. Denisova, I.N. Pavlov, V.V. Budaeva, G.V. Sakovich.</i> Pulp from Russian <i>Miscanthus</i> for paper industry	135
<i>N.V. Zholnerovich, I.V. Nikolaichik, N.V. Chernaya.</i> Application modified urea formaldehyde oligomers for increasing the strength of paper	141
<i>I.A. Voronin, Y.D. Alashkevich, A.I. Larionova, N.S. Reshetova.</i> Certain mechanisms pulps grinding for installation with inertial body	146
<i>A.V. Potashev, A.V. Guriev., E.V. Dyakova.</i> Physico-mechanical properties of molded products from cellulose fibers	152
<i>E.V. Dyakova, D.A. Dulkin, D.N. Zhirnov.</i> Development of the waste paper technology based on the evaluation of the key performance indicators	159



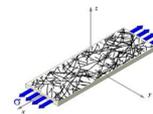
<i>V.A. Zhitnyuk, E.V. Belkina, E.A. Glezman, E.S. Shirinkina, Ya.I. Vaisman.</i> Resource saving technology of pulp and paper sludge usage in cardboard and paper production in group of companies “PCBK”	165
<i>N.A. Morozov, A.G. Kuznetsov, L.G. Makhotina.</i> Use of morphological properties for evaluation of quality of refiner functioning	172
<i>I.M. Zhirnova, Y.V. Sevastyanova, D. Dulkin.</i> Electrokinetical properties of waste paper	177
<i>V.I. Shurkina, R.A. Marchenko, Yu.D. Alashkevich.</i> Analysis of selected parameters in knife and without knife method of pulps beating	181
<i>Yu.V. Sevastyanova, N.N. Fetyukova.</i> Study of the influence of the quality of wood chips on the properties of softwood kraft pulp	187
<i>M. Holmova, K. Terentiev, Y. Kazakov, E. Novozhilov.</i> Features of the development of the deformation properties of hardwood bleached pulp using enzymatic treatment before grinding	191
<i>A.A. Seitmagzimov, G.M. Seitmagzimova, Yu.V. Sevastyanova.</i> Influence of steam explosive treatment of wheat straw at its strength characteristics	196
<i>N.A. Onohina, N.V. Sysoeva.</i> Complexation of aluminum compounds	201
<i>N.A. Valchuk, N.V. Sysoeva, O.S. Brovko, T.A. Boitsova, I.A. Palamarchuk, V.K. Duboby.</i> Influence method of coating polyelectrolyte complex on the properties of the membrane filter	206
<i>V.N. Ivanova, T.N. Mamchur, D.U. Uvarova, L.G. Makhotina.</i> Investigation of possibility of obtaining nanocellulose from high yield pulps	212
<i>A.V. Dyu.</i> Strength anisotropy of mineral fiber materials	218
<i>N.V. Zholnerovich, I.V. Nikolaichik, N.V. Chernaya.</i> Improving the application of urea formaldehyde oligomers in the production of technical paper from recycled cellulose materials	224
<i>E.Yu. Larina, Y.V. Kazakov.</i> Calculations of bending stress and deformation in structure of corrugated board	230
<i>I. Khadyko, E. Novozhilov, Y. Kazakov.</i> Assessment of the initial stage of enzymatic degradation of biodegradable packaging materials based on the strength characteristics	235
<i>V.S. Guschin.</i> The issues of measuring techniques the edge crush test	241



<i>N.V. Chornaya, N.V. Zholnerovich, T.O. Scherbakova, S.A. Gordejko, I.V. Nikolaichik.</i> Sizing, filling and hardening paper and cardboard in resourcesaving technology	248
<i>V.A. Kozhukhov, R.A. Marchenko, Yu.D. Alashkevich.</i> Theoretical features of creation of drawing of the font in knife refining installation with effect of shock impact on fibre	253
<i>O.P. Kovaleva, V.G. Ermolinsky.</i> Swelling of cellulose fibers	258
<i>E. Okulova, A. Guriev.</i> Effect of composition fibers of hardwood on physico-mechanical properties of cellulose semi-finished products	263
<i>Yu.A. Gismatulina, Yu.V. Sevastyanova, V.V. Budaeva, V.N. Zolotukhin.</i> Pulp from linseed flax straw for special grades of paperboards	267
<i>T.N. Manahova, Y.V. Kazakov, A.V. Malkov, O.Y. Kazakova.</i> Determination of Poisson ratio of anisotropic pulp and paper materials	273
<i>O.S. Belyaev, Y.V. Kazakov.</i> Prognosis kraft liner strength properties on results of nondestructive testing	279
<i>M.A. Karbyshev, Yu.D. Alashkevich.</i> Grinding pulps in a stabbing machines using blade combined sets	284
<i>I.V. Lebedev, Y.V. Kazakov.</i> The mathematical model of paper sheet structure	288
<i>T. Koroleva, M. Ikonnikova, O. Romanov.</i> Effect of enzymatic treatment of hardwood kraft pulp in the stock preparation processes on qualitative characteristics of the paper	294
<i>Y. Kazakov, A. Romanova, D. Chukhchin.</i> Effect of fiber orientation anisotropy on the paper deformation properties	298
<i>T.N. Manahova, Y.V. Kazakov, O.Y. Kazakova, V.I. Beloglazov.</i> Calculation of elastic anisotropy ellipses of paper and cardboard using the classical theory of elasticity	304
<i>E.V. Dyakova, V.V. Tyurikova, A.V. Guriev.</i> Effects of perspective titanium-containing fillers on the physical and mechanical characteristics of paper	310
<i>E.L. Alimpiev.</i> Experience in the use of optical methods for measuring fiber orientation for quality control of kraft liner	316
<i>T. Koroleva, L. Milovidova, G. Komarova.</i> The bleaching of hardwood kraft pulp using peracetic acid	321



<i>S.G. Sukhanov, Y.V. Kazakov, M.N. Alikberova, I.V. Kuprijanik.</i> Bio-mechanical properties of human soft skeleton structures	326
<i>M.A. Molodtcova, Y.V. Sevastyanova.</i> Influence bleaching process of hardwood and softwood pulp application of microwave radiation on their physical-mechanical properties	330
<i>M.A. Molodtcova, Y.V. Sevastyanova.</i> Study of structural-dimensional characteristics of bleached hardwood kraft pulp under microwave irradiation	335
<i>E. Novozhilov, K. Terentyev, Y. Kazakov, M. Holmova.</i> The effect of cellulase pretreatment on the kraft pulp refining and strength properties	339
<i>A.A. Perepelkina, M.F. Galikhanov, D.A. Perepelkina.</i> Influence of electric impact on sorption properties of the filter pulp and paper materials	345
<i>D.N. Poshina, K.Y. Terentyev, E.V. Novozhilov.</i> Influence the enzyme treatment on the refining process and properties of bisulphite softwood pulp	349



## НЕОДНОРОДНОСТЬ ДЕФОРМИРОВАНИЯ БУМАГИ

**Я.В. Казаков**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*Представлена методика оценки локальных деформаций образца при одноосном растяжении с постоянной скоростью применительно для целлюлозно-бумажных материалов. Экспериментально установлено наличие в неоднородной структуре целлюлозного волокнистого материала неоднородности продольных, поперечных и сдвиговых локальных деформаций при растяжении образца и дана их количественная и статистическая оценка. Экспериментально подтверждено, что образец разрывается в области с максимальной неоднородностью локальных деформаций.*

## NONUNIFORMITY OF PAPER DEFORMATION

**Y. Kazakov**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*The technique of an estimation of local deformation of the sample under uniaxial tension at a constant rate applied to pulp and paper materials is presented. Experimentally established that in inhomogeneous structure of cellulose fiber material the presence of heterogeneity of the longitudinal and transverse tensile local deformations of the sample and their quantitative and statistical evaluation is given. Experimentally confirmed that the sample breaks in the region of the maximum heterogeneity of local deformations.*

Структура бумаги формируется из взаимосвязанных компонентов: волокон различных размеров, природы и степени разработки, наполнителей, проклеивающих и других вспомогательных веществ [1]. Всё это, включая склонность волокон к хлопьеобразованию, приводит к тому, что в реальном бумажном листе обязательно имеет место структурная неоднородность, то есть неравномерность распределения массы по площади листа. Визуально этот эффект оценивается по облачности просвета листа бумаги [1,2], а для количественной оценки применяют анализаторы формирования [3].

На рис. 1 представлены изображения офисной бумаги при количественной оценке неоднородности структуры, полученные на анализаторе формирования РТИ Formation Tester, которые подтверждают наличие неоднородностей различных размеров в структуре офисной бумаги.

Результаты измерений физико-механических характеристик бумаги неразрушающими методами для 10 листов представлены в табл. 1, из которой следует, что бумага обладает существенной неоднородностью структуры, как в пределах одного листа, так и у различных листов.

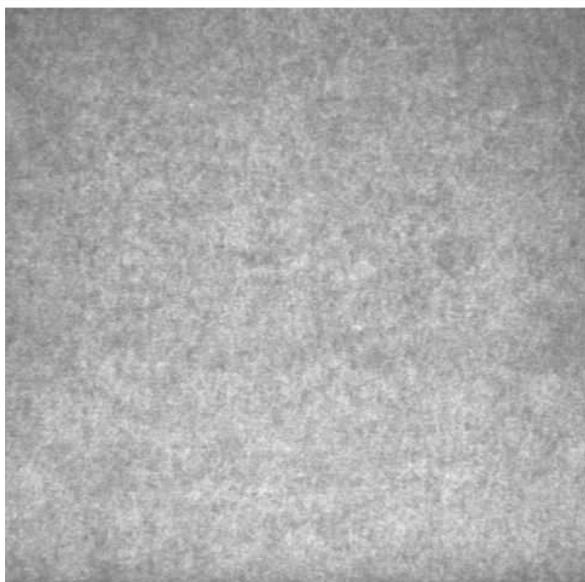
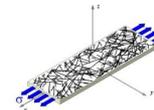


Рис. 1. Пример изображения просвета офисной бумаги, полученных в проходящем поляризованном свете на анализаторе формования RTI Formation Tester, образец 120×120 мм

Материал обладает анизотропией упругих свойств, по  $TSI$  она равна 2,6.

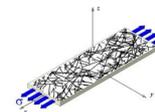
Таким образом, экспериментально подтверждена неоднородность структуры офисной бумаги, что должно привести к неоднородности ее деформирования при растяжении.

При описании механического поведения бумаги или картона под воздействием растягивающих нагрузок в настоящее время широко используются ряд теорий, но все они основываются на допущении однородного поля деформаций во всем образце бумаги [4].

Таблица 1. Физико-механические характеристики офисной бумаги

Характеристика		Величина	
Физические свойства			
Толщина, мкм		103±1,1	
Масса 1 м <sup>2</sup>		77,3±0,47	
Плотность, г/см <sup>3</sup>		0,753±0,007	
Характеристики неоднородности структуры			
Formation-Index		84±2,4	
Средний размер неоднородностей $L_x$		5,18±0,27	
Средний размер неоднородностей $L_y$		5,00±0,25	
Вклад в индекс формования неоднородностей, размером:			
1 мм	28,5±3,4	6 мм	4,3±2,2
2 мм	21,3±1,8	10 мм	6,0±3,8
3 мм	19,9±1,6	16 мм	4,3±3,6
Характеристики анизотропии			
$TSI_{MD}$	10,4±0,12	$TSI_{MD/CD}$	2,61±0,06
$TSI_{CD}$	4,0±0,07	$TSO_{angle}$	-0,36±2,87

Фактически имеют место существенные изменения в величинах местной деформации в листе бумаги под нагрузкой при приложении к образцу целлюлозно-бумажного материала внешней нагрузки. Связанные межволоконными связями области и свободные от связей сегменты волокон имеют различную жесткость, а флокулы и промоины в образце усили-



вают эффект неоднородности, что приводит к возникновению концентраций напряжений [5].

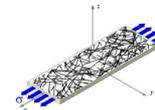
В материаловедении существуют методики анализа распределения локальных деформаций в образце, которые широко применяются для прогнозирования механического поведения металлов, полимеров и композитов с использованием метода конечных элементов (МКЭ) [6,7]. Использование МКЭ позволяет получить информацию о поле напряжений во всех точках образца и прогнозировать дальнейшее развитие деформаций.

Для исследования неоднородности деформирования образцов бумаги и картона была разработана методика количественной оценки локальных деформаций в образце при растяжении и расчета полей локальных напряжений, развивающихся в образце при растяжении с применением технологий, использующих метод конечных элементов (МКЭ) [5,8,9] для треугольных изопараметрических элементов [7].

Средний размер неоднородностей, вычисленный по методике TechPar, составляет 5,0-5,2 мм, табл.1. Наибольший вклад в общую неоднородность вносят неоднородности размером 1, 2 и 3 мм, при этом доля неоднородностей 1 мм максимальна. Поэтому сетка точек 4 мм достаточно полно охватывает неоднородности разных размеров каждым элементарным квадратом, нанесенный на образец. При деформировании каждого квадрата будут играть роль неоднородности размеров до 6 мм.

При практической реализации данной методики, образец с нанесенной с помощью струйного принтера сеткой точек, расположенных по углам квадратов с длиной стороны 4 мм, устанавливается в зажимы вертикальной разрывной машины ИТС-101. Напротив машины, на штативе устанавливается цифровой фотоаппарат, который делает снимки с разрешением 24 мегапикселей исходного образца и через каждую секунду в процессе растяжения образца с постоянной скоростью 10 мм/мин до разрушения [8].

Обработка полученных кадров выполняется с помощью специально разработанной программы [10]. По первому снимку определяются координаты узлов сетки до и после растяжения образца, и шаг сетки в пикселах. Одновременно в процессе испытания регистрируется кривая зависимости «напряжение-деформация» [11], по которой определяется модуль упругости и можно точно установить общую деформацию и среднее напряжение в образце в момент снимка. Пользуясь величиной разрешения снимка, рассчитываются смещения точек в миллиметрах  $u_x$  по оси  $x$  (вдоль продоль-



ной оси образца),  $u_y$  по оси  $y$  (перпендикулярно продольной оси образца) и рассчитываются продольные,  $\epsilon_x$  поперечные  $\epsilon_y$ , и сдвиговые  $\gamma_{xy}$  локальные деформации. Для каждого элементарного квадрата выполняется расчет для четырех треугольников и вычисляется среднее значение. Полученные величины локальных деформаций и служат исходными данными для расчетов напряжений в образцах. Алгоритмы расчета представлены в работе [12]. На рис. 2 представлен пример представления результатов расчета.

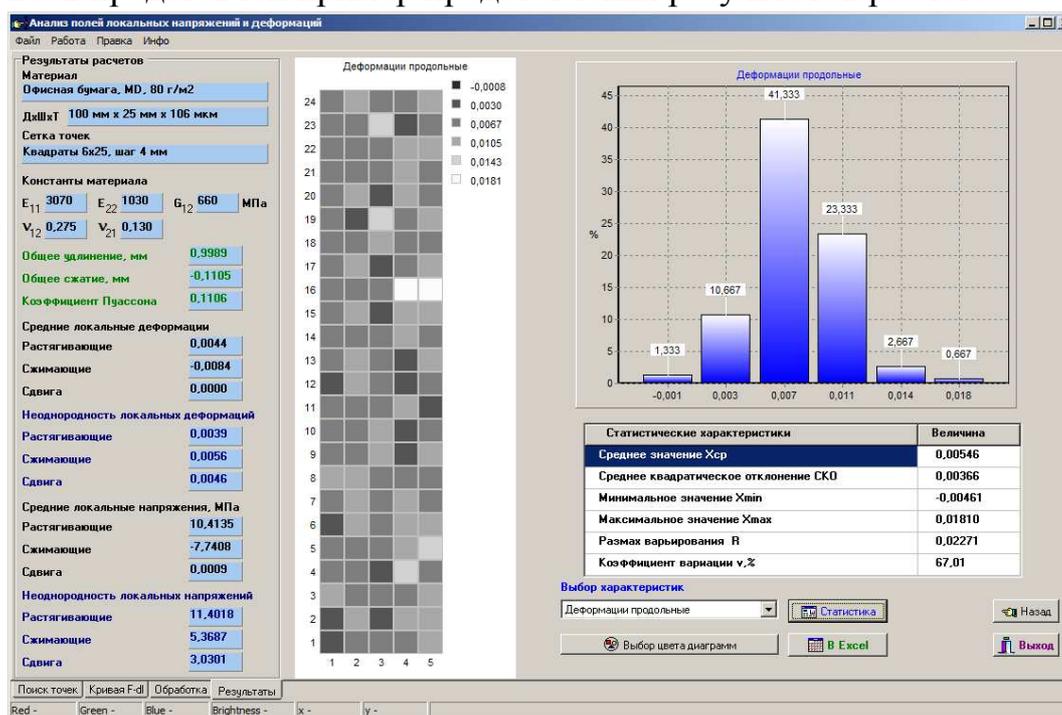


Рис. 2. Представление результатов расчета неоднородности деформаций бумаги по программе [10]

В эксперименте была использована офисная бумага 80 г/м<sup>2</sup> с поверхностной проклейкой на клеильном прессе, композиция бумаги по волокну – 80 % белёная листовенная сульфатная целлюлоза, 20 % белёная хвойная сульфатная целлюлоза. Зольность бумаги – 13 %, наполнитель – мел. На данном этапе исследований ограничились анализом поведения материала для образцов, вырезанных в поперечном машинному (CD) направлению.

В процессе растяжения зарегистрирована кривая зависимости «напряжение-деформация», рис. 3. Обработка фотоснимков, сделанных через каждую секунду в процессе растяжения, выполнена для исходного состояния образца размером 100×25 мм и в трёх точках кривой при растяжении этого же образца до 1, 2 и 3 мм. Точка номер 1 находится в области замедленной упругости, точка 2 – в области начала развития пластических деформаций в образце, точка 3 – в зоне предразрушения материала.

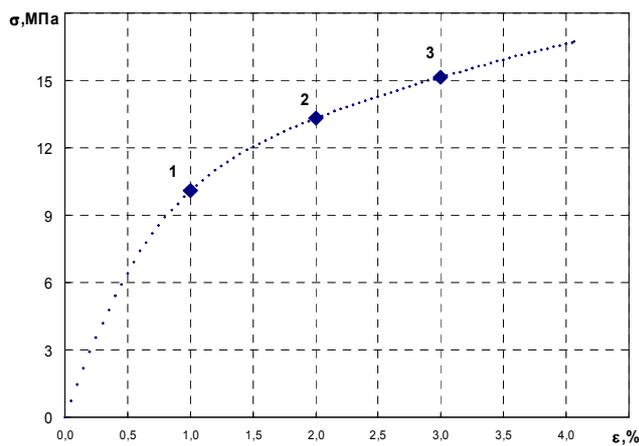
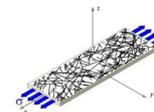


Рис. 3. Кривая зависимости «напряжение-деформация» для образцов офисной бумаги, направление CD; 1,2,3 – точки проведения обработки

Для количественной оценки обнаруженной неоднородности проведена статистическая обработка величин локальных деформаций. В табл. 2 приведены величины среднее значение  $\bar{X}$ ; среднеквадратическое отклонение  $\sigma_X$ ; минимальное  $X_{min}$  и максимальное  $X_{max}$  значение; размах варьирования  $R$ .

Результаты свидетельствуют о наличии неоднородного поля деформаций, как вдоль линии нагружения, так и поперек.

Поперечные деформаций  $\epsilon_y$  в образце бумаги являются деформациями сжатия, поэтому полученные значения являются отрицательными. Деформации в продольном направлении  $\epsilon_x$  больше по абсолютной величине, чем в поперечном  $\epsilon_y$ . Также отмечается неравномерное развитие деформаций в образце, и накопление более интенсивных локальных деформаций на отдельных участках при увеличении общей деформации.

Характеристикой неоднородности локальных деформаций является среднее квадратическое отклонение  $\sigma_X$ , величина которого, при увеличении общей деформации от 1 до 3 мм, изменяется незначительно.

Таблица 2. Статистическая характеристика величин локальных деформаций

Характеристика	Поперечные деформации $\epsilon_y$			Продольные деформации $\epsilon_x$		
	общая деформация образца					
	1 мм	2 мм	3 мм	1 мм	2 мм	3 мм
$\bar{X}$	-0,002	-0,009	-0,016	0,042	0,079	0,116
$\sigma_X$	0,021	0,024	0,023	0,025	0,024	0,026
$X_{Min}$	-0,038	-0,075	-0,075	0,001	0,038	0,075
$X_{Max}$	0,038	0,038	0,038	0,113	0,150	0,188
$R$	0,076	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113

То есть, при растяжении образца, развитие локальных деформаций происходит во всех участках при одновременном перераспределении их интенсивности. Гистограммы распределения локальных деформаций, приведенные на рис. 4, показывают форму распределений, близкую к симметричной и аналогичную нормальному распределению.

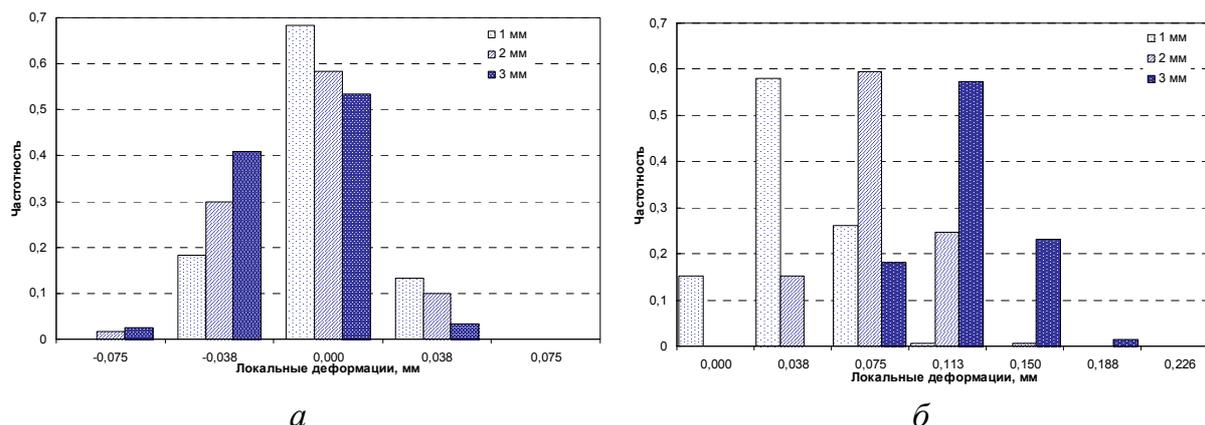
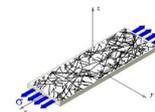


Рис. 4. Гистограммы распределения локальных деформаций при общей деформации образца 1 мм; 2 мм и 3 мм: *а* – поперечных  $\epsilon_y$ ; *б* – продольных  $\epsilon_x$

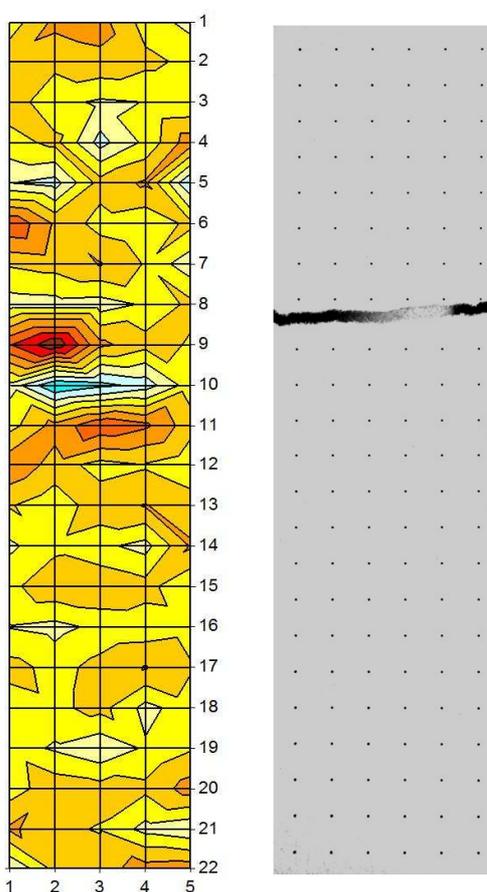
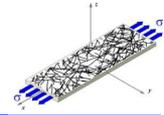


Рис. 5. Сопоставление распределения продольных локальных деформаций в образце при общем удлинении 1,2 мм с линией разрыва

Однако, недостаток градаций величин, приводящий к снижению числа классов, в данном случае затрудняет статистическую проверку на принадлежность выборки к нормальному распределению.

Положение столбцов гистограмм поперечных деформации практически не изменяется при растяжении образца, но происходит изменение высоты столбцов, подтверждающее развитие отрицательных деформаций сжатия. Сдвиг максимума гистограмм продольных деформаций более выражен при увеличении общей деформации, что подтверждает их большее развитие и большую абсолютную величину.

Экспериментально подтверждено, что наибольшая величина локальных деформаций наблюдается именно в том месте, где в последующем образец рвется, рис. 5.



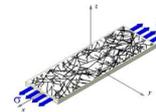
Для расчётов полей напряжений в образце по методу конечных элементов используются данные об упругих константах материала – модулях упругости  $E_{11}$  и  $E_{22}$ , модуле сдвига  $G_{12}$  и коэффициентах Пуассона  $\nu_{12}$  и  $\nu_{21}$ . Интегральный начальный модуль упругости материала определяется при математической обработке кривых напряжение-деформация по методике [11]. При выходе общей деформации за пределы зоны упругости для расчетов принимается текущий модуль упругости  $E_t$ . Коэффициент Пуассона  $\nu$  определяется в процессе обработки цифровых фотографий путем измерения расстояния в пикселях между продольными и поперечными краями образца и расчета продольного удлинения  $\varepsilon_1$ , поперечного сжатия  $\varepsilon_2$ , и коэффициента Пуассона  $\nu$ . При испытании образца, вырезанного в направлении MD, определяли коэффициент Пуассона  $\nu_{12}$ , а для образцов, вырезанных в направлении CD –  $\nu_{21}$ .

Модуль сдвига  $G_{12}$  может быть получен при испытании на растяжение образцов, вырезанных под углом  $45^\circ$  к машинному направлению, поскольку при разрушении данных образцов линия разрыва направлена под углом  $45^\circ$  к продольной оси образца, что свидетельствует о сдвиговом механизме разрушения. Модуль сдвига  $G_{12}$  определяется как отношение изменения напряжения сдвига  $\tau = \sigma_{45}/2$  к касательной деформации  $\gamma = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$  на начальном участке кривой деформирования. Величины  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – деформации вдоль и поперек оси образца измерены по цифровым снимкам непосредственно в процессе испытания образцов.

Таким образом, в результате проведенных исследований, разработаны метод измерения и программное обеспечение для количественной оценки распределения полей локальных деформаций и напряжений в процессе растяжения целлюлозно-бумажного материала, обладающего неоднородной структурой. Адаптирован и использован метод конечных элементов с использованием треугольного конечного линейного элемента.

На примере офисной бумаги доказано наличие неоднородного поля деформаций, как растягивающих вдоль линии нагружения, сжимающих поперек линии нагружения и сдвиговых, что обусловлено неоднородной структурой целлюлозного волокнистого материала.

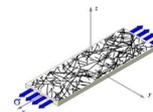
Статистическая характеристика полей локальных деформаций показала, что их неоднородность снижается при увеличении общей деформации образца за счет перераспределения напряжений в структуре. Экспериментально подтверждено, что образец разрывается в области с максимальной неоднородностью локальных деформаций.



*Работа выполнена на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России*

### Список литературы

1. Фляте Д.М. Свойства бумаги. Изд. 4-е, испр. и доп. С.Пб.: НПО «Мир и семья-95», ООО «Интерлайн», 1999. 384 с.
2. Смолин А.С., Аксельрод Г.З. Технология формования бумаги и картона. М.: Лесн. пром-сть, 1984. 121 с.
3. Казаков Я.В., Зеленова С.В., Комаров В.И. Влияние неоднородности структуры на характеристики жесткости картонов-лайнеров // Лесн. журн. 2007. №3. С.110-121. (Изв. высш. учеб. заведений)
4. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск: Изд-во Архан. гос. техн. ун-та, 2002. 440 с.
5. Казаков Я.В. Количественная оценка неоднородности деформирования образца бумаги при одноосном растяжении с постоянной скоростью / Лесн. журн. 2013. №2. С.180–185. (Изв. высш. учеб. заведений)
6. Галлагер Р. Метод конечных элементов. Основы. М.: Мир, 1984. 428 с.
7. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике. М.: Мир, 1975. 541 с.
8. Казаков Я.В. Суханов А.В., Комаров В.И. Анализ перераспределения локальных деформаций в структуре бумаги в процессе растяжение // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. Ноябрь. Пилотный научный выпуск. С.51–53.
9. Kazakov Ya. Komarov V., Suhanov A. Analysis of local deformations and stresses in structure of handmade sheets with different furnish under tensile loading / Progress in paper physics seminar // Proceedings. Helsinki University of Technology, TKK, Dipoli, Otaniemi, Espoo, Finland, 2–5 June 2008. P.201–205.
10. Свид. № 2014617014 Российская Федерация. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Программа для анализа полей локальных деформаций и напряжений в образцах бумаги при растяжении (Неоднородность деформирования) / Я.В.Казаков, О.Я.Казакова, А.В.Рудалев: заявитель и правообладатель ФГАОУ ВПО САФУ (RU). № 2014614773; заявл. 22.05.2014; опубл. 09.07.2014, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.
11. Комаров В.И., Казаков Я.В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки / Лесной вестник МГУЛ. 2000. №3 (12). С.52–62.
12. Казаков Я.В. Характеристики деформативности как основополагающий критерий в оценке качества целлюлозно-бумажных материалов: дисс. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / Казаков Яков Владимирович. Архангельск: 2015. 534 с.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В БУМАГЕ

А.С. Смолин<sup>1</sup>, Р.О. Шабиев<sup>1</sup>, Е.П. Иванова<sup>2</sup>, В.И. Иванов-Омский<sup>3</sup>,  
Т.К. Звонарева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский лесотехнический университет имени С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, РАН, Санкт-Петербург, Россия

*Представлена методика записи и обработки спектров целлюлозы, полученных на неразрушенных образцах бумаги. Показаны результаты разложения ИК-спектров на гауссовы контуры и данные по энергетике Н-связей и долевого соотношении водородных связей различных энергий. Установлено влияние процесса размола хлопковой целлюлозы и связующих добавок на характеристики Н-связей.*

## INVESTIGATION OF HYDROGEN BONDS IN THE PAPER

A.S. Smolin<sup>1</sup>, R.O. Shabiev<sup>1</sup>, E.P. Ivanova<sup>2</sup>, V.I. Ivanov-Omsky<sup>3</sup>

<sup>1</sup>St-Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Saint Petersburg, Russia

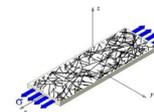
<sup>2</sup>St-Petersburg Forestry Engineering University, Saint Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Physico-Technical Institute named after A.F. Ioffe, RAS, Saint Petersburg, Russia

*The paper presents a methodology for recording and processing the spectra of cellulose obtained on undamaged paper samples. The results of the decomposition of IR spectra into Gaussian contours and data on energy of hydrogen bonds and share ratio of hydrogen bonds of different energies. The influence of the refining process of cotton cellulose and binder addition on the characteristics of H-bonds has been determined.*

Основные характеристики бумаги фундаментальным образом зависят от водородных связей. Ни один из существующих методов контроля водородных связей не дает столь прямой информации как ИК-спектроскопия, которая, несомненно, представляет собой наиболее адекватный метод исследования [1,2].

Исследования системы водородных связей (Н-связей) в бумаге открывает дополнительные сведения для оценки их качества и функциональных возможностей методами инфракрасной спектроскопии. ИК-спектроскопия позволяет оценивать энергию Н-связей и долевого соотношение Н-связей различных энергий, формируемых в процессе различных технологических обработок волокна и изготовления бумаги. Такая экспертиза способна получить дополнительную информацию о формировании Н-связей в зависимости от вида и состояния волокна и технологии



производства бумаги и картона. С целью демонстрации этого утверждения использовались спектры поглощения образцов бумаги в области частот поглощения гидроксильными группами, которые максимально чувствительны к состоянию Н-связей [3,4].

С целью исследования влияния технологических параметров производства бумаги на энергию и долевое соотношение Н-связей, изучались роль процесса размола и добавок связующих реагентов в соответствии с разработанной методикой.

Основным объектом исследования была выбрана хлопковая целлюлоза как наиболее чистый в химическом отношении препарат. Для изучения роли размола в формировании Н-связей хлопковая целлюлоза размалывалась в мельнице ЦРА до степени помола 24, 41, 60 и 75 °ШР. Из размолотых образцов хлопковой целлюлозы получены лабораторные отливки на аппарате «Рapid-кетен», массой  $30 \pm 1$  г/м<sup>2</sup>, толщиной 50-56 мкм. В соответствии с разработанной методикой по каждому образцу записаны ИК-спектры поглощения с последующим разложением на гауссовы контуры. В результате анализа определены длина и энергия Н-связей, а также долевое соотношение связей с различной энергией.

На рис. 1 показано, что с увеличением степени помола энергия сильной Н-связи незначительно плавно снижается. Разница в энергии Н-связи составляет от 24,20 кДж/моль для образца со степенью помола 24 °ШР до 23,74 кДж/моль для образца со степенью помола 75 °ШР. Снижение составляет примерно 1,9 %.

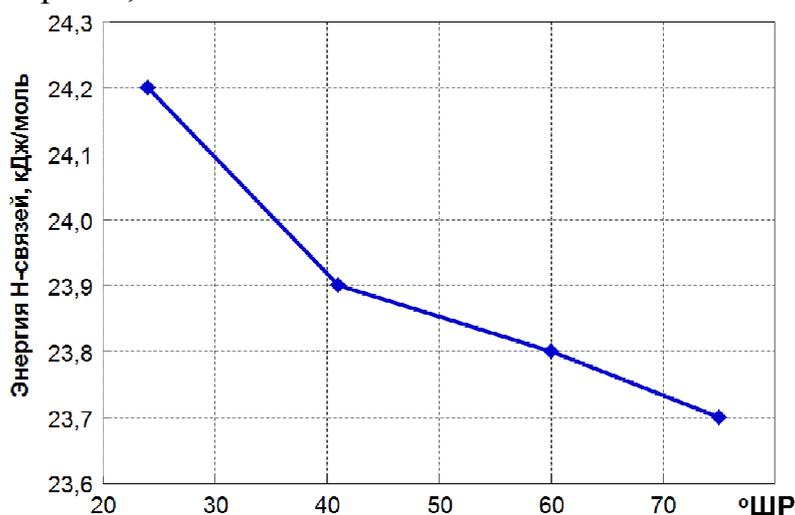
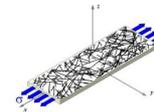


Рис.1. Влияние размола на энергию Н-связей

Полученные результаты свидетельствуют о следующем: основную часть Н-связей в бумажном листе представляют собой внутриволоконные



связи, в том числе внутримолекулярные, межмолекулярные, связи внутри микрофибрилл и фибрилл. В процессе размола затрагиваются только некоторые межфибрилярные связи в аморфной части целлюлозы [5]. При этом размол способствует ослаблению и разрыву незначительного количества Н-связей, которые впоследствии в сушильной части бумагоделательной машины реализуются как межволоконные водородные связи. Снижение энергетики сильных связей в процессе размола показывает, что энергия разрушенных межфибрилярных связей в образцах хлопковой целлюлозы была выше, чем энергия вновь образованных межволоконных связей в образцах бумаги. Кроме того, очевидно, что в межволоконном связеобразовании участвует незначительная часть гидроксильных групп от общего количества гидроксильных групп, охваченных водородной связью, а именно около 2 % (1,9 % по нашим данным). Это положение подтверждает полученные ранее методом дейтерирования данные о количестве гидроксильных групп, участвующих в межволоконном связеобразовании [6].

На рис. 2 показано изменение долевого соотношения Н-связей различных энергий в зависимости от степени помола. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о перераспределении связей в процессе размола в сторону сильных связей за счет изменения доли слабых и средних связей. Изменение показателей прочности в процессе размола хлопковой целлюлозы представлены на рис. 3.

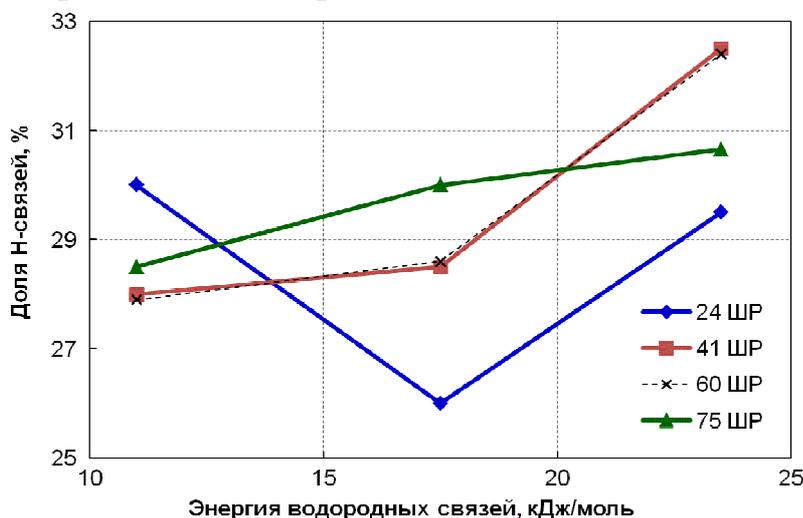
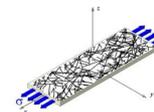


Рис.2. Доля Н-связей различных энергий для образцов из массы с разной степенью помола

Помимо процесса размола существенное влияние на межволоконное связеобразование оказывает добавка связующих реагентов. Исследовалось



влияние добавок нативного крахмала, катионного крахмала и поливиниламина.

К хлопковой целлюлозе, размолотой в мельнице ЦРА до 40 °ШР, добавлялись связующие реагенты, после чего готовились лабораторные образцы бумаги массой 30 г/м<sup>2</sup>, толщиной 50–53 мкм.

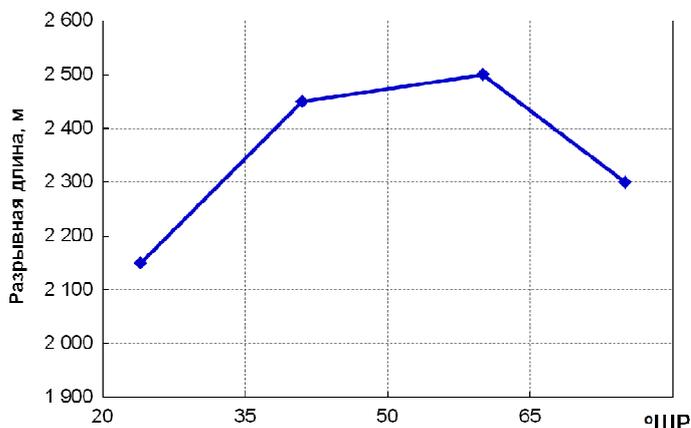


Рис.3. Влияние процесса размола на прочность отливок

Расход связующих – катионных полиэлектролитов, катионного крахмала и поливиниламина выбирался по принципу достижения изоэлектрического состояния бумажной массы и составил для катионного крахмала 12 кг/т, для поливиниламина – 5 кг/т.

Нативный (анионный) крахмал был добавлен в избытке для гарантированного удержания, его расход составил 80 кг/т. Далее с исходного образца без добавок и с образцов со связующим в соответствии с приведенной ранее методикой записаны и проанализированы ИК-спектры поглощения.

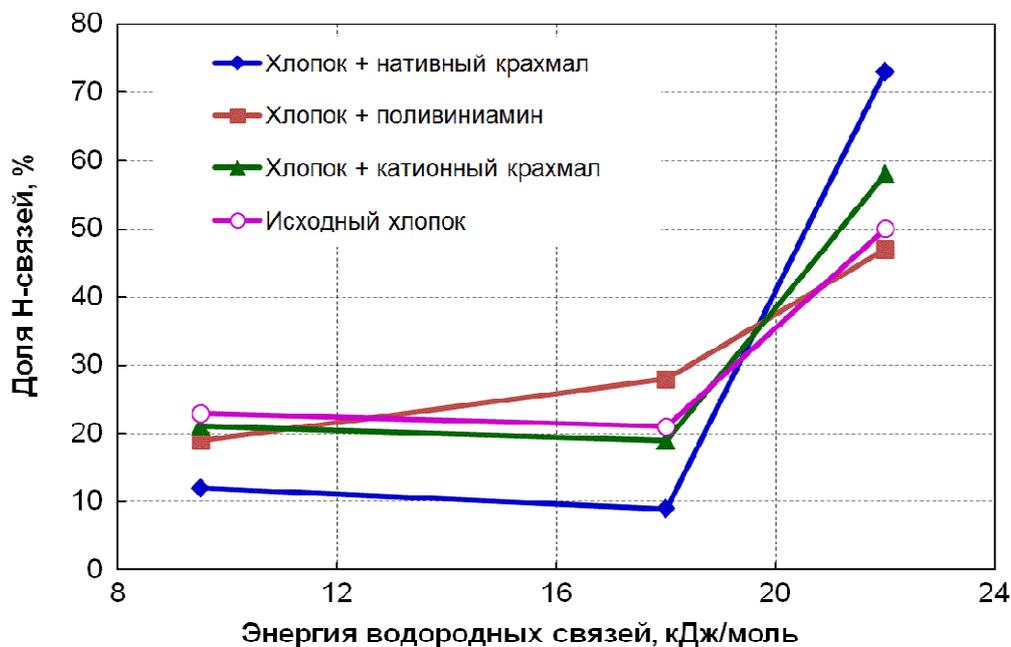
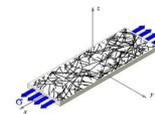
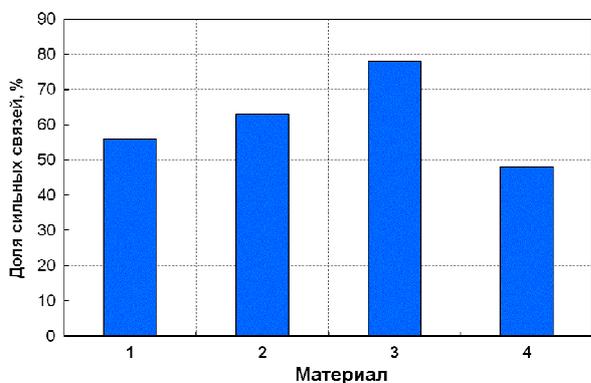


Рис.4. Доля Н-связей различных энергий для образцов с добавками реагентов



На рис. 4 приведено долевое соотношение Н-связей на исходном образце и образцах с добавками связующих. Очевидно, что анализ образцов с добавками катионного и нативного крахмала показывает перераспределение Н-связей в сторону увеличения доли сильных связей. Долевое соотношение Н-связей при введении поливиниламина меняется по иной закономерности. На рис. 5 показано изменение доли сильных связей в зависимости от состава бумажной массы. На рис. 6 приведена зависимость прочности бумаги от вида связующего.

Анализ зависимости показывает, что прирост прочности бумаги при добавке крахмала связан с увеличением доли сильных связей. Сравнивая прирост доли сильных связей в процессе размола (рис.2) и при добавке крахмалов (рис.4-5) видно, что крахмалы действуют эффективнее. Вероятнее всего этот эффект связан с большей возможностью для подвижных макромолекул крахмала, находящихся в растворе, приблизиться к гидроксильным группам волокна по сравнению с возможностью взаимодействия волокон друг с другом. Иными словами, гидроксильные группы целлюлозных волокон и растворенных крахмалов сближаются на более короткие расстояния, чем гидроксильные группы соседних волокон, что и приводит к увеличению доли сильных связей.



1 – исходный хлопок; 2 – хлопок+катионный крахмал;  
 3 – хлопок +нативный крахмал; 4 – хлопок + поливиниламин

Рис.5. Доля сильных связей в зависимости от вида материала

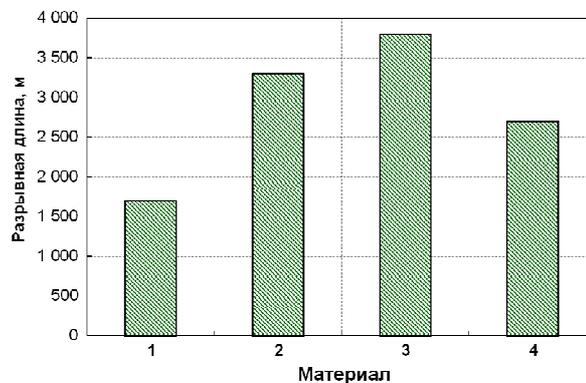
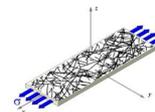


Рис.6. Влияние химических реагентов на прочность отливок

Поливиниламин – значительно более сильный полиэлектролит, чем катионный крахмал, с высокой плотностью положительных зарядов. Его взаимодействие с целлюлозными волокнами носит преимущественно ионный характер [7]. Анионный заряд целлюлозных волокон сосредоточен на гидроксильных группах целлюлозы благодаря гидратации молекулами во-



ды, имеющими дипольный характер. Поливиниламин, образуя связи ионного характера, блокирует гидроксильные группы целлюлозы, снижая их возможность к образованию Н-связей. Поэтому при добавке поливиниламина доля сильных Н-связей заметно снижается.

Выполненное исследование позволяет заключить следующее:

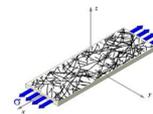
1) Разработана и апробирована методика измерения ИК-поглощения на исходных неразрушенных образцах бумаги с использованием Фурье-спектрометра с последующим разложением на гауссовы контуры и анализом энергетики Н-связи и доли связей различных энергий.

2) Показано, что в процессе размола энергия межфибриллярных связей, разрушенных в аморфной фазе целлюлозы выше, чем энергия межволоконных связей, образованных при сушке бумаги. При этом количество гидроксильных групп, вступивших в межволоконное связеобразование, не превышает 2 %.

3) Установлено, что добавка крахмала увеличивает долю сильных связей в бумаге благодаря большей подвижности растворенных макромолекул крахмала и лучшей доступности для них гидроксильных групп целлюлозных волокон. Поливиниламин связывает волокна целлюлозы по ионному механизму, одновременно блокируя гидроксильные группы целлюлозы для образования Н-связей.

#### Список литературы:

1. Marechal Y., Chanzy H. The hydrogen bond network in Ib cellulose as observed spectrometry // *Journal of Molecular Structure*, 523, (2000), pp. 183-196.
2. Pimentel G.C., McClellan A.L. *The Hydrogen Bond*. Freeman, San Francisco, CA, 1960, Chap.3. P.475.
3. Brauer B., Pincu M., Bush V., Bar I., Simons J.P., Benny Gerber R., Phys J., Chen A. *Vibrational Spectra of  $\alpha$ -Glucose and Sucrose: Anharmonic Calculations and Experiment* // *Journal of Physical Chemistry, A*, 2011, V. 115, pp. 5859-5872.
4. Иванова Е.И., Смолин А.С., Звонарева Т.К., Иванов-Омский В.И. Исследование системы водородных связей в бумаге // *Химия растительного сырья*, 2015, 1 DOI: 10.14258/jcprm.20151396.
5. Иванов С.Н. *Технология бумаги* / 3 изд. М.: Школа бумаги, 2006. 696 с.
6. Corte H., Schaschek H. *Physikhlische Natur der Papierfestigkeit* N9, 21-22, 1955, 519-530.
7. Осипов П.В. *Современные тенденции в бумажном производстве и эффективность химии поливиниламина в повышении продуктивности машин* // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. 2013, № 2. С. 81-85.



## A NEW AUTOMATED METHOD FOR MACRO-CONTAMINANT ANALYSIS

P. Huber<sup>1</sup>, P. Borel<sup>1</sup>, S. Ossard<sup>1</sup>, D. Soysouvanh<sup>1</sup>, T. Delagoutte<sup>1</sup>, D. Rech<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centre Technique du Papier, Saint-Martin-D'Hères, France

<sup>2</sup>TechPap, Saint-Martin-D'Hères, France

*In recycled paper processes, stickies are at the origin of many production disturbances. In this paper, we present an automated macro-contaminant measurement method which allows to (i) determine the 3 dimensional morphology of screened particles (without any deformation) and (ii) classify the particles as stickies among contaminants. This is achieved by a combination of laser triangulation and local near-infrared (NIR) spectroscopy.*

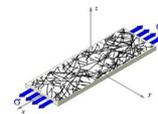
## НОВЫЙ АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА МАКРО-ЗАГРЯЗНЕНИЙ В БУМАГЕ

*В технологии бумаги из вторичного волокна липкие загрязнения являются причиной многих затруднений. В данной статье представлен автоматизированный метод измерения макрозагрязнений, который позволяет, во-первых, определить трехмерную морфологию выделенных частиц (без какой-либо деформации), и, во-вторых, классифицировать эти частицы как стики среди прочих включений. Это достигается за счет комбинации лазерной триангуляции и локальной ближней инфракрасной (NIR) спектроскопии.*

### Introduction

In recycled paper processes, stickies are at the origin of many production disturbances, such as machine breaks, defects in paper and converting problems. Macrostickies are typically evaluated by measuring their concentration in the pulp after screening. Monitoring of macrocontaminants is an essential task for most recycling mills, yet tedious and laborious with typical measurement methods. Macrocontaminants are separated from the pulp by screening, then submitted to various inspection and classification methods.

The most recognized method in Europe is INGEDE#4 [1]. It gives useful information about stickies particles count and size. The INGEDE#4 method is based on contaminants isolation by pulp screening followed by measuring their size distribution over a paper filter. Tacky particles (stickies) are specifically coloured and quantified by image analysis. However the successive pressing and drying steps cause deformation of the stickies. Furthermore, the measurement is time-consuming, because of the manual preparation involving numerous steps. The chemical nature of stickies makes them suitable for analysis by Near infrared spectroscopy (NIRS). The technique is rapidly gaining acceptance in the in-



dustry, with applications in paper recycling such as paper waste stream sorting [2,3,4], raw material quality assessment [5,6,7] or quantification of stickies embedded in handsheets [8,9].

The objective of this work is to describe a new measurement method for stickies in recycled pulps. The method discriminates stickies among all contaminants and provides 3 dimensional information of the stickies morphology. That is achieved through a combination of laser triangulation and near-infrared spectroscopy inspection of contaminants deposited on a filter paper. The contaminants are classified by analysis of their NIR spectra. The developed sensor (3DStick) offers a fully automated characterisation of stickies.

### **Material and methods**

#### Contaminated pulp samples

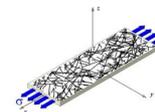
Model stickies were prepared with rolls of label (acrylic PSA adhesive, E115 Jackstadt, 3.5 % on pulp) laid on bleached hardwood kraft pulp sheet (BHKP) and pulped in a Helico pulper (10 %, 20 min, 45°C). Besides, the “industrial pulp” sample was simulated by fully deinking an SOW raw material on the CTP deinking pilot plant.

#### Preparation of filter papers with contaminants

Each contaminated pulp sample was screened (Somerville, 0.1 mm slots, 25 g, 20 min). The rejects were deposited on a filter paper, and air dried. The filter paper with deposited contaminated was then submitted to the 3DStick analysis. After this non-destructive analysis, the same filter was then submitted to conventional characterisation (INGEDE #4 method).

### **Proposed method for macro-stickies measurement:**

*Step 1: Characterisation of contaminants in their native state (3DStick method).* Three-dimensional characterisation of the stickies population was performed with the developed 3DStick device. The contaminants deposited on the filter are scanned with a red laser sheet illumination (Fig 1). A visible CCD camera (2048 pixel field width) placed at 90°, analyses the deformation of the projected laser line caused by the presence of an object. As the couple laser / camera is moved horizontally relative to the filter paper, all profiles scanned are stacked in order to reconstruct a 3D image of the surface of the filter with all deposited contaminants (resolution  $dx = dy = 20 \mu\text{m}$ ,  $dz = 3 \mu\text{m}$ ). Each detected contaminant is then analysed through blob image analysis. An equivalent cuboid object is identified ( $L \times w \times t$ ), where length  $L$  corresponds to the major axis of the equivalent ellipsis, width  $w$  is calculated from the projected surface  $S$  of the detected stickies ( $w = S/L$ ) and thickness  $t$  is calculated from the total volume  $V$  of



the detected stickies ( $t=V/S$ ). Thus, a 3D map of all contaminants is reconstructed and objects counts, lengths, widths and thicknesses may be statistically studied.

The optical system is motorised in both the X and Y directions by high precision axes. The maximum surface that can be scanned is 250×250 mm<sup>2</sup>. The filter paper does not have to be flat, as baseline profile variations are mathematically corrected by a projection algorithm.

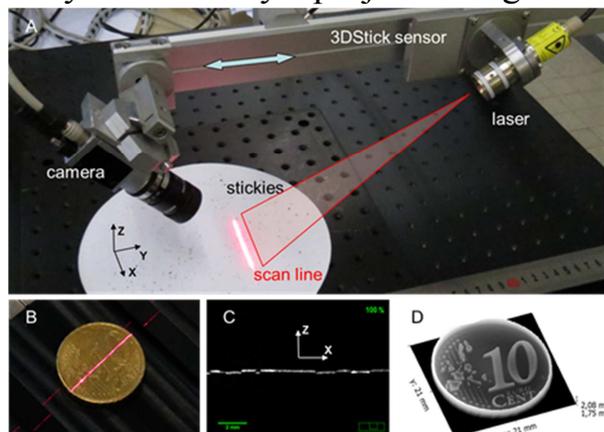


Fig. 1. Laser triangulation setup. (A), example of profile scanning with a coin (B), detected scan line (C), and reconstructed altitude model (D). For clarity, the NIR head is not shown

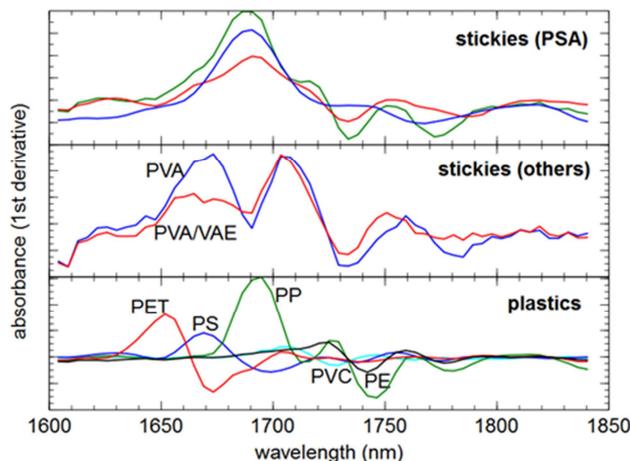
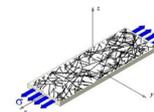


Fig. 2. Example of first derivative NIR spectra for the main reference pure compounds in the database

### *Step 2: Classification of contaminants based on their NIR spectra*

The chemical nature of the contaminants was assessed by near-infrared spectroscopy. A NIR head, comprising a light source and a light collection system, was travelled over each contaminant to perform a local scan. The backscattered light was sent to a NIR spectrometer, via an optical device (optical gain of 1) connected to an optical fibre (diameter 200 μm). The NIR spectrometer had a spectral range of 1103 to 2197 nm, with 256 channels and an integration time of 4 ms. The unknown spectrum was pre-treated with classical methods. In the following, we use only the 1<sup>st</sup> derivative spectra for all calculations, plotting and discussion. The spectrum was then cut to a window of interest (1604 to 1840 nm, roughly corresponding to the CH band).

We need to identify macrocontaminants deposited on filter paper, i.e. on a cellulosic background. The developed spectral identification method used point-to-point correlation with reference spectra from a database. The method sought the best possible correlation between the unknown spectrum and linear areal mixes of pure compounds spectra and cellulose spectra. The selected similarity index was Pearson's correlation coefficient  $r$ .



Firstly, a database of expected pure compounds was built. Three classes of contaminants were defined for classification: stickies (PSA), stickies (others), and plastics (see example spectra in Fig 2). Within each of these classes, various compounds were included. For each database pure compound, we calculated the areal mix with cellulose that had the highest similarity index with the unknown spectrum (from a table of pre-calculated mixes, for fast real-time analysis). We selected the database compound that has the highest similarity index  $r$ . We considered that we had a match when  $r > 0,975$ . Otherwise, the unknown spectrum was left unidentified.

### Results

During a 3DStick measurement run, the screened contaminants deposited on a filter paper are firstly mapped by laser triangulation. An example of such 3D image map can be seen in Fig 3. The protruding contaminants are then isolated by image analysis, for location, measuring, and further NIR analysis.

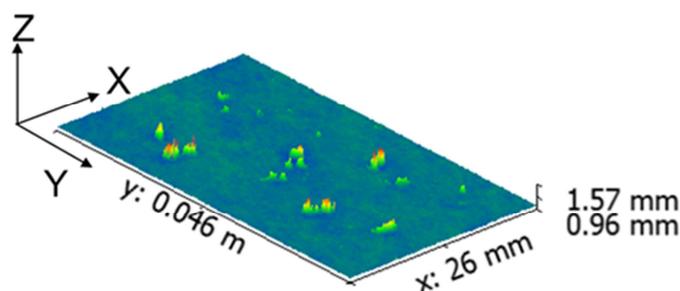


Fig. 3. Example of reconstructed altitude map for contaminants deposited on filter paper

After the contaminants have been measured and located by laser triangulation, they are classified by a local NIR scan.

With the “model stickies” raw material, the vast majority of contaminants (97,9 %) are recognised as “stickies (PSA)”, as expected (Fig. 4A). A small proportion of contaminants (0,8 %) is left unidentified by the NIR classification algorithm.

In the “industrial pulp” sample, the majority of contaminants (92,6 %) is also identified as “stickies (PSA)” (Fig 4B). Almost no plastics were found (0,4 %). A small but significant proportion of contaminants (6,1 %) were not identified. The “industrial pulp” sample is indeed anticipated to contain mostly residual PSA particles as the raw material comes from a SOW mill, whereas other contaminants such as plastics are likely to be efficiently removed by the extensive deinking performed before contaminants screening.

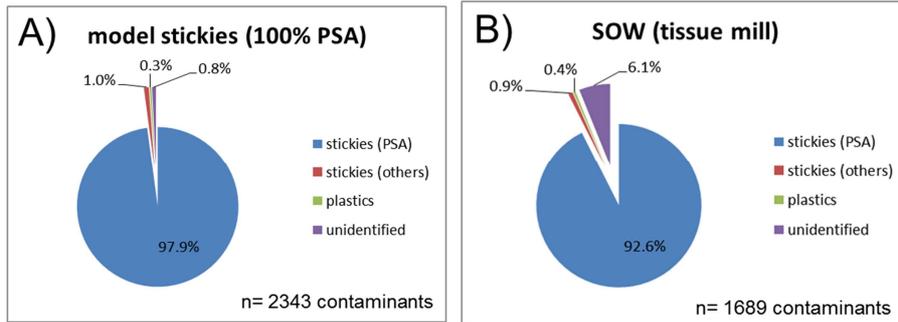
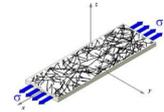


Fig. 4. Breakdown of contaminants by classes  
 A) virgin pulp with model stickies; B) SOW (tissue mill)

When gathering results obtained with the 5 model stickies series, and the 6 industrial stickies series, an acceptable correlation is found between the 3DStick results and the INGEDE#4 results (Fig. 5). The stickies count given by both methods is similar. The stickies surface given the 3DStick was systematically lower than that from INGEDE#4 for the model stickies: the deformation of stickies by the pressing step of INGEDE#4 causes this method to over-estimate stickies surface, compared to their native surface. Stickies deformation was observed with the model stickies series, but was less apparent with the tested industrial contaminated pulp. It is likely that different types of stickies will react differently to deformation upon heating and pressing.

The 3DStick sensor has many advantages over the reference method (INGEDE#4). The measurement is automated, and requires no sample preparation, other than pulp screening and deposition of rejects on a filter paper (compared to pressing, drying, dying, revealing and image analysis steps). The measurement is fast (20 min). Information about 3D morphology of stickies is obtained, without any deformation from pressing steps. The NIR selection method offers instant classification of stickies among contaminants.

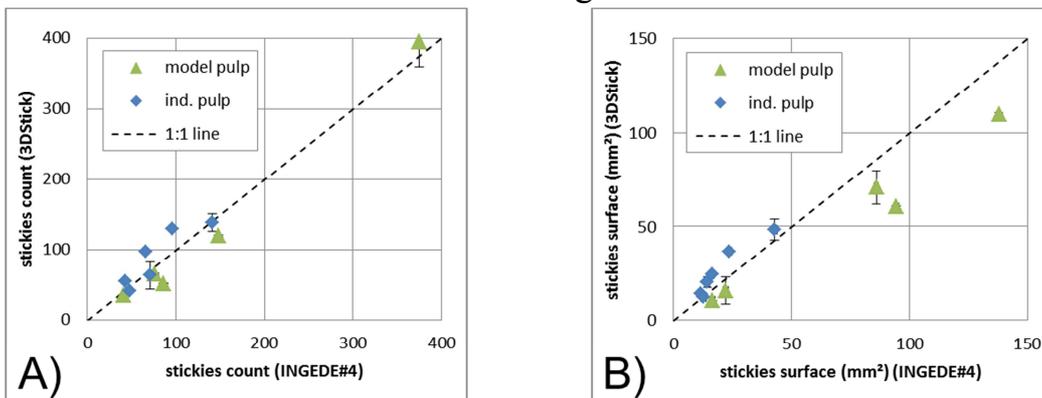
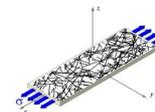


Fig. 5. Comparison of 3DStick and INGEDE#4 stickies measurement results, in number (A) and in surface (B). (Error bars are 2 standard deviations)



## Conclusions

Contaminants deposited on filter paper are firstly mapped by laser triangulation. Secondly, they are classified under different classes (PSA stickies, other stickies, plastics, etc.), through analysis of their NIR spectra.

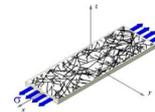
The stickies count results from the 3DStick are closely correlated with those from the INGEDE#4 method. However, the analysis of the stickies 3D morphology demonstrates that the INGEDE#4 method flattens some type of stickies, which artificially increases their surface.

Besides stickies monitoring, the 3DStick device could be useful to investigate contaminants removal efficiency in recycling lines (at screening, flotation, etc.), identify contaminated raw materials, etc.

The 3DStick device has the potential to be connected to a pulp sampler and screening device, and we plan to use it for on-line characterisation of stickies in recycled pulp mills.

## Literature cited

1. Ackermann, C., Putz, H.-J. and Götsching, L. (1998): "Improved Macro Sticky Analysis for Deinked Pulp Based on Screening." *Progress in Paper Recycling*, 7(2), 22–32.
2. Rahman, M. O., Hussain, A. and Basri, H. (2014): "A critical review on waste paper sorting techniques." *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(2), 551–564.
3. Vidal, M., Gowen, A. and Amigo Rubio, J. M. (2012): "NIR hyperspectral imaging for plastics classification." *NIR news*, 23(1), 13–15.
4. Tatzert, P., Wolf, M. and Panner, T. (2005): "Industrial application for inline material sorting using hyperspectral imaging in the NIR range." *Real-Time Imaging, Spectral Imaging II Spectral Imaging II*, 11(2), 99–107.
5. Riba Ruiz, J.-R., Canals, T. and Cantero Gomez, R. (2012): "Comparative Study of Multivariate Methods to Identify Paper Finishes Using Infrared Spectroscopy." *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 61(4), 1029–1036.
6. Borel, P., Cochaux, A. and Eymin Petot Tourtollet, G. (2010): "NIR spectroscopy for recovered raw material quality control." 6<sup>th</sup> CTP/PTS International Symposium on Packaging design and recycling, Grenoble, France, 1–11.
7. Pigorsch, E. (2010): "Short communication: Classification of offset and flexo printed newspapers by near infrared spectroscopy." *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 18(1), 225.
8. Pigorsch, E., Petzold, M. and Gärtner, G. (2012): "New possibilities for paper analysis." *Int. Papwirtsch.*, 1, 44–47.
9. Pigorsch, E. and Behnsen, P. (2010): "NIR measuring techniques for the quantification of micro and macro stickies." *Revue ATIP*, 64(4), 19–22.
10. Huber, P., Borel, P., Soysouvanh, D., Ossard, S., & Delagoutte, T. (2015). Macrostickies measurement by an automated method using laser triangulation and near infrared spectroscopy. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 30(2).



## NEW CONTROL CONCEPT FOR OPTIMIZING CHEMICAL PULPING FIBERLINES AND BLEACH PLANTS

Roland Berger<sup>1</sup>, Niclas Andersson<sup>2</sup>, Caroline Wilke<sup>2</sup>, Sven-Arne Damlin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>BTG Instruments GmbH, Arzbergerstrasse 10, 82211 Herrsching, Germany

<sup>2</sup>BTG Instruments AB, Industrigatan 1-3, SE-66129 Säffle, Sweden

*This paper presents a new sensor tool and control concept for improving the efficiency in key process stages. The sensor measures the concentration of dissolved lignin in the filtrate portion of pulp suspensions employing a unique optical measurement principle. Key characteristics of the sensor are the ability to perform the measurement even in the presence of pulp fibers and it is pre-calibrated.*

### НОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ КОНТРОЛЯ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ЛИНИЙ ВАРКИ И ОТБЕЛКИ

*Представлены новый датчик и концепция контроля для повышения эффективности на ключевых этапах процесса. Датчик измеряет концентрацию растворенного лигнина в фильтрате пробы целлюлозной суспензии, при этом используется уникальный оптический принцип измерения. Ключевой характеристикой датчика является способность выполнять измерение даже в присутствии волокон целлюлозы, благодаря предварительной калибровке.*

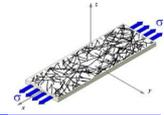
#### SUMMARY

In the first stages of the pulping process relatively few parameters are measured and controlled. Besides the fundamental measurement of consistency and basic parameters such as flow, temperature, pressure, pH and chemical residuals; the fiber lignin content is the only key parameter in today's standard process control schemes. The lignin content, expressed as kappa number, is typically measured using a central analyzer connected to multiple points throughout the process line thus measuring these points sequentially.

This paper presents a new sensor tool and control concept for improving the efficiency in key process stages. The sensor measures the concentration of dissolved lignin in the filtrate portion of pulp suspensions employing a unique optical measurement principle. Key characteristics of the sensor are the ability to perform the measurement even in the presence of pulp fibers and it is pre-calibrated.

The anticipated main application of the sensor is for optimization of chemical charges by not taking only washed fiber kappa but also the dissolved lignin contribution into account. Results from mill trials have shown that the contribution of dissolved lignin in the filtrate portion of the pulp can be up to 30% of the total bleach load (fiber kappa and filtrate kappa) in the bleach plant inlet.

**Keywords:** Dissolved lignin, Filtrate kappa number, Measurement, Optimization, UV spectroscopy



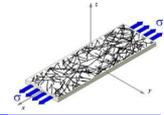
## INTRODUCTION

The process efficiency of a pulp mill is a complex function and it depends on for example the pulp type, the pulp properties, the process equipment and the conditions used. For the first process stages in a bleached kraft pulp mill, i.e. cooking, oxygen delignification, and the  $D_0$  stage, the challenge is to achieve optimum delignification and high selectivity i.e. obtaining low lignin content and high pulp yield and viscosity. A second challenge is to maximize the pulp production at the required final brightness and strength level.

The large impact of operating cooking and oxygen delignification stages properly is well documented [1-4]. Operating too far away from desired working points may result in significant loss of productivity, though sometimes it is very difficult to determine directly and quantitatively, in terms of e.g. pulp yield and strength. From a process control point of view, disturbance factors will contribute to process variability and result in offsets from the target set-points. Such disturbance factors may be related to e.g. raw material (such as chip moisture, liquor strengths, wood composition etc.). It may also relate to inaccurate or improper process sensors being used (for e.g. consistency, flow velocity, pH etc.). While not every single property and constituent can be measured in every process stage the inherent challenge is to identify the key process parameters, to measure and base process control solutions on those parameters, in order to achieve a high productivity.

The degraded and dissolved lignin residues will ultimately go to the recovery boiler. However some downstream “leakage” will naturally occur and that is the black liquor carryover. Furthermore, even though the majority of the delignification occurs in the cooking stage, still a quite significant kappa number reduction takes place in subsequent stages and this will add more dissolved lignin to the process streams. This paper describes mill investigations using a novel sensing technology for determining the dissolved lignin concentration in various positions in the fiberline. Data will be presented showing that the dissolved lignin’s impact may be highly significant and thus qualify as key input for automatic process control.

This black liquor carryover, referring both to organic and inorganic constituents, is well known concerning its composition, and there are sensor technologies used today that try to capture the carryover. However they do not measure specifically the dissolved lignin content which has been identified being the most critical parameter in pulp washing but rather the content of inorganic matter in the black liquor [5, 6].



## EXPERIMENTAL

### *Inline dissolved lignin measurement*

The strong light absorption of the lignin molecule in the UV-VIS (ultraviolet and visible) region due to its aromatic structure is well known and it is employed in currently used technology for automatic fiber lignin content measurement typically expressed as kappa number. It can also be used for determination of dissolved lignin by light transmittance measurement. However such a measurement can only be performed on a filtrate i.e. without fibers and can thus only be conducted on a pure filtrate stream where the fibers have been filtered off [7]. The hereby presented new sensor for measurement of the concentration of dissolved lignin however employs a unique principle capable of resolving the filtrate's light absorbance in the presence of pulp fibers. As shown in Fig. 1 using a small measuring volume the time periods corresponding to measurement of only the filtrate portion can be identified and used to calculate the light transmittance and absorbance, and subsequently to determine the dissolved lignin concentration.

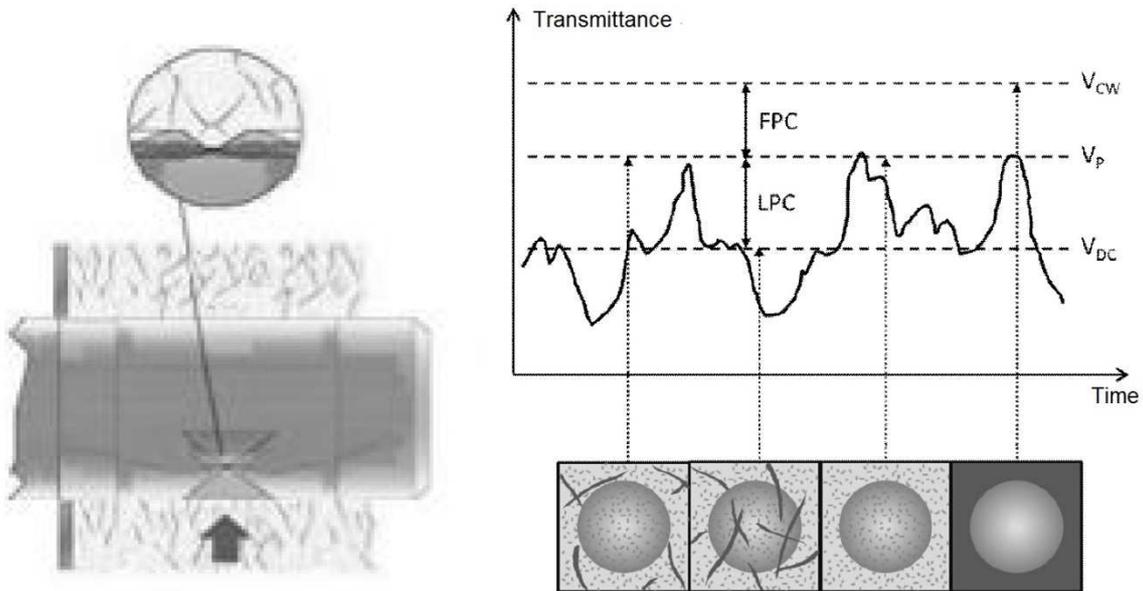
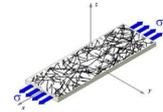


Fig. 1. Probe with measuring gap (left) and principle signal extraction (right) of new dissolved lignin sensor

A common understanding is that determination of lignin must be performed in the UV region and preferably at 280 nm. Due to the strong absorption of the lignin most filtrates in a fiberline would have to be heavily diluted, or one would have to use an extremely short – and impractical – light path length, in order to achieve a measurable light throughput. However it has been shown that the high correlation between the dissolved lignin concentration and the absorb-



ance remains also at higher wavelengths, where the magnitude of the absorption is significantly lower but still very dominant, and thus suitable for quantitative determination; see Fig. 2 [8]. Note that the samples were diluted 1:1000 before the analysis in a measurement performed using a laboratory spectrometer and a 10 mm cuvette.

Under the assumption that the absorbance measured by the new sensor is directly related to the dissolved lignin concentration, no calibration is required unless for scaling into e.g. filtrate kappa number using one reference sample only (see next section). Furthermore assuming that the Chemical Oxygen Demand (COD) correlates with the dissolved lignin concentration, one can choose scaling into COD output, again using only one reference (COD) sample. Hence the sensor is operative principally immediately after installation.

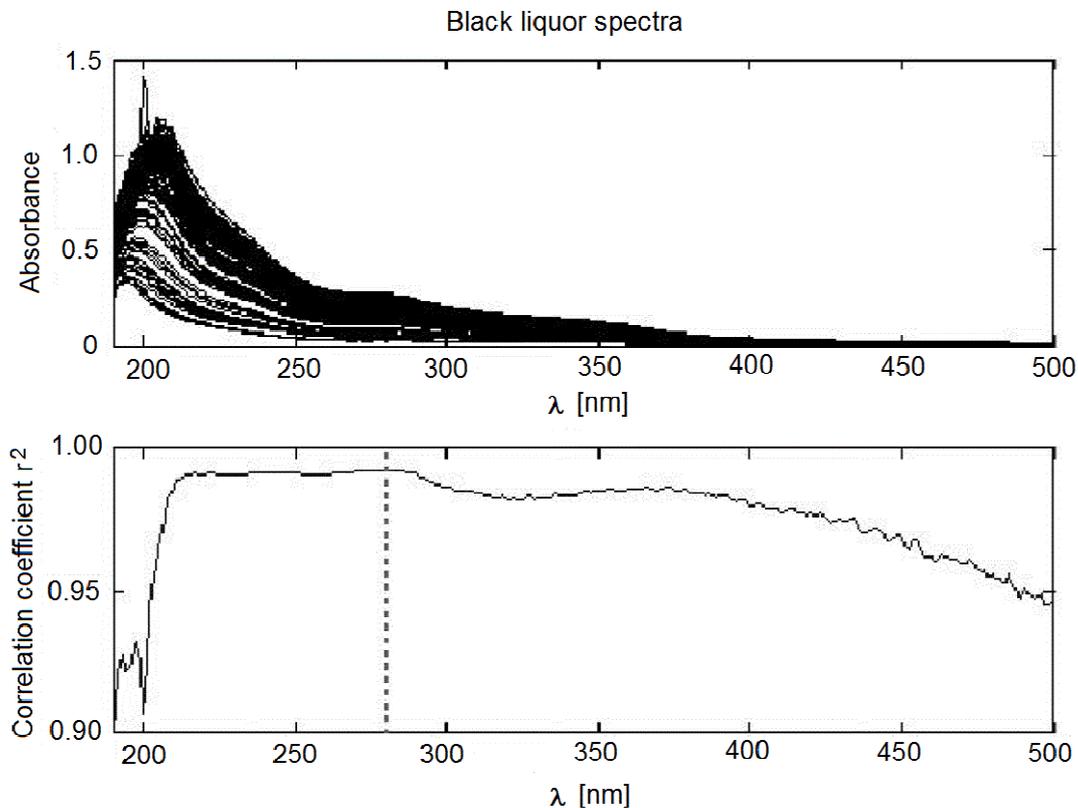
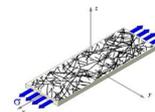


Fig. 2. Upper: Black liquor spectra (absorbance) vs. wavelength (nm), diluted 1:1000. Lower: Correlation coefficient  $r^2$  for the absorbance and lignin concentration relation vs. wavelength (nm)

### Filtrate kappa number measurement

The so-called filtrate kappa number has been used as a measure of the concentration of dissolved lignin of the filtrates. This parameter has thus been used for calibration and follow-up of the performance of the new sensor. The filtrate kappa number method is very similar to the standard (fiber) kappa number



method of Tappi and SCAN but uses a certain volume of filtrate as the basis and thus provides filtrate kappa number per ml of filtrate (compared with kappa number per gram of fiber). In order to relate to the fiber kappa number, and to calculate the total kappa number (fiber plus filtrate kappa number), the consistency of the pulp is used for weighing the two sources. In a feed to bleach position the total kappa number can be expressed as the total bleach load. However, this assumes that the permanganate consumption is a relevant measure of the remaining bleaching chemical demand for both the fibers and the filtrates.

## RESULTS AND DISCUSSION

The presented work was mainly focused on mill studies even though some basic laboratory trials were also made to verify the principle of the new sensor, and to understand the characteristics compared with current technologies used in mill applications.

### *Inline determination of liquor carry-over into bleach plant*

The inline sensor was installed before a wash press prior to the  $D_0$  stage of a softwood kraft pulp mill, at a pulp consistency of 4-5 %. Fig. 3 trends the sensor output during a period of 70 days, scaled to filtrate kappa number, along with laboratory reference data (69 samples). Obviously the fit between the sensor trend and the reference data is very good. This is also seen in Fig. 4, showing both filtrate kappa number and COD vs. the sensor's raw signal, both with correlation coefficients  $r^2$  above 0.97. The variability of the dissolved lignin concentration is also quite remarkable. Assuming an average pulp consistency of 4.5 % and a filtrate density of 1 g/ml, one filtrate kappa number unit (i.e. per ml filtrate) corresponds approximately to a kappa number of 21 on fiber basis i.e. even more than the fiber kappa which typical level is indicated in Fig. 5. This is however before the wash press and the filtrate kappa contribution will naturally be lower after the wash press.

The sensor was also installed after the wash press of the  $D_0$  stage where the inlet pulp consistency to the stage was 8-10 %. The filtrate kappa number on laboratory samples varied between 0.06-0.23 with an average of 0.16 (per ml). According to Fig. 6 the correlation is very high between the laboratory determined filtrate kappa number and the raw signal of the new sensor. At 9 % consistency this filtrate kappa number corresponds to an average of 1.6 kappa number units on a fiber basis, i.e. approximately 10 % of the total kappa or bleach load. However, the variability of the filtrate kappa number corresponds to approximately  $\pm 1$  kappa number unit (on fiber basis) which must be considered significant relative to the fiber kappa variability.

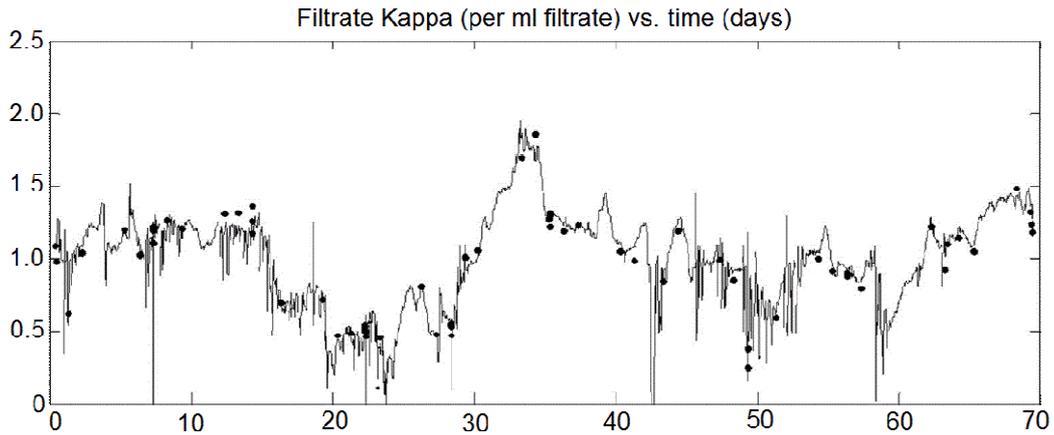
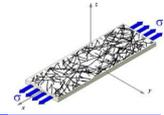


Fig. 3. A 70 days trend of the new sensor predicted and laboratory determined filtrate kappa of the pulp

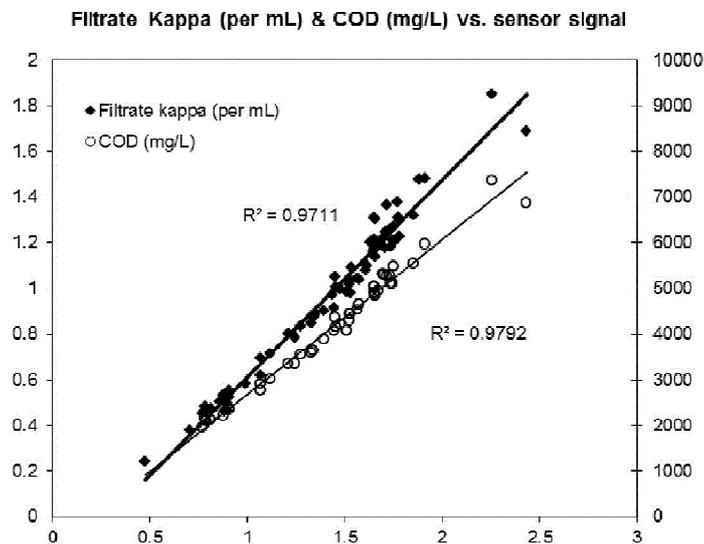


Fig. 4. Filtrate kappa (per mL, filled symbols, left axis) and COD (mg/L, circles, right axis) vs. the new sensor's raw signal output

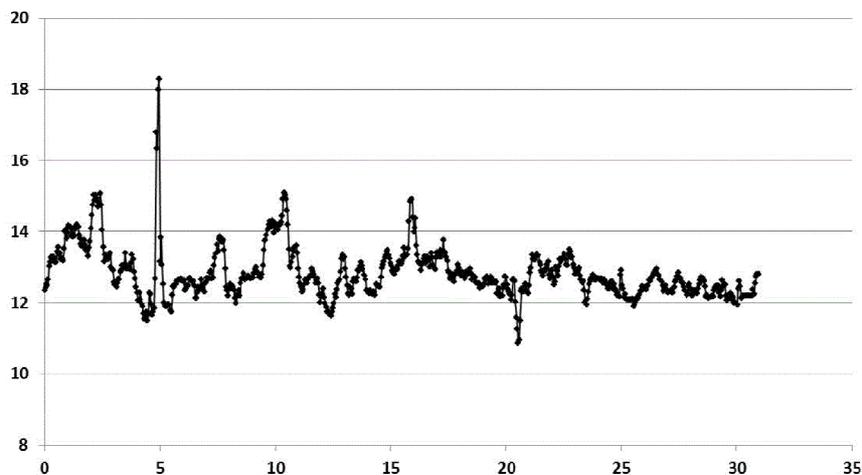
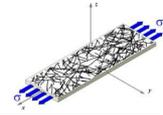


Fig. 5. Pre-D<sub>0</sub> fiber kappa vs. time (days), indicating typical variability



Based on data for fiber kappa number variability in this position, approximately 1/3 of the total bleach load variability originates from the filtrate kappa number variability, i.e. carryover, and subsequently approximately 2/3 from the fiber kappa number variability, Fig. 5.

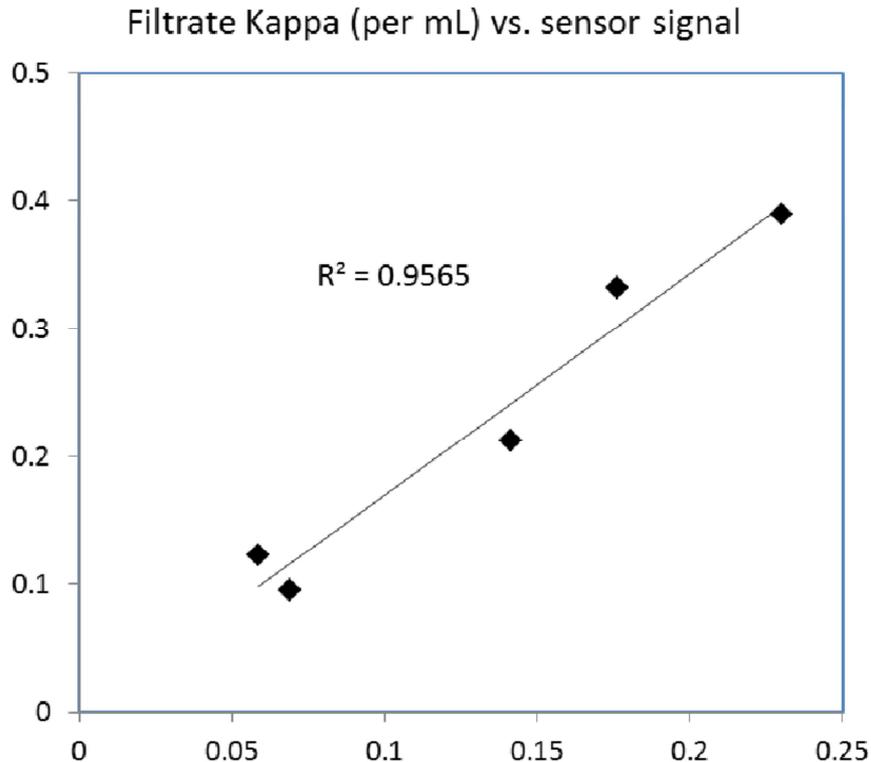
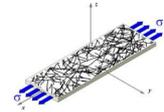


Fig. 6. Filtrate kappa (per mL) vs. the new sensor's raw signal output

### *Other mill trials*

In another mill producing bleached softwood kraft pulp, the sensor was installed in the inlet to a  $D_0$  stage, and has been shown that the dissolved lignin content variations correspond to more than 4-12 kappa number units (on fiber basis). This will actually be even greater than the variability of the washed fiber kappa number, ranging between 12-15 kappa number units. The  $D_0$  stage operates at low consistency at approximately 4 %, which makes the filtrate portion's impact on the total even bigger.

Another mill trial was performed with the new sensor installed after a wash press before an oxygen delignification stage at approximately 10 % consistency. The results show a filtrate kappa number averaging at 7 and ranging from 4 to 10 (kappa number units per ml filtrate) for laboratory samples, see Fig. 7 also including COD results for some samples. With 10 % consistency this filtrate kappa number corresponds to 63 kappa number units on fiber basis, ranging from 36-90. The target cooking kappa number is 30 at this mill.



Filtrate Kappa (per mL) and COD (g/L) vs. sensor signal

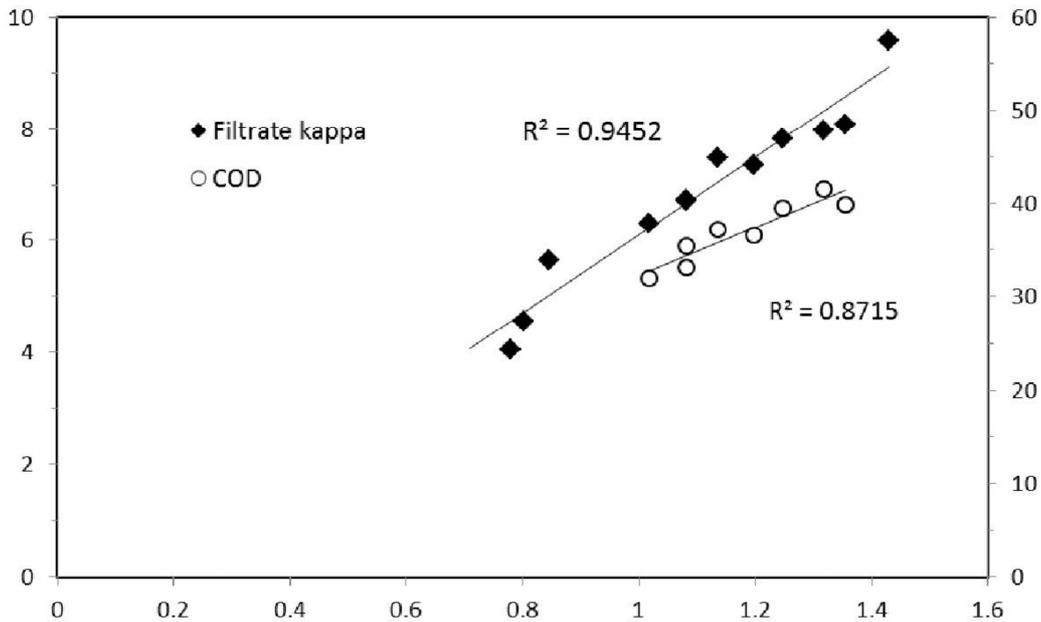


Fig. 7. Pre-O<sub>2</sub> filtrate kappa (per mL, filled symbols, left axis) and COD (mg/L, circles, right axis) vs. the new sensor's raw signal output

### *Further work*

The significant share of the filtrate kappa number contribution to the total bleach load into D<sub>0</sub> calls for understanding if the filtrate kappa number itself provides a relevant measure of the bleach demand of the dissolved lignin. The reaction rates of the dissolved lignin compared to the fiber lignin are also of importance to fully understand how to exploit the new sensor. Furthermore the 'history' of the dissolved lignin may also play a role, for instance if it is a recirculated filtrate that has been oxidized.

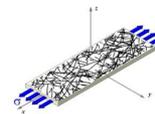
The findings from studying the pre-O<sub>2</sub> position, where evidently most of the 'total' kappa number, i.e. permanganate consuming compounds, are in the filtrate portion of the pulp, also requires further investigation. Even though chemistry is quite different, such high levels imply it will affect the process conditions significantly and subsequently the pulp quality.

### **CONCLUSIONS**

The key conclusions based on the present study are as follows:

- An inline sensor for the measurement of dissolved lignin has been tested in mill trials in several mills and positions in the fiberline. The sensor's correlation with dissolved lignin as filtrate kappa number and COD is high.

- The sensor measures directly in pulp streams, in both low and medium consistency applications.



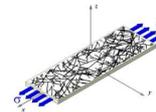
– The investigations using the sensor have revealed that the dissolved lignin in the filtrate has a significant share of the total kappa number and that it contributes to a large part of the total variability thereof.

– The sensor can be applied for control of charging of bleach chemicals. Together with the fiber kappa number the total bleach load can be calculated for optimizing process performance.

– According to the present findings the dissolved lignin is likely a key process parameter but so far not possible to measure inline for control purposes. The new sensor for dissolved lignin opens up for new opportunities in optimizing fiberline operation.

### REFERENCES

1. P.W. Hart, and A.W. Rudie, (Editors), The Bleaching of Pulp, 5th edition, TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, US (2012).
2. N. Andersson, D. Wilson and U. Germgård, Model-based Kraft Cooking Optimisation, Nord Pulp Paper Res. J, 18(4), 446-454 (2003).
3. M. Viirimaa et al., Identification of the wash loss compounds affecting the ECF bleaching of softwood kraft pulp, Appita J, 55(5), 484-488 (2002).
4. M. Sankari et al., Real wash loss compounds in oxygen delignification of softwood kraft pulp, Nord Pulp Paper Res J, 19(2), 264-270 (2004).
5. L. Shackford, Unravelling the mystery of washing efficiency determination, Proceedings from the 1997 Tappi Pulping Conference, San Francisco, CA, US.
6. R. Kopra et al., Refractive index measurements for brown stock washing loss – laboratory investigations, Appita J, 61(5), 408-412 (2008).
7. B. Mao et al., Continuous on-line determination of the concentrations of dissolved lignin and hydrogen sulfide ions in kraft cooking liquors, Nord Pulp Paper Res J, 11(4), 266-272 (1996).
8. N. Andersson, and D. Wilson, Measurement uncertainty in NIR analysis of black liquor parameters, Pap Puu, 85(7), 397-402 (2003).



## О МЕХАНИЗМЕ РАЗРУШЕНИЯ ГОФРОЯЩИКОВ И КОМПРЕССИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ГОФРОКАРТОНА. ЧАСТЬ 1

А.М. Идиатуллин<sup>1</sup>, Е.А. Глезман<sup>2</sup>, А.М. Гурьянов<sup>2</sup>, В.А. Житнюк<sup>2</sup>, И.П. Рябов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «Технобум-2», п. Правдинский, Московская обл., Россия

<sup>2</sup>ГП «Пермский ЦБК», г. Пермь

*Рассмотрен механизм разрушения гофроящиков при хранении в штабелях. Показана взаимосвязь прочности гофроящиков – ВСТ и показателя сопротивления сжатию гофрокартона вдоль гофров – ЕСТ. Предложен новый метод испытаний – структурная жесткость (СЖ) гофрокартона, который хорошо коррелирует с ВСТ. Приводятся математические формулы расчета ВСТ от ЕСТ и СЖ.*

## ON THE MECHANISM OF DESTRUCTION OF CORRUGATED CONTAINERS AND COMPRESSION STRENGTH OF CORRUGATED CARDBOARD. PART 1

A.M. Idiatullin<sup>1</sup>, E.A. Glezman<sup>2</sup>, A.M. Guryanov<sup>2</sup>, V.A. Zhitnyuk<sup>2</sup>, I.P. Ryabov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>"Technoboom-2" Ltd., Pravdinsky, Moscow region, Russia

<sup>2</sup>"PermCBK", Perm, Russia

*The destruction mechanism of corrugated containers stored in stacks has been studied. The relationship of the BCT (Box Crush Test) index and ECT (Edge Crush Test) index has been demonstrated. A new test method has been introduced – corrugated cardboard's Flexural Stiffness (FS), which correlates well with the BCT. Presented are the mathematical formulas for calculating the BCT by ECT and by FS.*

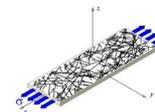
Как известно, основным показателем, характеризующим прочность гофрокартона, является сопротивление сжатию вдоль гофров или показатель *ECT* (Edge Crush Test) по международной классификации. А основным показателем, характеризующим прочность готового ящика, является *BCT* (Box Crush Test). В авторитетной литературе отмечается взаимосвязь между *ECT* и *BCT* [1]. В частности, приводится формула:

$$BCT = 5,87ECT \times \sqrt{hZ}, \quad (1)$$

где  $h$  – толщина гофрокартона, а  $Z$  – периметр гофроящика.

Как известно, толщина гофрокартона с гофром «В» и «С» составляет около 0,003 м и 0,004 м соответственно, а периметр типичного гофроящика от 1,1 до 2,0 м. При этих условиях получаем очень простое практическое выражение взаимосвязи *ECT* и *BCT* для гофра «В» и «С» соответственно:

$$BCT_B = 0,34 \div 0,45 ECT; \quad BCT_C = 0,41 \div 0,52 ECT; \quad (2)$$



Мы проанализировали, насколько это соответствует практике. Для этого провели анализ показателей  $ECT$  гофрокартона и показателей  $BCT$  готовых гофроящиков Т-23÷Т-27, выпускаемых на ГП «ПЦБК». В течение 2 недель испытывались гофроящики всех размеров от 380×320×90 мм до 630×320×340 мм. И, хотя размеры ящиков оказывают влияние на  $BCT$ , в данном случае анализа по размерам не проводилось. Результаты представлены на рис. 1. На основе экспериментальных точек на рис.1 рассчитаны уравнения зависимости  $BCT$  от  $ECT$  и величины достоверности аппроксимации  $R^2$ . Из представленных данных видно, что формулы (1) и (2) соответствуют практике. А именно, гофрокартон марки Т-23 – Т-27 имеет величину показателя  $ECT$  в основном на уровне 4,5-7,5 кН/м, а показатели готовых гофроящиков, находятся на уровне 2,0-3,5 кН. При этом гофр «С» обеспечивает более высокую прочность гофроящиков при одних и тех же значениях  $ECT$ .

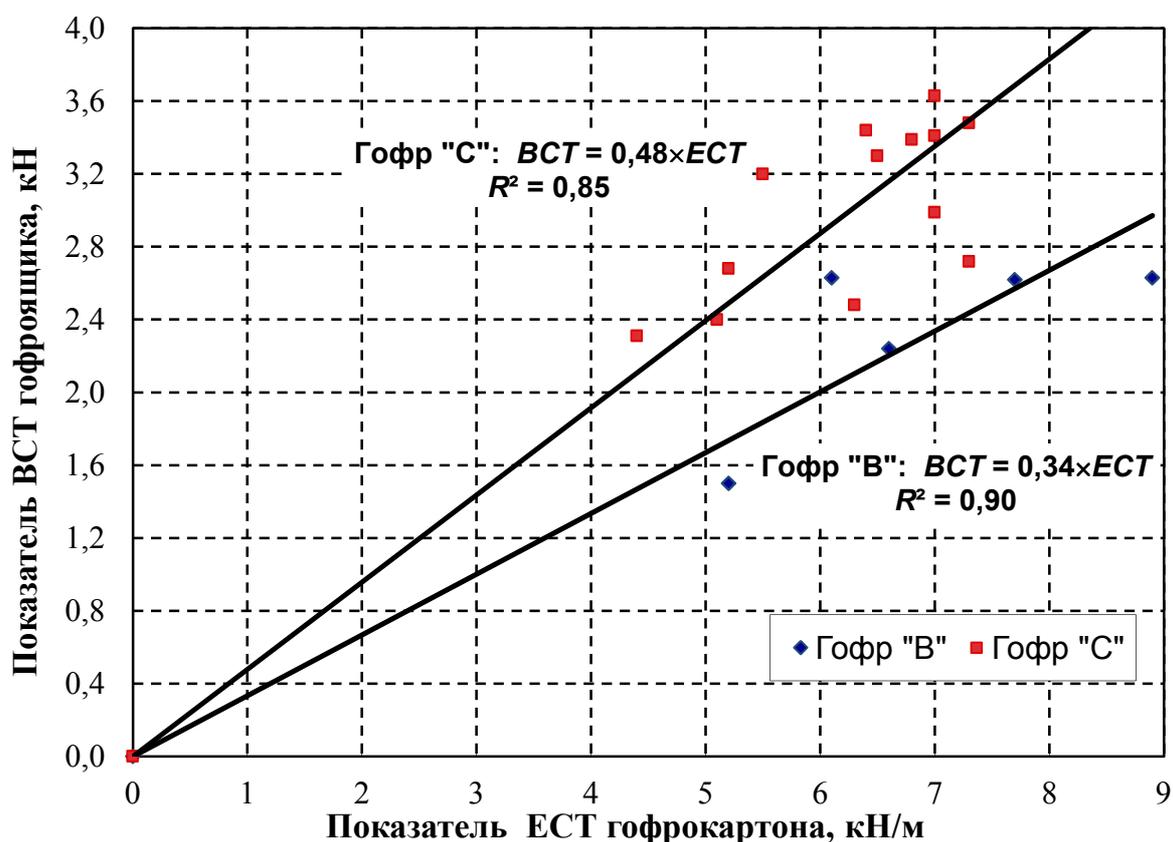


Рис. 1. Влияние показателя  $ECT$  гофрокартона (гофры "В" и "С") на показатель  $BCT$

Далее, изучая механизм разрушения гофроящиков и механизм разрушения гофрокартона при испытаниях на показатель  $ECT$ , мы обратили внимание на их существенное различие.

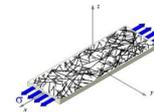


Рис.2. Внешний вид образцов гофрокартона после испытаний на торцевое сжатие вдоль гофров *ECT*

На рис.2 представлен типичный вид образца после разрушения при испытаниях на показатель *ECT*. А на рис.3 показан механизм разрушения гофроящиков в штабелях.



Рис.3. Деформация гофроящиков при хранении в штабелях

Из фото 1 и 2 видно, что механизм разрушения гофроящиков в штабелях и при испытаниях *ECT* – различен. А именно, образец гофрокартона *ECT* деформируется гармошкой, а гофрокартон в реальном гофроящике деформируется на изгиб.

В той же работе [1] показано, что известен показатель структурной жесткости (Flexural Stiffness), схема испытаний которого показана на рис.4.

Из рис. 4 видно, что механизм разрушения по методу структурной жесткости (СЖ) основан на изломе гофрокартона, и этот механизм соответствует механизму разрушения гофроящиков. Данный метод СЖ был нами реализован, и была исследована взаимосвязь между СЖ и традиционным показателем *ECT*. Подробное описание метода будет дано ниже. Результаты исследований взаимосвязи показателей СЖ, *BCT* и *ECT* представлены на графиках рис. 5 и 6.

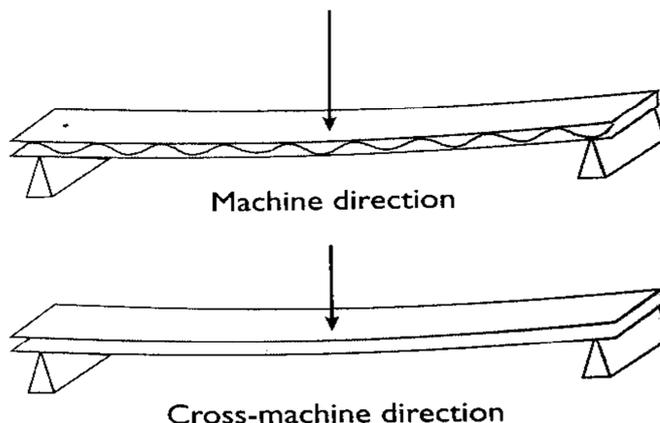
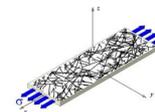


Рис. 4. Схема измерения структурной жесткости

Из рис. 5 видно, что отмечается практически прямолинейная зависимость между показателем СЖ и прочностью ящика *VCT* для всех образцов гофроящиков. При этом линии тренда для гофроящиков с гофром «В» и «С» совпадают. Уравнения, отражающие зависимость *VCT* от СЖ также практически совпадают. Это значит, что между данными показателями хорошая корреляция. В целом полученные результаты позволяют предложить простую формулу для оценки показателя *VCT* гофроящиков на основе СЖ:

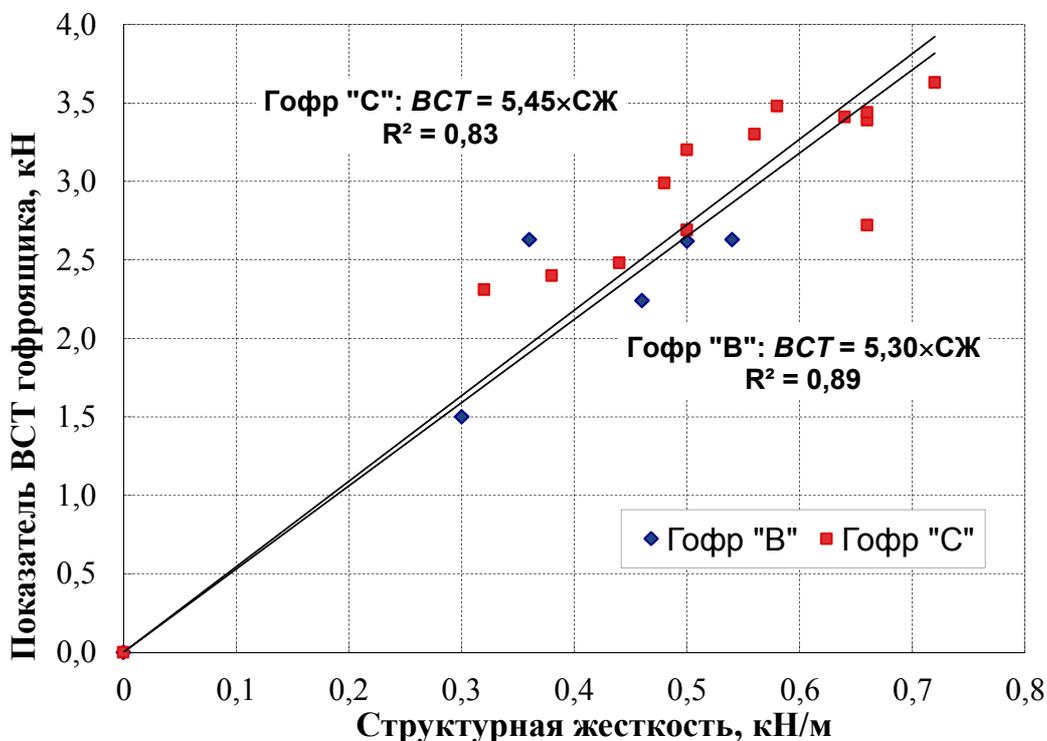
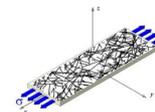


Рис.5. Влияние показателя структурной жесткости гофрокартона (гофры "В" и "С") на показатель *VCT*



$$BCT = 5,3 \div 5,9 \times CJ, \quad (3)$$

где  $CJ$  – структурная жесткость в кН/м.

В отличие от формул (1) и (2), различных для гофры «В» и «С», данная формула (3) справедлива для обеих типов гофры «В» и «С» трехслойного гофрокартона и не требует знания его толщины. Таким образом, можно отметить, что по результатам проведенных промышленных испытаний новый показатель  $CJ$  гофрокартона показывает более лучшую корреляцию с показателем прочности гофроящиков  $BCT$ , чем это показывает традиционный показатель  $ECT$ . Однако база данных пока не так велика и необходимо набрать больше экспериментальных данных.

На рис. 6 показана взаимосвязь показателей  $CJ$  и  $ECT$ . Из графиков рис. 6 видно, что с ростом показателя  $CJ$  растет и показатель  $ECT$ . При этом для гофра «В» отмечается прямолинейная зависимость, а для гофра «С» отмечается степенная зависимость, где с ростом  $CJ$  рост  $ECT$  замедляется. Эмпирическая формула, отражающая взаимосвязь между  $CJ$  и  $ECT$  также приводится в той же работе [1]:

$$CJ = 66,1 \times ECT \times h^2, \quad (4)$$

где  $h$  – толщина гофрокартона

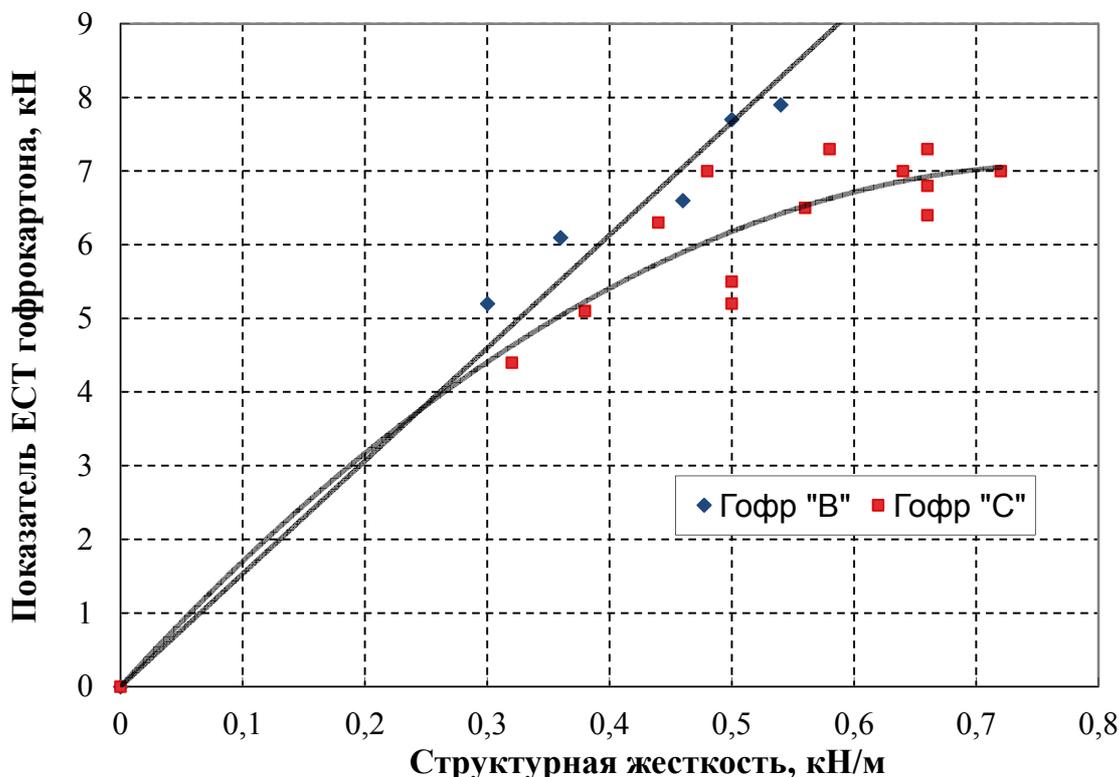
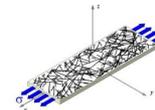


Рис.6. Взаимосвязь показателя структурной жесткости гофрокартона (гофры "В" и "С") и показателя  $ECT$



Из формулы (4) следует, что при одинаковом показателе  $E_{CT}$  показатель СЖ будет выше у того гофрокартона, который имеет большую толщину. Однако следует заметить, что формула (4) не вполне корректна. А именно, измерения  $E_{CT}$  и СЖ производятся в ортогональных, то есть взаимонезависимых направлениях и, если при измерении показателя  $E_{CT}$  ориентация образца не имеет значения, то для испытаний СЖ это имеет важное значение, особенно если плоские слои гофрокартона различны. Эти закономерности – влияние массы  $1 \text{ м}^2$  плоских слоев гофрокартона на показатель СЖ рассмотрено во 2-й части данной работы. Ниже приводится описание метода определения СЖ.

**Метод определения структурной жесткости гофрокартона. Методика ООО «Технобум-2».** Набор испытательных средств для метода СЖ, рис.7-10, состоит из двух параллельных уголковых опор, расположенных на расстоянии 90 мм, шириной около 60 мм и валика диаметром 20 мм с плоским участком шириной 6-7 мм. Используют подходящий динамометр, желательно, с ценой деления не хуже 0,2 Н.

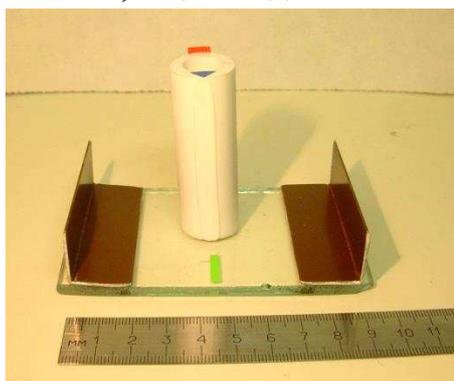


Рис.7. Набор испытательных средств для метода СЖ

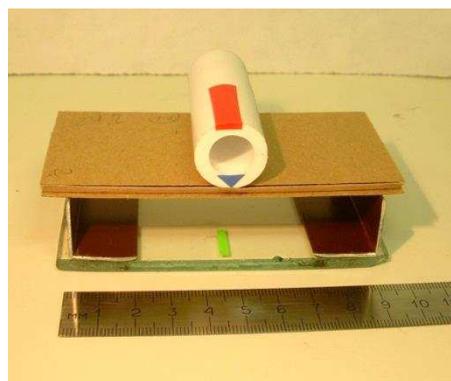


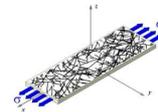
Рис.8. Расположение образца гофрокартона и валика на опорах



Рис.9. Образец гофрокартона длиной 100 мм (вдоль гофров) и шириной 50 мм устанавливают на двух опорах, в середину образца кладут валик и сверху прилагают усилие



Рис.10. В процессе приложения усилия на изгиб гофрокартон ломается и динамометр фиксирует пиковое значение усилия при разрушении гофрокартона



Образец гофрокартона размером 100×50 мм (100 мм вдоль гофров) ставят на 2 опоры на расстоянии 90 мм и нагружают в середине образца через валик диаметром 20 мм. Пиковое значение усилия, при котором происходит излом, фиксируется динамометром. В данном случае результат 26,6 Н, показанный динамометром, надо умножить на 0,02, чтобы пересчитать результат в кН/м. Получим значение СЖ = 0,532 кН/м. Для получения надежных результатов параллельно испытывают не менее 3 образцов. При обработке результатов определяют среднее значение.

Следует отметить, что при другом расстоянии между опорами или при другой ширине образца результат – разрушающее усилие – будет иным. Данное расстояние между опорами, 90 мм, подбиралось экспериментально и было выбрано как оптимальное, в том числе оно близко к реальным условиям разрушения гофроящиков.

#### **Выводы (к части 1):**

1. Исследована зависимость прочности гофроящиков *ВСТ* от традиционного показателя – сопротивление сжатию вдоль гофров – *ЕСТ*. Обоснована математическая зависимость *ВСТ* от *ЕСТ* на основе анализа промышленных гофроящиков производства ГП «ПЦБК».

2. Проведен анализ механизма разрушения гофроящиков в штабелях. Отмечается различие механизмов разрушения по методам *ЕСТ* и *ВСТ*.

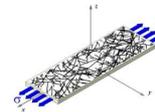
3. Предложен новый для отечественной практики метод анализа гофрокартона – структурная жесткость (СЖ), который (в отличие от метода *ЕСТ*) имеет механизм разрушения, аналогичный механизму разрушения гофроящиков. Показано, что показатель СЖ имеет хорошую корреляцию с прочностью гофроящиков *ВСТ*. Приводятся математические выражения зависимости *ВСТ* от СЖ.

4. Приводится подробное описание нового метода определения структурной жесткости, разработанного ООО «Технобум-2».

*Продолжение работы см. в Части 2.*

#### Список литературы.

1. Perkins S., Schnell Ph. The Corrugated Containers Manufacturing Process. Ed. by F. Kling. Atlanta, GA. TAPPI Press, 2000.



## О МЕХАНИЗМЕ РАЗРУШЕНИЯ ГОФРОЯЩИКОВ И КОМПРЕССИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ГОФРОКАРТОНА. ЧАСТЬ 2.

А.М. Идиатуллин<sup>1</sup>, Е.А. Глезман<sup>2</sup>, А.М. Гурьянов<sup>2</sup>, В.А. Житнюк<sup>2</sup>, И.П. Рябов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «Технобум-2», п. Правдинский, Московская обл., Россия

<sup>2</sup>ГП «Пермский ЦБК», г. Пермь

*Проведены исследования влияния каждого из двух плоских слоёв картона на структурную жесткость (СЖ) гофрокартона. Показано, что внутренний и наружный слой гофрокартона оказывают различное влияние на показатель СЖ и прочность гофроящика. Показан возможный путь снижения массоемкости гофрокартона при сохранении прочностных показателей гофроящика.*

## ON DESTRUCTION OF CORRUGATED CONTAINERS AND COMPRESSION STRENGTH OF CORRUGATED CARDBOARD. PART 2.

A.M. Idiatullin<sup>1</sup>, E.A. Glezman<sup>2</sup>, A.M. Guryanov<sup>2</sup>, V.A. Zhitnyuk<sup>2</sup>, I.P. Ryabov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>"Technoboom-2" Ltd., Pravdinsky, Moscow region, Russia

<sup>2</sup>"PermCBK", Perm, Russia

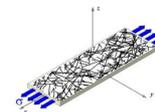
*The influence of each of the two flat layers of cardboard on the corrugated cardboard's Flexural Stiffness (FS) level has been investigated. The inner and outer layers of corrugated board have been shown to have different effects on the FS index and strength of corrugated boxes. A possible way to reduce the mass and volume of corrugated board while maintaining its strength properties has been demonstrated.*

Фактор влияния массы 1 м<sup>2</sup> каждого из двух плоских слоёв картона на показатель структурной жесткости (СЖ) гофрокартона был исследован в лаборатории ООО «Технобум-2».

В качестве основы использовали фабричный двухслойный гофрокартон: плоский слой 128 г/м<sup>2</sup> + полуцеллюлозная гофробумага массой 113 г/м<sup>2</sup> (+7 г клея). Общая масса двухслойного гофрированного картона-основы 285 г/м<sup>2</sup>.

К данной основе – двухслойному гофрокартону – приклеивали в лабораторных условиях плоские слои картона разной массы от 104 до 189 г/м<sup>2</sup> (по 5 параллельных образцов) после чего выдерживали 19 час и испытывали на показатель СЖ. Получали 8 вариантов склеенного трехслойного гофрокартона разной массы, где один плоский слой 128 г/м<sup>2</sup> и гофробумага 113 г/м<sup>2</sup> оставались неизменными), плюс контрольный вариант двухслойного гофрокартона. Всего 9 вариантов.

Образцы изготовленного трехслойного гофрокартона разной массы испытывали на показатель СЖ по новой методике (см. Часть 1), а также на традиционный показатель *ECT*. При этом образцы гофрокартона



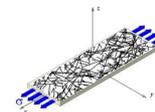
100×50 мм испытывали, прилагая изгибающее усилие как на одну, так и на другую сторону гофрокартона. Сторона, на которую прилагали усилие, условно считалась внутренней стороной гофрокартона. Результаты представлены в табл. 1 и на графиках рис. 1-4.

В табл. 1 показаны данные, из которых видно, что показатель структурной жесткости СЖ зависит от того, на какую сторону гофрокартона прикладывается изгибающее усилие, а для показателя *ECT* это не имеет значения, так как усилие прилагается вдоль гофров и не зависит от расположения плоских слоёв.

Таблица 1. Результаты испытаний гофрокартона на показатели СЖ и *ECT* при разной массе плоских слоёв. Гофробумага 113 г/м<sup>2</sup>, гофр «В».

Вариант	Масса приклеенного слоя, г/м <sup>2</sup>	Масса по слоям: внутр-гоф-наруж	Общая масса гофрокартона, г/м <sup>2</sup>	СЖ, кН/м (усилие на внутренний слой)		ECT, кН/м
				новый слой внутри	новый слой снаружи	
0в	0 исходный	0 – 113 – 128	285	0,131	–	2,73
0н	0 исходный	128 – 113 – 0	285	–	0,210	
1в	104	104 – 113 – 128	396	0,30	–	4,17
1н	104	128 – 113 – 104	396	–	0,334	
2в	114	114 – 113 – 128	406	0,335	–	4,35
2н	114	128 – 113 – 114	406	–	0,356	
3в	122	122 – 113 – 128	415	0,372	–	4,80
3н	122	128 – 113 – 122	415	–	0,350	
4в	127	127 – 113 – 128	420	0,372	–	4,93
4н	127	128 – 113 – 127	420	–	0,375	
5в	136	136 – 113 – 128	429	0,406	–	4,96
5н	136	128 – 113 – 136	429	–	0,368	
6в	145	145 – 113 – 128	438	0,441	–	5,07
6н	145	128 – 113 – 145	438	–	0,368	
7в	170	170 – 113 – 128	463	0,464	–	5,67
7н	170	128 – 113 – 170	463	–	0,384	
8в	189	189 – 113 – 128	482	0,480	–	5,85
8н	189	128 – 113 – 189	482	–	0,382	

На рис. 1 и рис. 2 показана зависимость величины показателя *ECT* от массы приклеенного слоя и от общей массы гофрокартона. Из рис. 1 видно, что с увеличением массы приклеенного плоского слоя картона показатель *ECT* пропорционально растет. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. И в данном случае зависимость *ECT* от массы приклеенного плоского слоя картона можно описать уравнением  $ECT = 0,017x + 2,63$ , где



$x$  – масса приклеенного слоя. При этом величина достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,98$ . Общая масса гофрокартона здесь и далее рассчитывается как сумма основы  $285 \text{ г/м}^2$  плюс масса плоского слоя.

Для наглядности на рис.2 показан график зависимости  $ECT$ , но уже от общей массы гофрокартона, которая растет за счет увеличения массы приклеенного плоского слоя. Зависимость  $ECT$  от общей массы гофрокартона (в диапазоне от 250 до  $500 \text{ г/м}^2$ ) хорошо описывается уравнением  $ECT = 0,017x - 2,21$ , где  $x$  – общая масса гофрокартона.

Фактически на рис. 1 и 2 подтверждается известная закономерность о том, что показатель  $ECT$  гофрокартона растет пропорционально увеличению массы гофрокартона (в данном случае для гофра «В»).

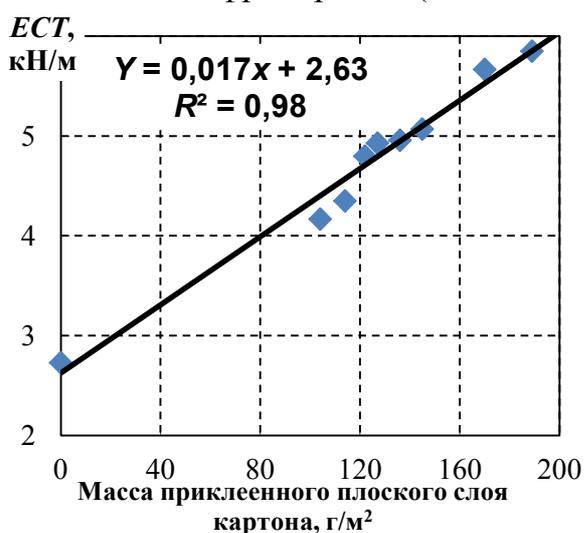


Рис.1. Влияние массы приклеенного слоя гофрокартона на показатель  $ECT$  гофрокартона

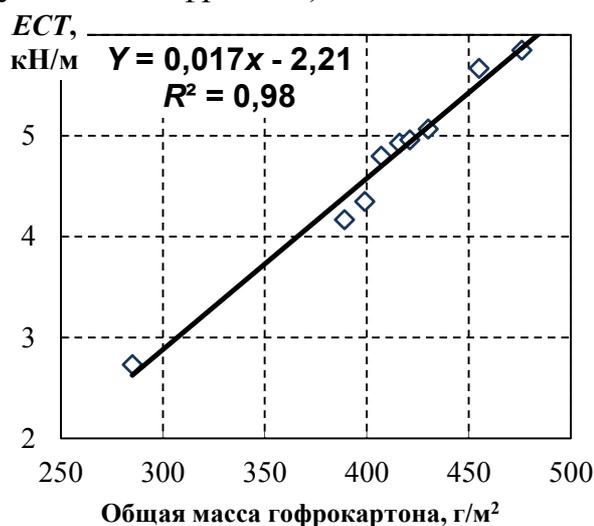


Рис.2. Влияние общей массы гофрокартона на показатель  $ECT$  гофрокартона при приклеивании плоского слоя разной массы

Теперь посмотрим, как меняется новый показатель СЖ гофрокартона от массы приклеенного плоского слоя, и от того, на какую из сторон гофрокартона прикладывается изгибающее усилие.

На рис. 3 показана зависимость влияния массы приклеенного плоского слоя для двух разных случаев:

- 1) усилие прикладывается на приклеенный новый слой, то есть он является как бы внутренним и условно расположен внутри гофроящика;
- 2) усилие прикладывается на первичный плоский слой ( $128 \text{ г/м}^2$ ) гофрокартона и этот слой является как бы внутренним, а приклеенный слой разной массы расположен снаружи.

Из рис. 3 видно, что в первом случае, когда усилие прикладывается на новый приклеенный слой (он условно внутри), то показатель СЖ пропорционально растет с ростом массы  $1 \text{ м}^2$  приклеенного слоя.

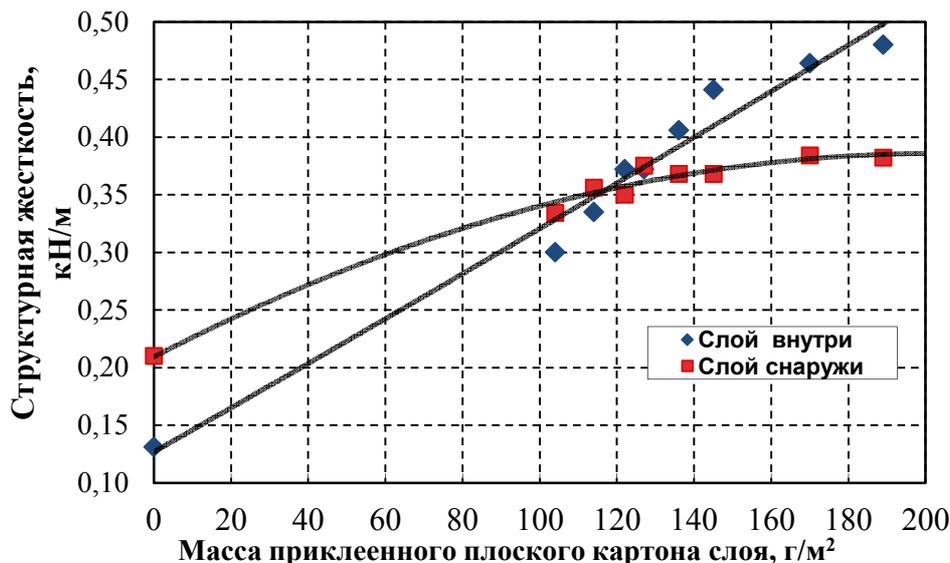
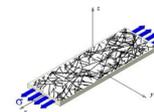


Рис.3. Влияние массы и расположения приклеенного плоского слоя картона на показатель структурной жесткости гофрокартона

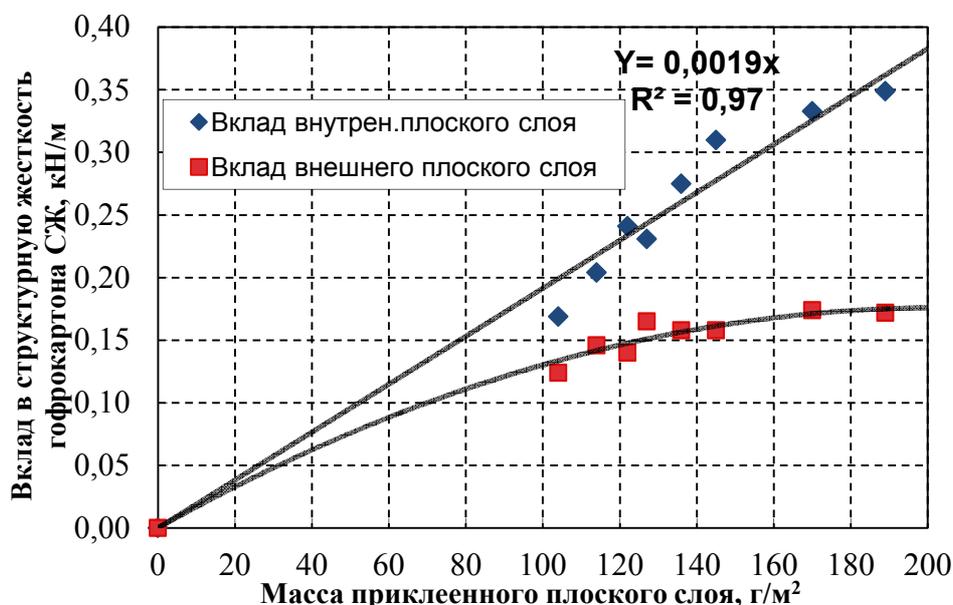
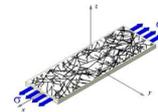


Рис.4. Вклад в структурную жесткость гофрокартона внутреннего и внешнего плоских слоёв картона в зависимости от массы плоских слоёв

А во втором случае, когда приклеенный слой расположен снаружи и усилие прикладывается к первому плоскому слою (128 г/м<sup>2</sup>), то заметный рост СЖ отмечается до массы приклеенного слоя примерно 120-125 г/м<sup>2</sup>, а далее роста практически не отмечается.

На рис. 4 показана величина прироста СЖ для тех же образцов гофрокартона. Величина прироста рассчитывалась как разница между СЖ склеенного трехслойного гофрокартона и СЖ исходного двухслойного гофрокартона-основы до приклеивания второго плоского слоя.

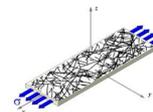


Из рис. 4 видно, что прирост или вклад в СЖ приклеенного плоского слоя зависит от того, с какой стороны расположен этот слой. Если внутри (к нему прикладывается изгибающее усилие), то с ростом массы плоского слоя прирост СЖ гофрокартона идет практически прямопропорционально с ростом массы плоского слоя. При этом величина прироста СЖ хорошо отражается уравнением:  $Y = 0,0019x$ , где  $Y$  – прирост СЖ в кН/м, а  $x$  – масса приклеенного плоского слоя в  $г/м^2$ . Если же приклеенный плоский слой находится снаружи (а усилие прикладывается к другому – внутреннему слою), то вклад в СЖ приклеенного слоя постепенно снижается и при массе слоя выше  $125 г/м^2$  растет очень медленно.

В заключение, влияние слоёв можно наглядно отразить следующим примером. Возьмем исходный гофрокартон с симметричным подбором слоёв 125-112-125  $г/м^2$ . Получим структурную жесткость гофрокартона примерно 0,365 кН/м – одинаковую СЖ при изгибающей нагрузке в обе стороны. Далее два варианта. Первый вариант. Заменяем внутренний слой картона с 125 на 150  $г/м^2$ . Подбор слоёв станет 125-112-150. Здесь получим величину СЖ примерно 0,43-0,44 кН/м, то есть рост СЖ, а значит и прочности гофроящика примерно на 20 %. Второй вариант. Тот же плоский слой 150  $г/м^2$  приклеим взамен наружного слоя 125  $г/м^2$ . То есть подбор будет 150-112-125. В этом случае, как показали эксперименты, структурная жесткость гофрокартона составит примерно 0,375 кН/м, то есть рост составит всего 2-3 %. То есть, в зависимости от того как будут расположены плоские слои гофрокартона мы можем получить рост прочности гофроящиков либо на 20 % либо на 3 %. При этом общая масса гофрокартона и показатель ЕСТ будут одинаковыми.

#### **Выводы (к части 2):**

1. Проведены исследования влияния каждого из двух плоских слоёв картона на структурную жесткость (СЖ) гофрокартона. Данные исследования проведены впервые в отечественной практике.
2. По результатам исследований установлено, что именно масса и прочность внутреннего слоя гофрокартона, на который прикладывается распирающая или изгибающая нагрузка изнутри гофроящика, оказывает ключевую роль на показатель СЖ и прочность самого гофроящика. Влияние наружного слоя на прочность гофроящика значительно меньше.
3. Полученные результаты указывают путь к снижению массоемкости и повышению прочности гофроящиков.



## РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ БУМАЖНО-КАРТОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**С.Ю. Кожевников, И.Н. Ковернинский**

*ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», Нижегородская обл., г. Дзержинск, Россия*

*Рассматриваются современные функциональные химические продукты, выпускаемые ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», добавляемые в бумажную массу для повышения качества продукции и экономических показателей производства. Дается краткая характеристика проклеивающим, упрочняющим, удерживающим, отбеливающим, биоцидным и пеногасящим продуктам.*

## DEVELOPMENT OF THE PRODUCTION OF CHEMICAL PRODUCTS FOR PAPER AND CARDBOARD MATERIALS

**S.Yu. Kozhevnikov, I.N. Koverninsky**

*"SKIF Special Chemicals" Ltd., Nizhny Novgorod region, Dzerzhinsk, Russia*

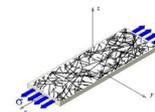
*The paper examines modern functional chemical products, produced by LLC "SKIF Special Chemicals", added to the pulp to improve product quality and economic indices of production. A brief description of sizing, reinforcing, retaining, bleaching, defoaming and biocidal products is given.*

Современной технологии бумаги и картона характерно использование широкого спектра химических вспомогательных продуктов [1]. Особую значимость их применение имеет при переработке макулатуры [2]. Предприятие «СКИФ Спешиал Кемикалз» по производству и поставке химических продуктов создавалось в России как альтернатива зарубежным фирмам. В настоящее время это современное химическое предприятие, оснащенное передовым оборудованием и технологиями для производства основных групп высококонкурентных химических продуктов для решения задач выпуска качественной бумаги и картона с экономической привлекательностью. Продукты успешно применяются более чем на 60 предприятиях России, а также на фабриках стран СНГ.

Кратко рассмотрим химически продукты и технологические инновации в решении задач производства бумаги и картона с их применением.

Химические продукты для придания гидрофобных свойств бумажно-картонной продукции в массе (проклейка в массе) и поверхностной проклейкой представлены в табл. 1.

Эмульсии клеев на основе АКД производятся заводом из импортного воска АКД, а клеи АСА синтезируются на заводе, преимущественно из



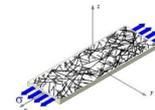
импортного сырья. Для получения рабочих растворов клея АСА непосредственно на бумажных и картонных фабриках, разработаны, производятся и поставляются эмульгирующие установки.

Полимерный клей «Ультрасайз SP-312» синтезируется на предприятии. Испытания на промышленных предприятиях в технологии поверхностной проклейки в композиции с катионными крахмалами дали положительные результаты, которые являются обоснованием перспективности клея. Состав и технология клея отрабатываются для оптимизации его удельного расхода в пределах 0,5-1,5 кг/т.

Таблица 1. Химические продукты для придания гидрофобных свойств бумаге и картону

	Название продукта и химическая основа	Инновации в технологии бумаги и картона
1.	Клеи «Ультрасайз», катионные водные эмульсии димеров алкилкетена концентрацией от 15 до 22 % (проклейка в массе)	Повышение эффективности клеев: повышение удержания и фиксации частиц клея на волокне; увеличение доли прореагировавших димеров с целлюлозой, ведущей к снижению удельного расхода
2.	Клей «Ультрасайз R-ASA», 99-99,5 %-ный маслоподобный продукт ангидридов алкенилсукциновой (алкниилантарной) кислоты (проклейка в массе).	Повышение стабильности эмульсий клея, ингибирование гидролиза продукта, ингибирование гомокоагуляции частиц клея, каталитическое ускорение гетероадагуляции на волокне.
3.	Полимерный клей «Ультрасайз SP-312», поликатионный, $C, \% = 19-23$ ; $\mu_{20^{\circ}C} = 30-100$ сПа, при 20 °С. Продукт для поверхностной проклейки. Применяется разбавленным до концентрации 0,5-1,0 %	Повышение проклеивающей и упрочняющей эффективности клеев от химической природы и соотношения олигомеров в сополимере

В табл. 2 представлены химические продукты для повышения удержания компонентов бумажной массы (мелкого волокна, анионных загрязнений, смолистых веществ, катионных и анионных клеев, катионных и анионных упрочняющих средств).



Фиксатор «Ультрафикс Р-127» производится из импортного сырья, а фиксатор «Полиамин ССК» является собственной разработкой и синтезируется на заводе, но также из импортных мономеров.

Таблица 2. Химические продукты для повышения удержания компонентов массы в бумаге и картона (фиксаторы)

	Название продукта и химическая основа	Инновации в технологии бумаги и картона
1.	Фиксатор катионный «Ультрафикс Р-127», водный раствор на основе полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПОЛИДАДМАХ)	а) изучение влияния фиксаторов с высокой плотностью катионных зарядов макромолекул на электрокинетический потенциал массы; б) изучение влияния видов и количества адсорбированных (зафиксированных) компонентов массы на механическую прочность бумаги;
2.	Фиксатор катионный «Полиамин ССК», водный раствор сополимера диметиламинпропиламина и эпихлоргидрина	в) изучение влияния фиксаторов на качество подсеточной воды

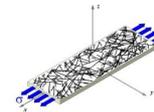
В табл. 3 представлены синтетические химические продукты для повышения механической прочности и жесткости бумаги и картона.

Таблица 3. Синтетические химические продукты для повышения прочности бумаги и картона в мокром и сухом виде

	Название продукта и химическая основа	Направление научно-производственных работ
1.	«Ультрарез», продукт для придания влагопрочности, химическая основа - полиаминполиамидэпихлоргидринный сополимер в виде водных растворов	а) изучение влияния продуктов «Ультрарез» на электрокинетический потенциал массы; б) изучение влияния совместного применения продуктов «Ультрарез» на электрокинетический потенциал массы, механическую прочность и жесткость бумаги и картона
2.	«Ультрарез ДС», продукт для повышения прочности бумаги и картона в сухом виде, это водные растворы полиакриламидных сополимеров	

Оба химических продукта «Ультрарез» синтезируются на заводе. Продукт для повышения прочности в сухом виде является собственной разработкой. Продукт совершенствуется под изменяющиеся условия применения и задачи придания прочности.

Наиболее распространенным продуктом для повышения механической прочности бумаги и картона, особенно макулатурных видов, является



крахмал катионный. С 2015 г. предприятие «СКИФ Спешиал Кемикалз» начало выпуск для целлюлозно-бумажной промышленности крахмала катионного под торговой маркой «Динадин». Катионный крахмал выпускается по техническим условиям ТУ 9187-024-88593806-2015 «Препарат для повышения физико-механических показателей бумаги и картона «Катионный крахмал Динадин». Планируется выпускать три марки катионного крахмала Динадин:

- Динадин CS 537;
- Динадин CS 671;
- Динадин CS 910.

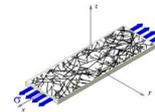
Характеристики марок крахмала представлены в табл. 4.

Таблица 4. Технические характеристики катионного крахмала Динадин

Наименование показателя	Нормы на марки крахмала Динадин		
	CS 537	CS 671	CS 910
Внешний вид	Однородный порошок		
Цвет	Белый. Допускается желтоватый оттенок.		
Запах	Свойственный данному виду крахмала, без постороннего запаха		
Массовая доля влаги, %	не более 18,0		
Степень замещения (катионизации) крахмала в расчете на сухое вещество крахмала, моль/моль	не менее 0,030	не менее 0,045	не менее 0,060
Водородный показатель, рН	4,5-9,0		

«Катионный крахмал Динадин» является производным нативного кукурузного крахмала горячего способа получения. Катионизацию крахмала проводят сухим способом в присутствии различных добавок и катионизирующего агента. В качестве катионизирующего агента используется четвертичный амин.

На текущем первом этапе осваивается технология катионирования крахмала марки Динадин CS 537 со степенью катионизации не менее 0,03, на втором и третьем этапе, соответственно, будут освоены технологии катионирования крахмала Динадин CS 671 со степенью катионизации не менее 0,045 и Динадин CS 910 со степенью катионизации не менее 0,06. Предприятие будет постепенно наращивать мощности и к осени планируется выйти на проектную мощность первой очереди – 18 000 т/год. В дальнейшем планируется запустить вторую очередь – 18 000 т/год.



«Катионный крахмал Динадин» предназначен для повышения физико-механических показателей бумаги и картона при проклейке или добавлении в бумажную массу на основе целлюлозы или макулатуры в количестве 5-10 кг/т. Данный продукт применяется при проклейке бумажной массы в нейтральной или кислой среде. Продукт также способствует удержанию мелочи и улучшению обезвоживания бумажной массы.

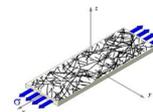
В табл. 5 представлены химические продукты – биоциды, оптические отбеливатели и пеногасители.

Таблица 5. Биоциды, оптические отбеливатели, пеногасители

Название продукта и химическая основа	
1.	Биоциды: «Ультрацид 50 МСТ» на основе соединений хлорометилизотиозолонов; «Ультрацид 330» на основе дибромонитрилопропионамида; «Ультрацид 500» на основе глутарового альдегида; «Ультрацид 12МВТ» на основе метиленбистиоцианата
2.	Оптические отбеливатели: «Ультралайт МС», «Ультралайт ДМ», являются производными диамино-стильбендисульфокислот
3.	Пеногаситель: «Диспфоам 592» – высокоэффективный продукт для снижения вспенивания массы и оборотной воды

Рассмотренные химические продукты в современной технологии составляют базовый комплекс для решения основных задач повышения качества продукции и экономической эффективности производства бумаги и картона.

Что касается инноваций ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз» для бумаги и картона, то они основаны на углубленном изучении химии процессов применения химических продуктов в технологии. Большой опыт работы с подавляющим количеством предприятий России показал необходимость индивидуального подхода к каждому акту применения химического продукта и выработки оптимальных условий максимально эффективного влияния на процесс. Проводимые в постоянном режиме исследования и опытно-промышленные испытания, являются комплексной работой, выполняемой с целью разработки и внедрения технологии высокопрочных бумажно-картонных материалов различного назначения на основе новых систем химических продуктов «СКИФ Спешиал Кемикалз». В плане достижения цели, разрабатываются новые прогрессивные схемы применения уже освоенных химических продуктов, разрабатываются и испытываются новые пер-



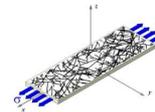
спективные продукты, как, например, последние разработки - «Полиамин ССК, «Ультрасайз SP-312», катионный крахмал «Динадин».

Эта работа ведется в сотрудничестве нашего предприятия с кафедрой технологии бумаги и картона ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» (с 2015 г. объединенное учебное учреждение СПбГТУРП и университета Технологий и дизайна, Санкт-Петербург), кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства САФУ и рядом промышленных предприятий России.

В заключение приглашаем к деловому партнерству предприятия России и СНГ, в стремлении которых овладеть прогрессивными технологиями использования химических продуктов и получить надежную отечественную основу эффективной химизации производственных процессов.

#### Список литературы:

1. Фляте Д.М. Свойства бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1986. 680 с.
2. Кожевников С.Ю., Ковернинский И.Н. Химия и технологии СКИФ для бумаги. Изд-во: Сайменского ун-та прикладных наук, г. Иматра, Финляндия, 2010. 91 с.



## ПРОЕКТ РЕАЛИЗАЦИИ АДАПТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ФМ) ДЛЯ СИЗОД

**А.Ю. Иванов, А.В. Лянг**  
*АО «Сорбент», Пермь, Россия*

*Данный проект выполняется с участием российских высших учебных заведений в рамках комплексного создания адаптивного производства сорбентов и ФМ для нужд противогазовой техники.*

Выпускаемые сегодня в РФ ФМ для СИЗОД малоприемлемы, их производство может быть утрачено.

Цель проекта – разработка технологии ФМ, включая создание ФМ с пониженными проницаемостью по аэрозолям и сопротивлением потоку воздуха: ФМ-1 для гражданских, ФМ-2 для промышленных противогазов.

Проведенные исследования позволили подобрать рецептуры для ФМ-1 и ФМ-2, опробовать технологию их получения.

Проект находится на стадии приемочных испытаний.

Планируется изготовление ФМ-1 и ФМ-2 в РФ.

## PROJECT OF IMPLEMENTATION ADAPTIVE PRODUCTION OF FILTERING MATERIALS (FM) FOR PPE FOR RESPIRATORY PROTECTION

**A. Ivanov, A. Lyang**  
*JSC "Sorbent", Perm, Russia*

*The project is made with the participation of Russian higher education institutions in the framework of complex adaptive production of sorbents and FM for the needs of anti-gas protection equipment.*

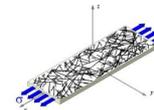
FM manufactured in Russia nowadays are not fully acceptable, and their production may be ended.

The aim of the project is development of technology of FM, including the establishment of FM with reduced permeability of aerosols and reduced resistance to air flow: FM-1 for civil, FM-2 for industrial gas masks.

The conducted research works allowed to work out the recipes for FM-1 and FM-2, to test the technology of their receipt.

The project is at stage of acceptance testing.

It is planned to manufacture FM-1 and FM-2 in the Russian Federation.



## КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ БУМАЖНОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ ПРОФИЛОМЕТРИИ

**Д.А. Фокин**

ООО «Брукер», Москва, Россия

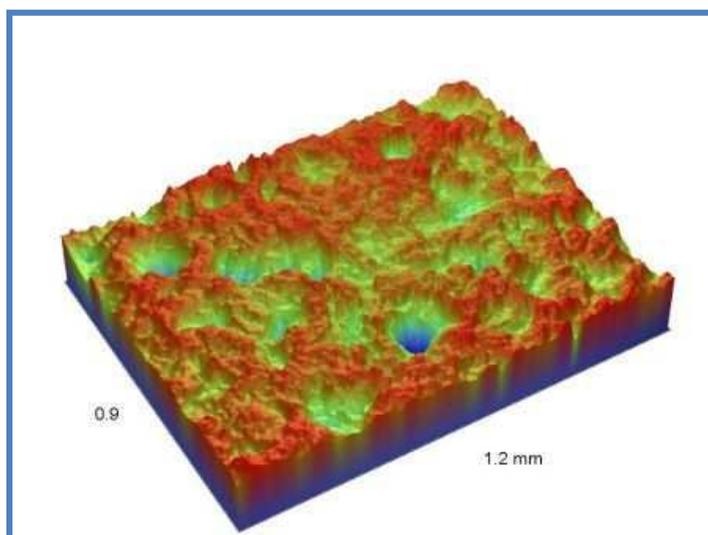
*В настоящее время все более остро встают вопросы, связанные с экспресс-анализом качества различных поверхностей в широком спектре производственных циклов. При производстве бумажной продукции такой контроль также является одним из ключевых слагаемых успеха. Оптическая сканирующая профилометрия Bruker является высокоточным бесконтактным методом, успешно решающим задачи измерения шероховатости и топографии бумажной поверхности.*

### QUALITY CONTROL FOR PAPER PRODUCTION BY SCANNING OPTICAL PROFILERS

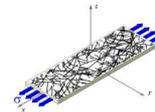
**D.A. Fokin**

Bruker, Moscow, Russia

*Fast quality control becomes more and more important in the last years for wide range of different applications. It is as well one of the most critical points in paper industry. We will present scanning optical profilers as a noncontact and high resolution technique for roughness and topography measurements on paper surface.*



SOM изображение бумаги, 0,9×1,2 мм<sup>2</sup>. По полученному изображению измерены параметры шероховатости Rq ; Ra, Rz, Sa, Sz и т.д.



## ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ГОФРОМАТЕРИАЛОВ – ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ОПЫТ ПРАКТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ

**Е.В. Дьякова<sup>1</sup>, А.В. Гурьев<sup>1</sup>, С.Ю. Замыслов<sup>2</sup>, В.В. Тюрикова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>ОАО «Группа «Илим», Россия

*Представлены результаты исследований и опытно-промышленных испытаний, направленных на повышение и регулирование уровня трещиностойкости тарного картона при условии сохранения нормативных значений других характеристик качества.*

## FRACTURE TOUGHNESS OF CORRUGATED MATERIALS – THEORETICAL ASPECTS AND PRACTICAL EXPERIENCE EVALUATION

**E. Dyakova<sup>1</sup>, A. Guriev<sup>1</sup>, S. Zamylov<sup>2</sup>, V. Tyurikova<sup>1</sup>**

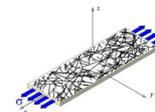
<sup>1</sup>Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

<sup>2</sup>Ilim Group, Russia

*The results of studies and pilot tests aimed at improving and regulation of the fracture toughness level of containerboard while maintaining normative values of other quality characteristics are presented.*

Целлюлозно-бумажные материалы, как и любые другие, имеют дефекты структуры, которые инициируют процессы разрушения бумаги и картона при их производстве, обработке и переработке. К производственным дефектам следует отнести трещины и складки на кромках полотна, костру и узелки волокон в структуре, которые вызывают обрывность и другие проблемы при натяжении бумаги в процессах прессования, сушки и каландрирования. В ходе обработки и переработки бумаги и картона явные и скрытые дефекты структуры приводят к обрывам при прохождении полотна через транспортные системы печатных и копировальных устройств, растрескиванию гофрированного картона при рилевке и фальцовке, разрушению бумажных мешков и пакетов при их наполнении и транспортировании и т.д.

При изучении указанных проблем следует учитывать, что с конца XX в. происходит непрерывное увеличение производительности БДМ/КДМ, гофроагрегатов, автоматических линий для гофро- и коробочной тары, полиграфического оборудования и др. Одновременно для всех массовых видов бумаги происходит постепенное уменьшение массоемкости и смещение баланса полуфабрикатов в сторону использования сырья



с более низкими бумагообразующими свойствами. При этом требования к физико-механическим свойствам бумаги и картона не снижаются, а, напротив, ужесточаются, прежде всего, за счет расширения номенклатуры показателей.

Для анализа и учета влияния дефектов в практике оценки потребительских свойств бумаги и картона используется характеристика  $FT$  (*Fracture Toughness*) – трещиностойкость, оцениваемая с помощью энергетического критерия разрушения –  $J$ -интеграла, на основе стандартной процедуры. Значимый вклад в исследования теоретических и прикладных вопросов трещиностойкости целлюлозно-бумажных материалов внесли работы профессора В.И. Комарова [1...3], который первым из отечественных ученых обратил внимание на актуальность и перспективность данного направления механики разрушения бумаги и картона.

Известной особенностью структуры бумаги и картона является нелинейный характер зависимости «напряжение-деформация», которая помимо упругой имеет вязко-упругую и пластическую составляющие. Поведение материала в указанных областях деформирования определяет устойчивость структуры к возникновению и развитию микро- и макродефектов.

Сопротивление развитию трещин в структуре материала –  $J$ -интеграл, представляет собой сложную функцию, связывающую критические напряжения в вершинах трещины и критические значения удлинения, при которых материал неизбежно разрушится (рис. 1) [4, 5]. Измерить и оценить сопротивление бумаги или картона развитию трещин можно лишь при их моделировании в виде строго заданного искусственного дефекта.

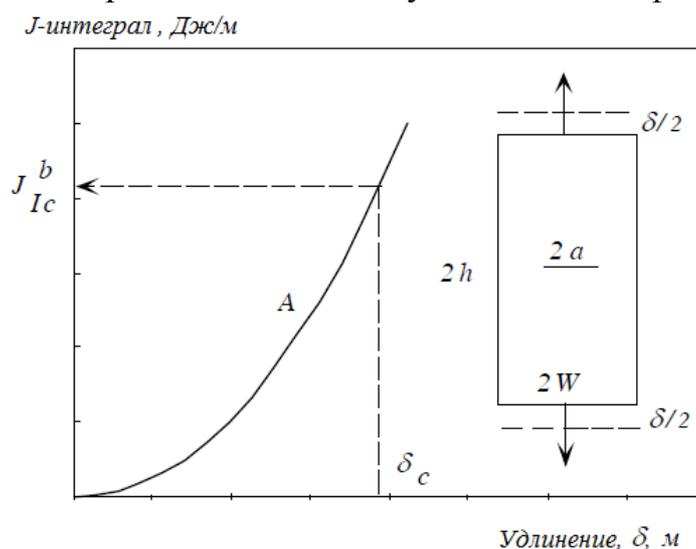
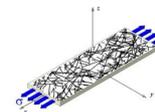


Рис. 1. Физический смысл и принцип определения трещиностойкости



С момента опубликования в 1995 г. и до недавнего времени единственным стандартизованным методом измерения трещиностойкости был стандарт SCAN-P77:95 [6]. На его основе был разработан и в 2013 г. введен в действие международный стандарт ISO/TS 17958:2013 [7]. Метод измерения трещиностойкости аппаратно реализован в виде специализированной разрывной машины L&W Tensile Tester with Fracture Toughness. Вместе с тем, за все время действия стандартов нормы по трещиностойкости для отдельных видов бумаги и картона так и не были унифицированы.

Таким образом,  $J$ -интеграл или, в соответствии с методикой измерения L&W – показатель трещиностойкости  $FT$  (*Fracture Toughness*) является мерой количественной оценки сопротивления развитию трещин в структуре бумаги и картона в вязко-упругой области деформирования и в области пластических деформаций в вершине трещины.

Применительно к гофро материалам высокий уровень трещиностойкости обеспечивает получение эластичных гофр и предотвращает растрескивание плоских слоев гофрированного картона при переработке (рилевка, биговка, рицовка и т.д.) и эксплуатации гофроящиков.

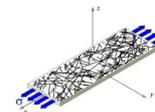
На одной из отечественных КДМ выполнен ряд исследований и опытно-промышленных испытаний, направленных на повышение и регулирование уровня трещиностойкости тарного картона при условии сохранения нормативных значений других характеристик качества.

Вначале были установлены типичные для данного производства значения трещиностойкости флютинга и крафт-лайнера, а также полуфабрикатов, из которых они изготавливаются. Результаты представлены в табл. 1 в виде индекса трещиностойкости  $IFT$ .

Таблица 1. Исходные значения индекса трещиностойкости полуфабрикатов и гофро материалов до проведения производственных экспериментов

Материал	Диапазон изменения $IFT$ , Дж·м/кг
Хвойная целлюлоза	10,2...11,2
Лиственная полуцеллюлоза	5,0...6,2
Флютинг	5,0...7,1
Крафт-лайнер	8,6...9,9

На основе анализа уровня трещиностойкости полуфабрикатов и продукции, а также их сопоставления с другими аналогичными гофро материалами, предложены и апробированы основные технологические мероприятия, способствующие решению проблемы растрескивания картона за счет регулирования и повышения его эластичности.



В табл. 2 представлены данные об изменении трещиностойкости картона, позволяющие оценить эффективность различных технологических приемов, реализованных при опытно-промышленных испытаниях:

- повышение числа Каппа хвойной целлюлозы на 15-20 единиц;
- комплексное повышение степени помола массы основного и покровного слоя на 5 и 10 °ШР соответственно;
- повышение доли покровного слоя на 5 % относительно общей массы картона;
- увеличение эффлюкса на 12 м/мин;
- снижение пористости по Герлею на 15 с.

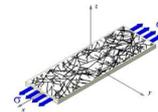
Таблица 2. Эффективность влияния технологических параметров на трещиностойкость картона

Технологические условия производства	Трещиностойкость FT			
	Абс. значение, Дж/м		Прирост, %	
	MD	CD	MD	CD
<i>Традиционная технология</i>	1,11	1,23	–	–
Повышение числа Каппа хвойной целлюлозы	1,43	1,64	+29	+33
Повышение степени помола массы	1,38	1,55	+24	+26
Повышение доли покровного слоя	1,55	1,55	+40	+26
Увеличение эффлюкса	1,50	1,61	+35	+31
Снижение пористости	1,31	1,59	+17	+29

Выбор указанных мероприятий был обусловлен тем, что сопротивление структуры картона возникновению и развитию трещин зависит от свойств используемых волокнистых полуфабрикатов и специфики параметров технологического режима конкретной КДМ, а также возможностей их регулирования.

Например, с позиции влияния свойств волокнистого сырья, с учетом результатов предварительных лабораторных исследований, предложены и проверены на практике два технологических приема:

- повышение числа Каппа целлюлозы после варки вплоть до максимально возможного значения при поддержании степени помола массы на существующем уровне;
- комплексное повышение степени помола полуфабрикатов основного и покровного слоев при сохранении действующего режима варки целлюлозы.



Как следует из табл. 2, оба апробированных технологических приема позволяют повысить трещиностойкость картона на 24...33 %. При этом сохраняется требуемый уровень других характеристик качества.

Особенности технологии производства гофрированного картона и изготовления тары методами ротационной и плоской высечки могут приводить к растрескиванию преимущественно внешнего слоя гофрокартона, т.е. со стороны покровного слоя крафт-лайнера.

Кроме того, анализ дефектных образцов гофротары показал, что распространение поверхностных трещин происходит только в поперечном направлении верхнего плоского слоя (вдоль линии гофр).

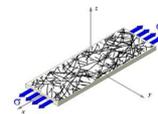
Предложенное повышение доли покровного слоя положительно отразилось на эластичности и уровне трещиностойкости крафт-лайнера, причем эффект от увеличения в составе картона количества разработанного хвойного полуфабриката наиболее явно сказывается при испытаниях образцов в машинном направлении, т.е. предотвращается возникновение и распространение трещин в поперечном направлении.

Основным технологическим фактором, влияющим на ориентацию волокон в структуре, и как следствие на анизотропию свойств картона (в т.ч. трещиностойкость) является соотношение скорости напуска массы и скорости сетки (эффлюкс). В ходе производственных экспериментов было показано, что увеличение эффлюкса с 33 до 45 м/мин позволяет целенаправленно повысить трещиностойкость и эластичность крафт-лайнера более чем на 30 %.

Еще одним существенным фактором, влияющим на трещиностойкость картона, является повышенная пористость его структуры. Высокая пористость картона может вызывать чрезмерное проникновение неклеястеризованного крахмала в крупные поры полотна при склеивании плоского и гофрированного слоев. Как следствие, это может служить причиной растрескивания картона вдоль линий склейки по вершинам гофр.

Регулирование пористости возможно либо повышением давления прессования на последнем прессе, либо поддержанием степени разработки бумажной массы на максимально возможном уровне.

Применительно к технологическим условиям обсуждаемых экспериментов использование повышенного давления прессования было невозможно вследствие конструктивных особенностей прессовой части КДМ.



В связи с этим были получены партии крафт-лайнера с пониженной пористостью (от 50 до 100 с по Герлею) путем повышения степени помола массы основного и покровного слоев картона.

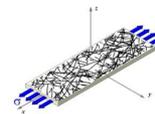
При этом установлено, что уплотнение структуры картона за счет разработки волокна приводит к достаточно явному повышению трещиностойкости картона. В поперечном направлении прирост трещиностойкости составил около 30 %.

В целом, установлено, что все предложенные и реализованные мероприятия, направленные на поиск и выявление способов повышения трещиностойкости и эластичности тарного картона привели к положительному эффекту. Получен прирост абсолютных значений трещиностойкости в машинном направлении на 17...40 %, в поперечном направлении – на 26...35 %, что позволило практически полностью устранить отбраковку по дефекту растрескивания при переработке гофро материалов.

#### Список литературы

1. Комаров В.И. J-интеграл – характеристика структуры целлюлозно-бумажных материалов. // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1997. №5-6. С. 26–29.
2. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск: Изд-во Арханг. госуд. технич. ун-та, 2002. 440 с.
3. Дьякова Е.В., Комаров В.И., Носкова Е.С. Устойчивость к иницированию и росту трещин в структуре целлюлозно-бумажных материалов [Обзор] // Лесн. журн. 2007. №1 С. 125–140. (Изв. высш. учеб. заведений).
4. Mäkelä P., Nordhagen H., Gregersen Ø.W. Validation of isotropic deformation theory of plasticity for fracture mechanics analysis of paper materials. Nordic Pulp Paper Res. J. 2009, 24 pp. 388–394.
5. Mäkelä P., Fellers C. An analytic expression for determination of fracture toughness of paper materials. Innventia Report, №54. 2010.
6. SCAN-P77-95. Papers and Boards. Fracture Toughness. Scandinavian pulp, paper and board. Testing Committee. 8 p.
7. ISO/TS 17958:2013. Paper and board – Determination of fracture toughness. – Constant rate of elongation method.

*При выполнении исследований использовалось оборудование Инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова), созданного при финансовой поддержке Минобрнауки России.*



## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ НА ИК-СПЕКТР БУМАГИ

Д.Г. Чухчин, Я.В. Казаков, А.В. Ладесов

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*В работе представлены результаты исследования влияния величины растягивающей нагрузки, прикладываемой к образцу целлюлозы в виде полоски, вырезанной из отливки, на ее ИК-спектр. Разработан метод получения ИК-спектров бумаги в процессе механического воздействия. Выявлены некоторые закономерности, связывающие интенсивность поглощения полос спектра с прикладываемой нагрузкой.*

### EFFECT OF MECHANICAL STRESS ON IR SPECTRUM OF THE PAPER

D. Chukhchin, Y. Kazakov, A. Ladesov

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

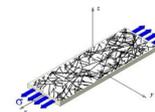
*The paper presents the results of a study of effect of growing tensile-load value, applied to the sample in the form of cellulose strips cut from hand-made sheet, on its IR spectrum. A method for the IR spectra of the paper during the mechanical action is developed. Some regularities linking the intensity of the absorption bands of the spectrum to the applied load are established.*

ИК-спектроскопия позволяет изучать колебательные системы, состоящие из химически связанных атомов. На эти системы оказывают сильное влияние внутри- и межмолекулярные электростатические взаимодействия, температура и т.д. Результатом таких воздействий является изменение интенсивности и ширины полос поглощения спектра, а также изменение их положения. Механические воздействия на бумагу теоретически также должны приводить к подобному изменению ИК-спектра.

Изучение подобных изменений в области упругих деформаций способно дать информацию о химических группах участвующих в образовании механической прочности бумаги. Варьирование состава бумаги позволит обнаружить отличия в образовании, как межволоконных сил связи, так и самого волокна.

Однако в настоящее время отсутствуют сведения о работах, в которых были бы получены ИК-спектры бумаги в механически напряженном состоянии [1-3]. Поэтому актуальным является разработка методики получения таких спектров.

Целлюлоза, составляющая основу бумаги, имеет спектр с характерными полосами поглощения различных СН-, С–О–С– и ОН–групп [4,5].



Единственным возможным способом получения подобных ИК-спектров бумаги является метод диффузного отражения.

Глубина проникновения ИК – излучения в образец зависит от волнового числа и составляет половину длины волны. Таким образом, информация о химических группировках образца идет с глубины несколько мкм, что значительно больше толщины стенки целлюлозного волокна – основного анатомического элемента бумажного материала.

Нами изготовлено приспособление для совмещения приставки диффузного отражения (EasyDiff, Pike Tech., USA) ИК-спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu Corp., Japan) с устройством приложения нагрузки на образец. Условия записи спектров: диапазон измерения  $4000-600\text{ см}^{-1}$ , разрешение  $2\text{ см}^{-1}$ , количество параллельных сканирований образца – 64.

В качестве тестового объекта использованы полоски, шириной 15 мм, вырезанные из стандартных лабораторных отливок сульфатной хвойной небеленой целлюлозы со степенью делигнификации 25,9 ед. Каппа и степенью помола  $32\text{ °ШП}$ , массой  $75\text{ г/м}^2$ .

На рис. 1 представлена зависимость нагрузка-удлинение исследованного образца целлюлозы, из которого следует, что упругие деформации развиваются при нагрузках до 20 Н, а выше ее появляются неупругие деформации, свидетельствующие об изменениях в межволоконных связях.

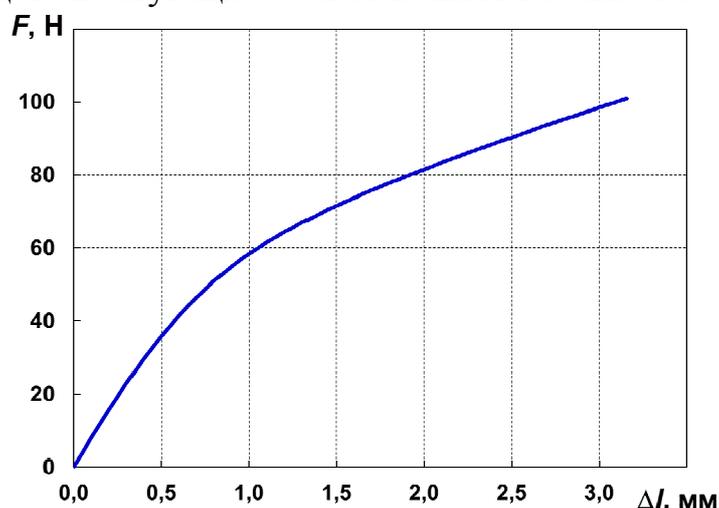
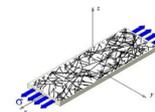


Рис.1. Зависимость нагрузка-удлинение исследованного образца целлюлозы при испытании на растяжение

В качестве фона записан спектр ненапряженного образца, поэтому регистрировались только спектральные изменения.

Нагрузку на образец варьировали с шагом  $0,981\text{ Н}$  в диапазоне от нуля до  $14,7\text{ Н}$ , то есть нагрузки не выходили за пределы зоны упругости.



Обнаружено, что при нагружении образца в спектре наблюдаются изменения. Сдвиг спектральных характеристик при увеличении нагрузки на образец представлен на рис. 2.

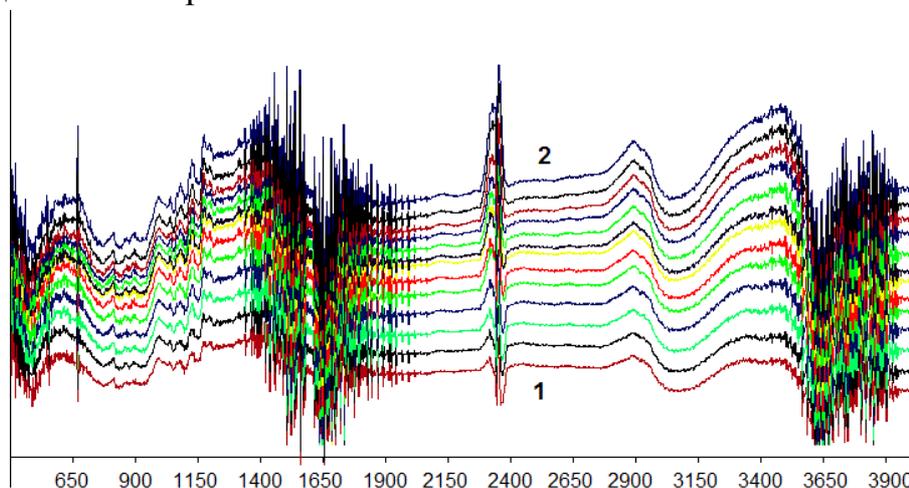


Рис.2. Изменение ИК-спектра при увеличении нагрузки на образец:  
 1 – без нагрузки; 2 – максимальная нагрузка 14,7 Н

Разработанное и примененное в эксперименте программное обеспечение позволяет проанализировать изменения в спектре и построить зависимости отношения интенсивности поглощения полос различных функциональных групп от прилагаемого напряжения. Результаты представлены на рис. 3, которые подтверждают, что в спектрах происходят изменения.

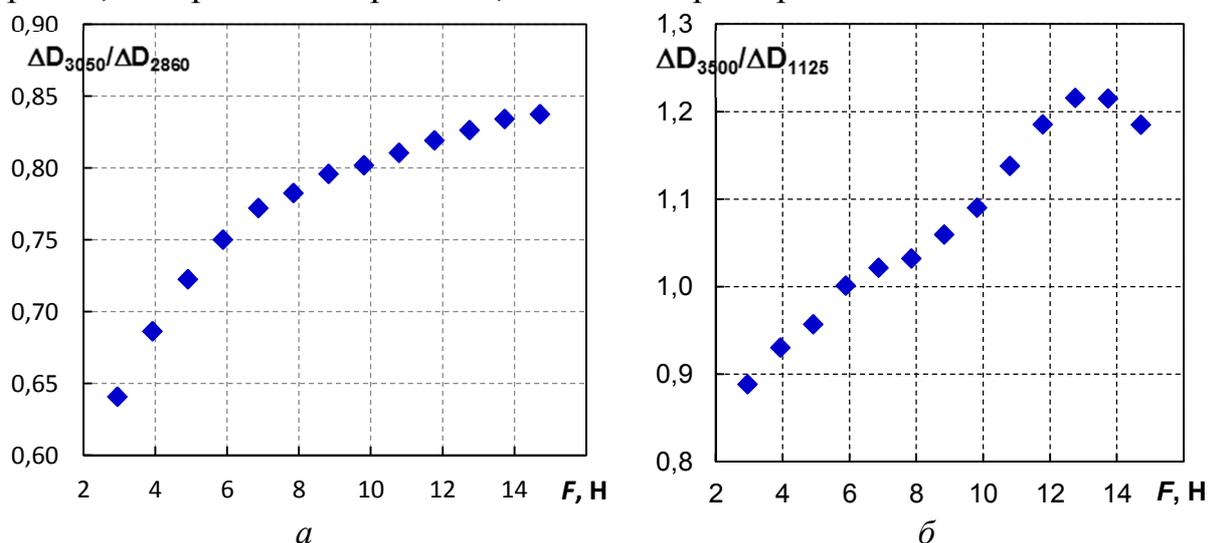
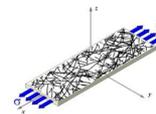


Рис. 3. Соотношение прироста интенсивностей полос ИК-спектра от прилагаемого усилия на растяжение к бумаге: *a* – при волновом числе  $3050 \text{ см}^{-1}$  (ароматические  $-\text{C}-\text{H}$  связи) к интенсивности  $2860 \text{ см}^{-1}$  (алифатических  $-\text{CH}_2-$  связей); *б* – при волновом числе  $3500 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{O}-\text{H}$  связи) к интенсивности  $1125 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ )



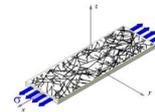
При условии, что одни химические группы будут изменять свою интенсивность колебаний пропорционально нагрузке, а другие не будут участвовать в процессе деформации, должна наблюдаться линейная зависимость отношения интенсивности поглощения этих полос от прилагаемого напряжения, однако этого не было выявлено во всем диапазоне ИК-спектра (4000-400 см<sup>-1</sup>). Это означает, что либо все группы участвуют в процессе деформации, либо они реагируют на механическое воздействие сложным, нелинейным образом.

#### Выводы:

1. Разработан метод получения ИК-спектров бумаги в процессе механического воздействия.
2. Предварительный анализ полученных данных свидетельствует о сложности воздействия приложенной нагрузки и колебательных систем различных химических связей в материале бумаги.
3. Представленный метод несет много дополнительной информации о процессе деформации бумаги и требует дальнейшего развития.

#### Список литературы

1. Маслов С.Ю., Сухов Д.А. Исследование молекулярной упорядоченности целлюлозы методом ИК Фурье-спектроскопии // Лесн. журн. 1989. №1. С.76–81. (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Сухов Д.А. Анализ взаимосвязи строения и свойств целлюлозных волокон по их колебательным спектрам: дисс. ... д-ра хим. наук: 05.21.03 / Сухов Дмитрий Александрович. С.Пб.: 2001. 314 с.
3. Сухов Д.А. Модель строения физической структуры целлюлозы и ее применения при рассмотрении процессов размола. / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. I Междунар. науч.-техн. конф. / Архангельск; Северн. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2011. С.104–109.
4. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск: Наука и техника, 1972. 456 С.
5. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и её производных. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ БУМАГИ И КАРТОНА С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ СВОЙСТВ И ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СКЛЕЙКИ

Е. Безносова<sup>1</sup>, Е.Ю. Марончук<sup>2</sup>, У. Кастен<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Emtec Electronic GmbH, Лейпциг, Германия

<sup>2</sup>ООО «Сигма Микрон», Санкт-Петербург, Россия

*Методы Герлея/Бендтсена и Кобба долгое время являются стандартными процедурами при испытаниях готовой продукции. Однако часто оптимальные свойства не могут быть достигнуты при использовании результатов испытаний, полученных стандартными методами. В докладе рассматриваются недостатки традиционных методов и освещаются новые приборы, лишённые этих недостатков.*

### PREDICTING THE BEHAVIOUR OF PAPER AND BOARD SURFACES DURING GLUING, PRINTING AND COATING PROCESSES

Е. Beznosova<sup>1</sup>, Е.Yu. Maronchuk<sup>2</sup>, U. Kasten<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Emtec Electronic GmbH, Leipzig, Germany

<sup>2</sup>ООО «Сигма Микрон», Saint-Petersburg, Russia

*Bendtsen/Gurley and Cobb tests are standard procedures which have been applied in the paper industry for a long time. However, optimal production properties often cannot be guaranteed with these methods. Disadvantages of the old methods and the new instruments without these disadvantages are observed.*

#### 1. Введение

Для оценки пригодности бумажной продукции к переработке (склеиванию, печати, мелованию и т.п.) производитель бумаги и переработчик оговаривают ряд технических условий. Обычно таковые базируются на стандартных методах измерения (например, испытания впитываемости по Коббу, воздухопроницаемости по Герлею или Бендтсену, гладкости по Бекку). Однако, даже несмотря на полное соответствие свойств бумаги техническим условиям, в процессе переработки могут возникнуть проблемы, причины которых неясны.

#### 2. Проблемы, возникающие при переработке бумаги и их причины

Процессы взаимодействия поверхности бумаги с жидкими субстанциями (например, при склеивании, офсетной печати и меловании) условно можно поделить на три фазы (рис. 1).

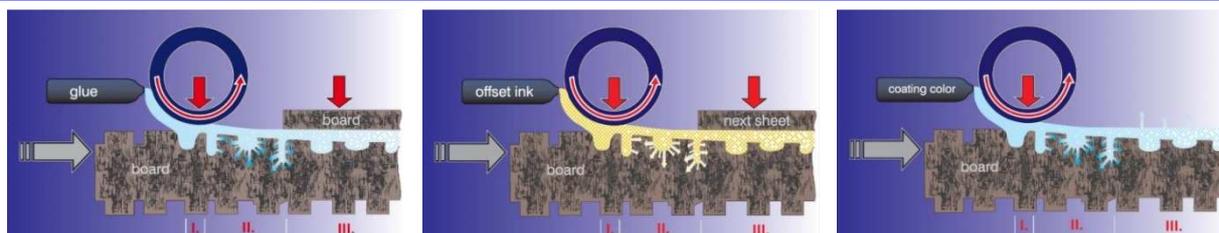
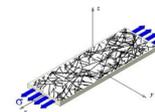


Рис. 1. Процессы взаимодействия поверхности бумаги с жидкими субстанциями

## 2.1 Конвертинг, фаза I

Фаза I – это фаза нанесения жидкой субстанции (клей, краска/увлажняющий раствор, меловальная паста) на поверхность бумаги/картона. В этой фазе жидкость более или менее глубоко вдавливаются в поверхность бумаги вследствие чрезвычайно кратковременного давления аппликатора (миллисекунды или даже микросекунды). Глубина проникновения жидкости будет зависеть от поверхностной пористости бумаги/картона. Проблемы на данном этапе могут возникнуть вследствие неоптимальной поверхностной пористости, вызванной, к примеру, слишком высоким или низким количеством крахмала в клеильном прессе или при массоподготовке. Установки конвертинговой машины обычно подбираются для бумаги с определенной структурой пор. Применение бумаги с иной структурой пор может вызвать проблемы при переработке: плохую прочность сцепления клея с бумагой, медленное высыхание и плохое закрепление краски.

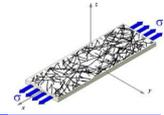
## 2.2 Конвертинг, фаза II

Фаза II – фаза проникновения жидкости с поверхностных областей бумаги/картона в более глубокие. Обычно, от нескольких миллисекунд до нескольких секунд. При использовании жидкостей на водной основе процесс существенно зависит от поверхностной проклейки/ гидрофобности.

В той фазе могут иметь место проблемы из-за неоптимальной поверхностной проклейки, вызванной, к примеру, слишком высоким или низким количеством проклеивающего реагента в клеильном прессе. При изменении поверхностной проклейки/гидрофобности, одно и то же количество жидкости будет проникать в бумагу с разной скоростью. Это может привести, например, к неудовлетворительному результату при склеивании.

## 2.3 Конвертинг, фаза III

Фаза III – это фаза высыхания или затвердевания процессной жидкости. При склеивании это означает окончательную фиксацию склеиваемых поверхностей. Длительность фазы может определяться минутами или часами, а при меловании или склеивании – секундами.



Из вышеперечисленного следует, что в процессе переработки большую роль играют поверхностные характеристики бумаги/картона, а в частности – поверхностная пористость и поверхностная проклейка/гидрофобность.

### 3. Недостатки стандартных методов

Ниже мы рассмотрим причины того, почему традиционные методы не всегда обеспечивают переработчика достоверной информацией и могут привести к непредвиденным проблемам при конвертинге. Будут представлены сравнительные результаты измерений полученные на традиционных приборах и приборах для измерения динамической впитываемости PDA.C02 и EST12, производства Emtec Electronic GmbH.

#### 3.1. Определение поверхностной пористости

##### 3.1.1. Метод Бендтсена

На рис. 2 упрощенно изображена структура пор образца бумаги для верхней и сеточной сторон. Воздухопроницаемость (пористость) по Бендтсену рассчитывается исходя из эффективного (минимального) размера пор материала. Таким образом, значение воздухопроницаемости по Бендтсену будет одинаковым с обеих сторон листа, несмотря на различия в структуре пор по толщине листа.

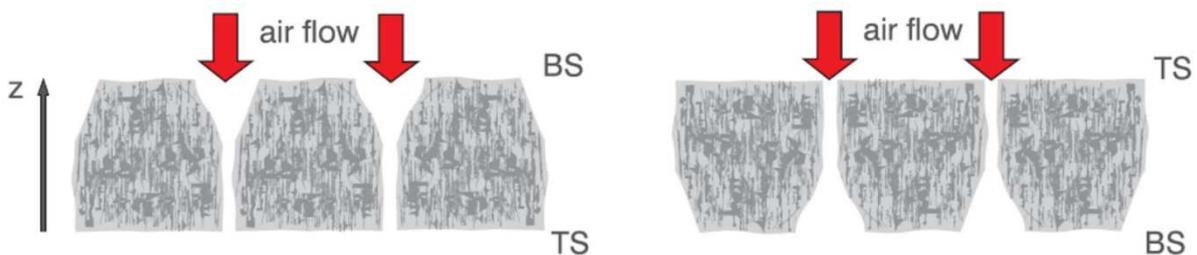
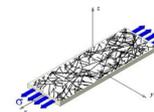


Рис. 2. Упрощенная структура пор образца бумаги для верхней и сеточной сторон

##### 3.1.2. PDA.C02 и EST12

Для определения поверхностной пористости на приборах PDA.C02/EST12 измеряется изменение ультразвукового сигнала при прохождении через образец бумаги во время взаимодействия с жидкостью (вода + изопропанол). Для количественной оценки используется параметр  $t_{95}$ , представляющий собою промежуток времени, в течение которого происходит затухание сигнала от 100 % до 95 %. Этот промежуток обычно измеряется миллисекундами и характеризует свойства поверхности бумаги. Результаты измерений поверхностной пористости верхней и сеточной



сторон, полученные на PDA.C02/EST12, могут существенно отличаться (рис. 3). Из форм кривых следует, что на сеточной стороне сигнал ослабевает очень быстро и там присутствуют большие поры, а на верхней стороне размеры пор гораздо меньше.

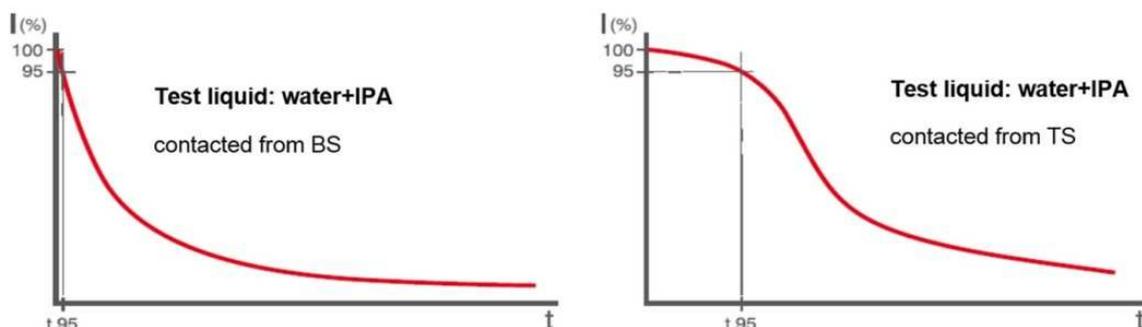


Рис. 3. Результаты измерений поверхностной пористости верхней и сеточной сторон, полученные на PDA.C02/EST12

## 3.2. Определение поверхностной проклейки/гидрофобности

### 3.2.1. Метод Кобба

Недостатки метода определения впитываемости по Коббу можно объяснить на примере двух образцов, один из которых характеризуется высокой поверхностной проклейкой и низкой проклейкой в массе, а другой – напротив, низкой поверхностной проклейкой и высокой внутримассной. Динамика впитывания воды таких образцов будет отличаться, (рис. 4). При испытании по Коббу измеряется общий объем воды, впитанный образцом за 60 с. Для обоих образцов фиксируется один и тот же объем впитанной воды, приводя к неправильному выводу об их идентичных качественных показателях. Метод Кобба не разделяет результаты поверхностной и внутримассной проклейки, а позволяет измерить только общее значение.

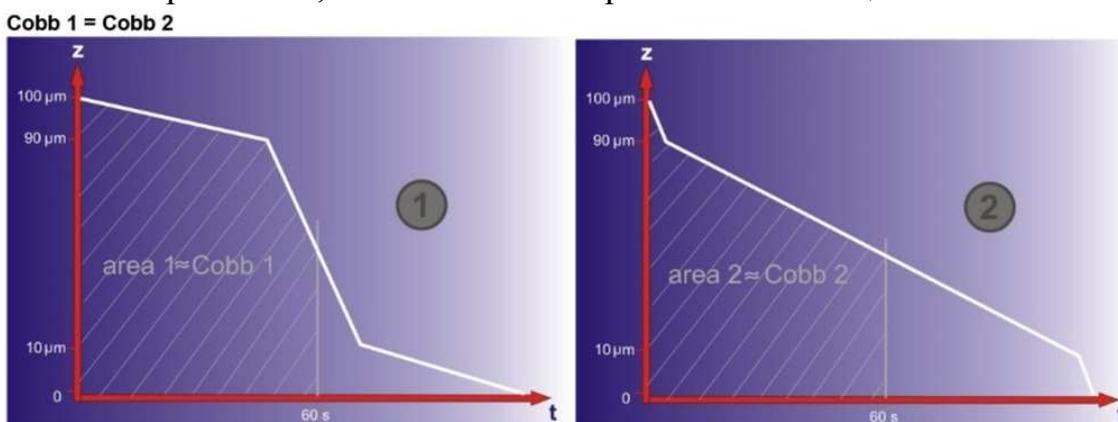
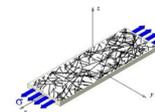


Рис. 4. Динамика впитывания воды образцов с поверхностной и внутримассной проклейкой при испытании по Коббу



### 3.2.2. PDA.C02 и EST12

При измерении поверхностной проклейки/гидрофобности бумаги с помощью приборов PDA.C02/EST12 используется величина MAX – точка максимума ультразвукового сигнала (рис. 5). Сравнение кривых, полученных на приборах Emtec, показывает разницу между поверхностной и внутримассной проклейкой. В отличие от образца 2, более поздняя точка MAX говорит о высокой степени поверхностной проклейки/ гидрофобности образца 1.

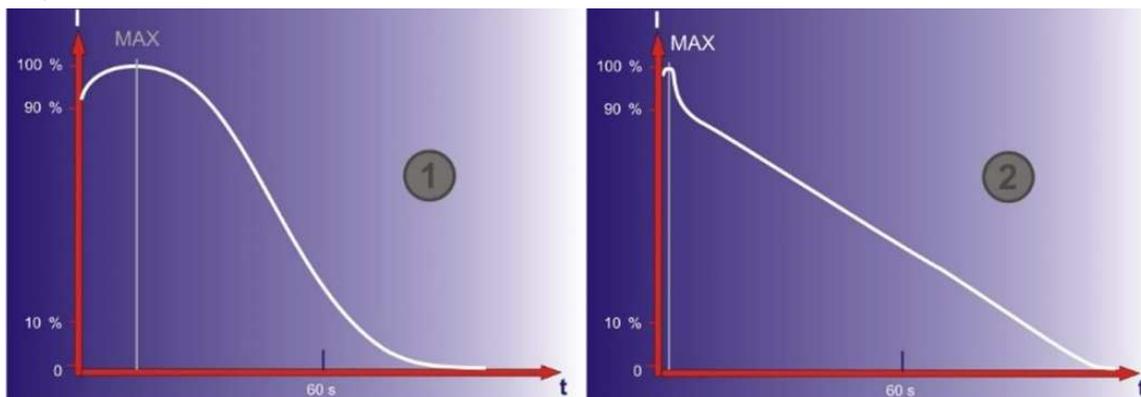


Рис. 5. Сравнение кривых образцов с поверхностной и внутримассной проклейкой, полученных на приборах Emtec

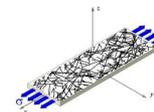
## 4. Применение приборов PDA.C02 и EST12

Системы измерения PDA/EST позволяют легко и эффективно измерить параметры, характеризующие процессы переработки бумаги и картона. Как и в реальном процессе, оценка взаимодействия жидкости и поверхности образца происходит в первые миллисекунды, самые важные для определения поверхностной пористости, и секунды, определяющие поверхностную проклейку/гидрофобность. Для испытаний используются подходящие жидкости, а количественные показатели рассчитываются автоматически.

Помимо оценки поверхностной проклейки и пористости, приборы PDA.C02/EST12 можно использовать для оценки концентрации связующего в мелованном слое. В этом случае в качестве жидкой субстанции используется уксусная кислота.

## 5. Пример использования

Образцы тестлайнера от двух производителей с одинаковым значением Кобб-60с в процессе склейки при производстве гофокартон веля себя по-разному. Причину удалось определить при помощи приборов PDA.C02/EST12 (рис. 6). В результате измерений оказалось, что различие в структуре поверхностных пор было примерно 7-кратным. Впитывание во-



ды поверхностью тестлайнера 1 ( $MAX = 5,479$ ) занимало гораздо больше времени, чем тестлайнера 2 ( $MAX = 0,807$ ). Поскольку проклейка в массе была приблизительно одинаковой, результаты измерений по Коббу практически совпадали.

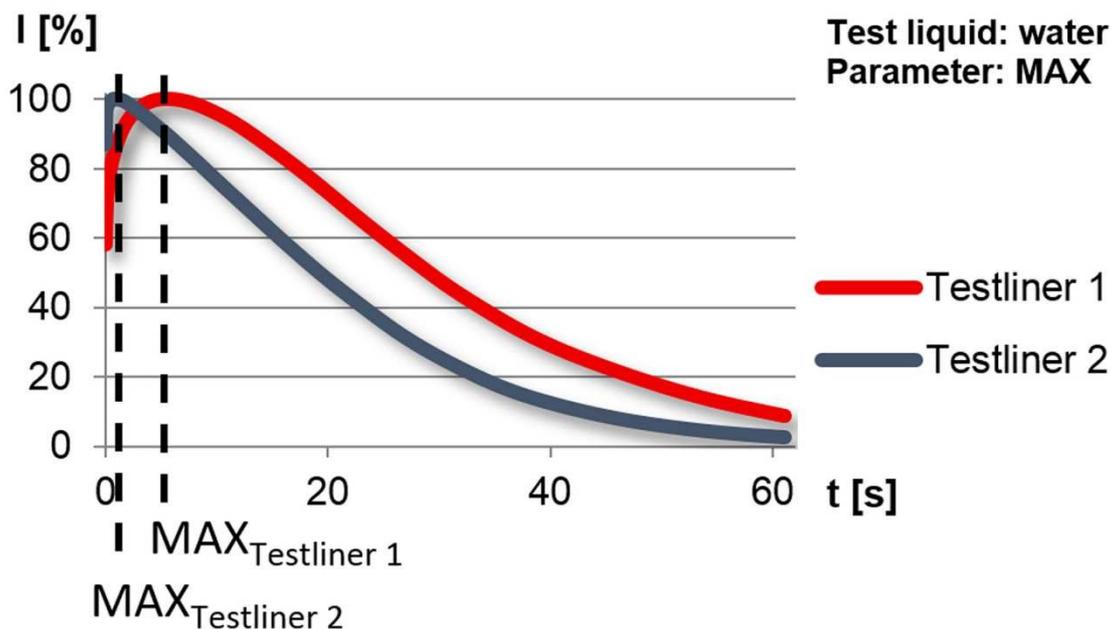
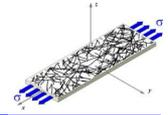


Рис. 6. Выявление различий в структуре поверхностных пор по результатам измерений при помощи приборов PDA.C02/EST12 для двух образцов тестлайнера с одинаковым значением Кобб<sub>60</sub>

### 6. Практическое применение приборов Emtec

Для производителя бумаги или картона первым шагом должно быть получение детальной информации о проблемах переработчика. На втором этапе необходимо произвести испытания соответствующих образцов с помощью PDA.C02/EST12 и соотнести полученные результаты с информацией о проблемах. Третьим шагом может быть подготовка сравнительной базы данных результатов измерений хороших/средних/плохих образцов с последующим определением необходимых технических условий и обеспечением соответствия характеристик контролю качества и оптимального процесса. Приборы Emtec позволяют отказаться от испытаний непосредственно на БДМ и являются весьма эффективным инструментом оптимизации производственного процесса, сохранения денежных, временных, сырьевых и людских ресурсов.



## СИСТЕМЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ПАРАМЕТРЫ ВОЛОКНА, ПРОЧНОСТЬ ВОЛОКНА, УПРАВЛЕНИЕ РАЗМОЛОМ) – ОН-ЛАЙН И ЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ – PULPEYE И PULMAC

Öjvind Sundvall<sup>1</sup>, Thomas Storsjö<sup>1</sup>, Otto Lindeberg<sup>1</sup>, Joff Cowan<sup>2</sup>, Юлия Юха<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*PulpEye (Eurocon, Sweden),*

<sup>2</sup>*Pulmac (Canada),*

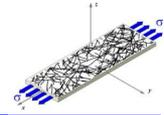
<sup>3</sup>*Elof Hansson International (Sweden-Россия)*

*On-line fiber analyzer PulpEye, with its modular design, allows not only to control traditional pulp properties, like fiber dimensions, shape, shives, fines, but brightness R457, Kappa number, freeness, dot amount, fiber wall thickness, crill – and all this by taking samples on-line. Software allows to control refining (feedback loop signal to refiners based on either fiber length or crill). Pulmac Z-span system allows controlling fiber strength on all stages of production.*

Система он-лайн контроля качества целлюлозы ПалпАй позволяет определить все важнейшие показатели волокна: длину, ширину, мелочь, костру, сорность, яркость по ИСО, число Каппа, степень помола, степень разработки волокна (криль), толщину стенки волокна, а также выдать сигнал на управление размолотом на основе данных по длине волокна или по степени разработки волокна (криль). Программное обеспечение позволяет предсказывать механические показатели бумаги на основе данных по волокну.

Исследования Innvetia совместно с ПалпАй показали, что прочность бумаги во многом определяется степенью разработки волокна и количеством мельчайших волокон, отделившихся от него в процессе размола (рис.1).

Обычные методы анализа волокна не позволяют определить количество мельчайших волокон (криля), поскольку длина волны видимого света больше, чем размер криля. Использование электронного микроскопа слишком дорого и трудоемко для производства, поэтому PulpEye совместно с Innvetia и разработали свой метод оценки криля (Crill Eye). Волокно фотографируется сначала при ИК-свете, а затем при УФ. Соотношение площадей волокна, измеренных при длинных (ИК) и коротких (УФ) волнах и является показателем степени разработки (криля) (рис.2). Этот показатель можно с помощью программного обеспечения прибора использовать как сигнал для размольного оборудования, для регулирования степени разработки волокна. Первым предприятием, которое стало с помощью PulpEye он-лайн оценивать криль и оптимизировать работу рафинеров,



стало Waggener Cell (Швеция). Данные от PulpEye, в том числе по крилю, используются для расчета прочностных показателей бумаги (разрыв, продавливание, раздирание, Скотт-Бонд, рис.3), и для регулировки размола. Измерения проводятся каждую 5-ю минуту, данные передаются на пульт операторов, и они могут проводить необходимые корректировки немедленно. Предприятие может теперь производить целлюлозу точно в соответствии с требованиями конкретного покупателя.

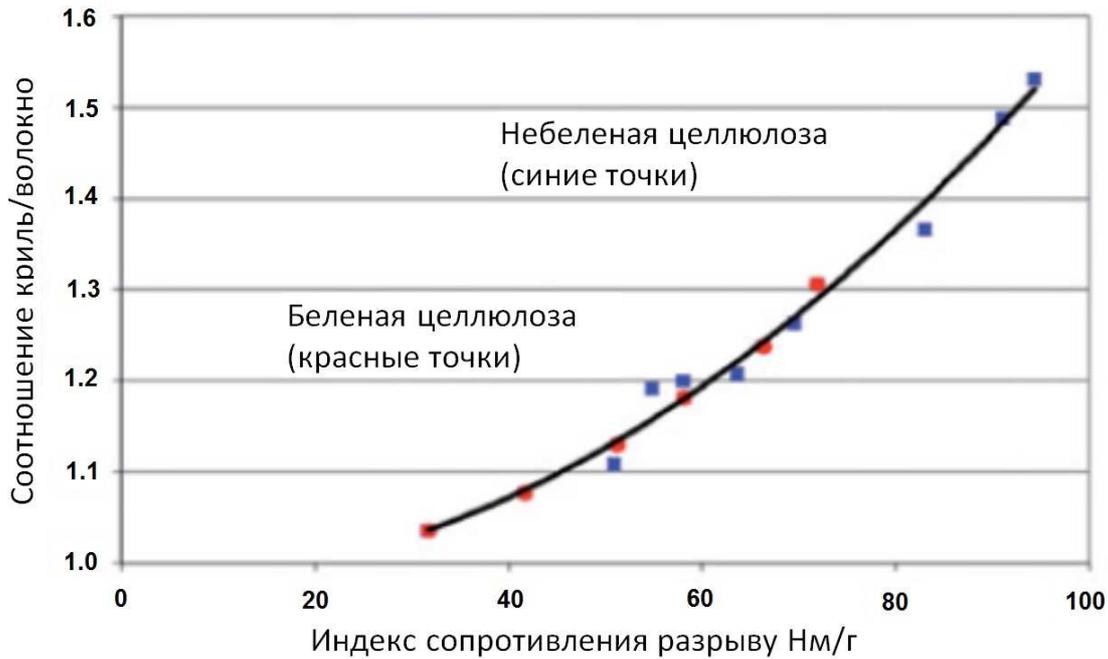


Рис. 1. Зависимость индекса сопротивления разрыву от числа криля (степени разработки волокна) (данные Innventia)

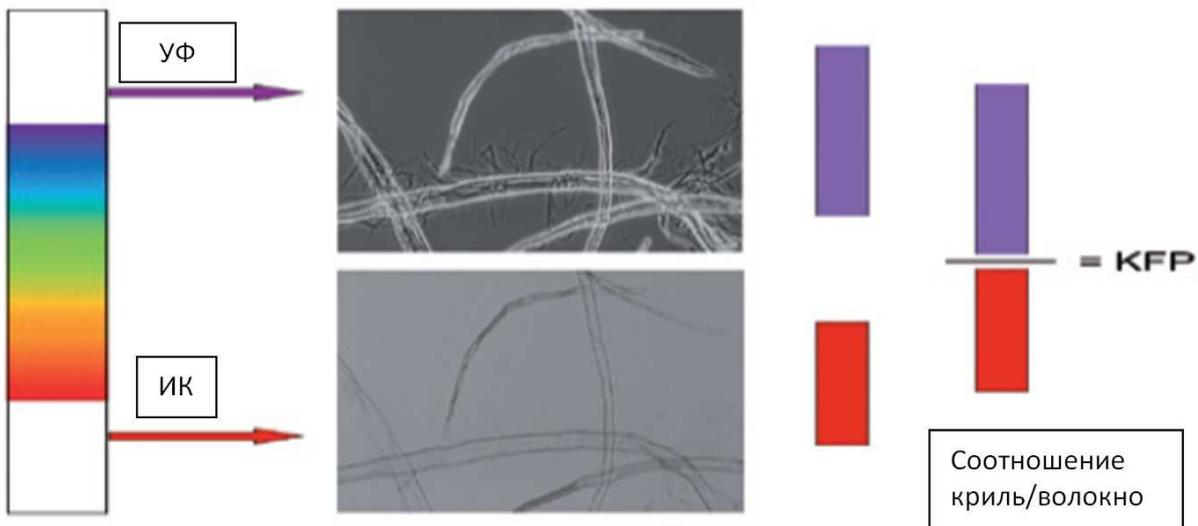


Рис. 2. Метод определения количества криля

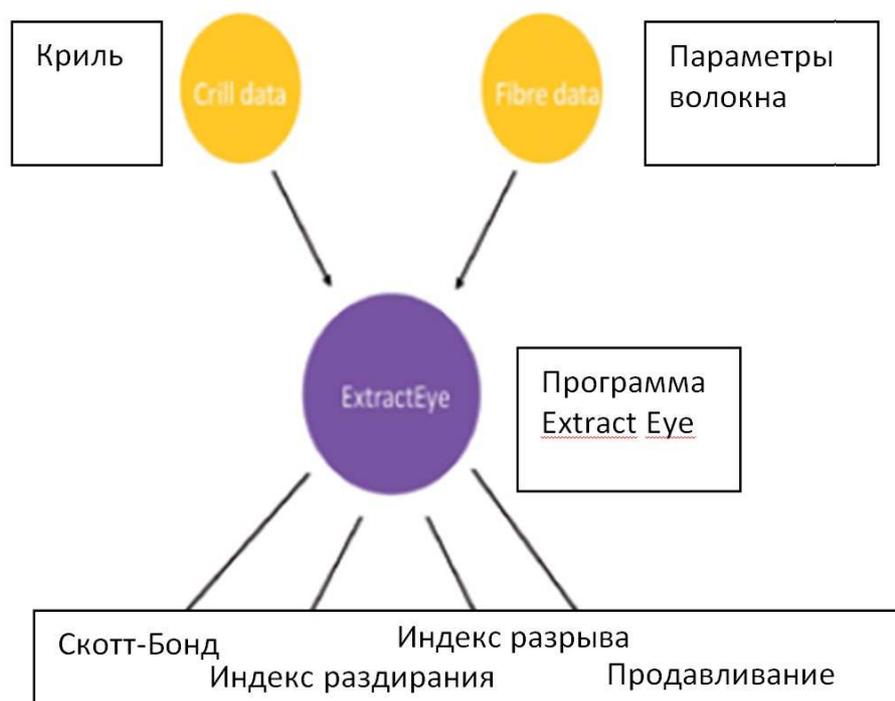
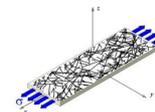
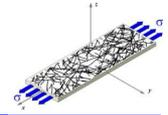


Рис. 3. Блок-схема алгоритма расчета прочностных свойств бумаги на основании данных от ПалпАй с модулем криля

Измерение толщины стенки волокна теперь также возможно он-лайн. Поскольку целлюлоза является анизотропным материалом, волокна поляризуют свет в двух плоскостях, перпендикулярных друг к другу, с различными индексами рефракции. В модуле измерения толщины стенки волокна свет от светодиода с определенными длинами волн проходит через поток волокон, и результирующий свет улавливается цветовой камерой. В результате получают изображения волокон, где волокно и стенка окрашены по-разному.

Толщина стенки волокна является важным параметром, поскольку влияет на прочностные свойства целлюлозы. Теперь, впервые, толщину стенки стало возможным измерять он-лайн. Это эффективный способ контролировать соотношение сырья, подаваемого на варку, чтобы поддерживать постоянство свойств целлюлозы. Например, опилки, щепка от пилочных производств и собственно баланс имеют разные показатели толщины стенки волокна, и выбор соотношения разных видов сырья становится быстрым и надежным.

Модуль также может управлять процессом фракционирования волокна, и на основе данных по толщине стенки можно рассчитывать прочностные показатели и регулировать размол.



Модульный анализатор волокна ПалпАй позволяет измерять все необходимые для производителя как целлюлозы, так и бумаги свойства волокна. Система имеет минимум движущихся частей, поэтому является надежной, и требует минимум обслуживания. Программное обеспечение, помимо управления разломом, позволяет предсказать прочностные свойства бумаги.

Система оценки качества целлюлозы Пулмак позволяет измерить прочность волокна, межволоконные связи, а также получить расчетный показатель средней длины волокна. На основе этих данных выводится индекс качества целлюлозы, имеющий линейную корреляцию с показателями сопротивления бумаги разрыву. Данные позволяют быстро находить проблемные точки при производстве любого вида целлюлозы с целью устранения проблем в процессе.

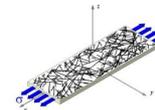
Для предприятия, выпускающего как товарную целлюлозу, так и целлюлозу для собственного производства, важно всегда иметь постоянное качество волокна, оптимальное для конкретного вида продукции. Быстрое измерение прочностных показателей волокна на всех этапах процесса позволяет выявить проблему в технологической цепочке и быстро ее устранить. Кроме того, на основании данных по прочности волокна можно предсказать механические свойства готовой бумаги еще до того, как она будет выпущена. Автоматизированная лабораторная установка Пулмак для измерения разрыва при нулевом зазоре (*Z-span*) позволяет быстро изготовить отливки на автоматическом листоотливном аппарате и провести измерения на приборе для разрыва при нулевом зазоре.

Для получения трех показателей – числа прочности волокна (*FS*), средней длины волокна (расчетный показатель) (*FL*) и прочности межволоконных связей (*FB*) мокрые отливки разрываются при нулевом зазоре, при малом зазоре, что дает (*FS* и *FL*), и сухая отливка разрывается при малом зазоре (*FB*). Индекс качества рассчитывается как

$$FS \times FL \times FB^2 = PQI$$

Имеется линейная корреляция между индексом качества волокна и показателями бумаги при измерении сопротивления разрыву (рис.4).

В производственных условиях важно отслеживать изменение качества волокна по всем стадиям производства. На рис. 5 (лиственная целлюлоза) и рис. 5 (хвойная целлюлоза) показано изменение показателей волокна от варки до отбеливания (образцы российского комбината). Видно, что варка и отбеливание в разные дни явно отличались по режимам, и потери прочности



на стадии отбелки диоксидом хлора в один из дней существенно ниже, чем в два других. Данные позволили комбинату выявить проблему и решить ее.



Рис. 4. Корреляция между индексом качества волокна, полученным на системе Пулмак Z-span, и разрывной длиной (данные предприятия в Канаде)

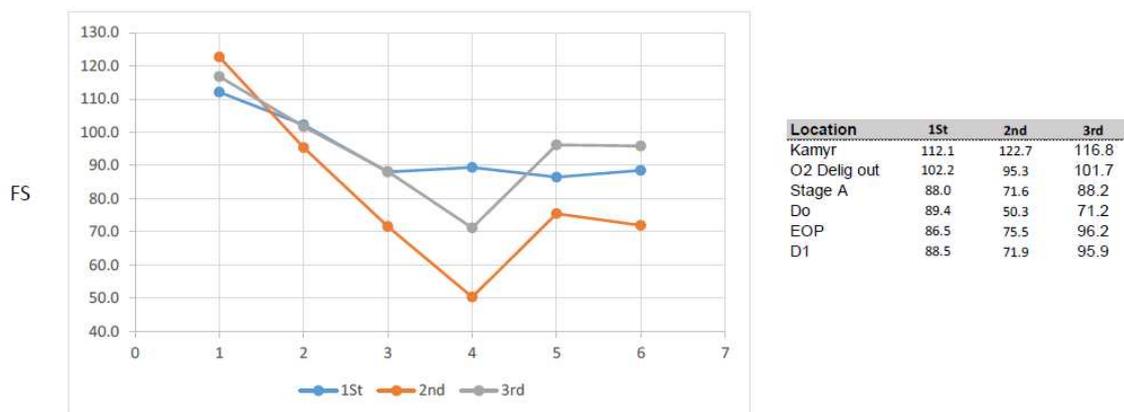


Рис. 5. Сравнение прочности волокна лиственной целлюлозы. Образцы брали с интервалом 10 дней

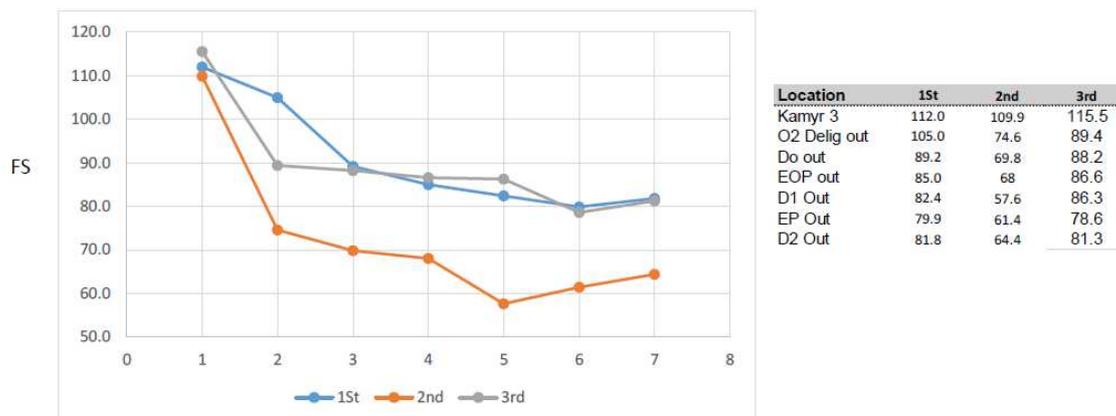
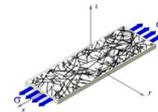


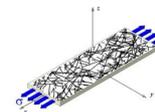
Рис. 6. Сравнение прочности волокна хвойной целлюлозы. Образцы брали с интервалом 10 дней



Постоянный мониторинг качества волокна позволяет предприятию быстро реагировать на выявляемые проблемы, регулировать как режим варки и отбелики, так и корректировать состав смеси, поступающей на БДМ для поддержания постоянного качества.

Система позволяет измерять разрыв отливок из любого вида массы, в том числе ХТММ и ТММ.

Обе описанные системы анализа качества волокна позволяют предприятию иметь полный контроль производственного процесса, и ПалпАй и Пулмак Z-span взаимно дополняют друг друга. Опыт зарубежных предприятий показывает существенное снижение количества рекламаций на товарную целлюлозу, снижение расходов энергии на размол, оптимизацию варки и отбелики при использовании как каждой системы в отдельности, так и их комбинации.



## БУМАГА С СИНТЕТИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ

**Е.В. Куркова, Г.Е. Иванов, О.С. Мартьянова**

*Научно-исследовательский институт – филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Гознак», Москва, Россия*

*Исследовано влияние добавок синтетических волокон, а также их вида, количества и длины на физико-механические характеристики бумаги. Показано повышение впитывающих свойств бумаги при пропитке её дисперсиями полимеров. Исследовано влияние синтетических волокон на просвет и читаемость водяного знака в условиях реального производства.*

## PAPER WITH SYNTHETIC FIBER

**E.V. Kurkova, G.E. Ivanov, O.S. Martyanova**

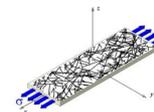
*Research Institute – Branch Office of the Federal State Unitary Enterprise “Goznak”, Moscow, Russia*

*Influence of additives of synthetic fibers, and also their kinds, quantity and length on physicomachanical characteristics of paper is investigated. Increase of the absorbing properties of paper, impregnation by its dispersions of polymers is shown. Influence of synthetic fibers on a gleam and readability of a watermark in the conditions of real production is established.*

Работа проводилась в рамках проекта по созданию износостойкой бумаги для банкнот. Известно, что добавки синтетических волокон в композицию бумажного полотна увеличивают её физико-механические характеристики [1]. Исходные свойства синтетических волокон: биостойкость, эластичность и высокая механическая прочность составляют комплекс необходимых свойств для износостойкой бумаги [2]. Наибольший интерес в этом контексте представляют полиамидные и полиэфирные волокна, широко представленные на современном рынке под различными торговыми марками. Параметры данных волокон показаны в табл. 1.

Таблица 1. Синтетические волокна для изготовления бумаги

Наименование	Вид синтетических волокон			
	Полиэфирные			Полиамидные
Страна-производитель	Корея	Корея	Россия, ВНИИСВ	Россия, ВНИИСВ
Марка	Esilon 1,4Dx3	Esilon 1,4Dx6	лавсан	капрон
Длина, мм	3	6	6-7	6-7
Толщина, мкм	11	11	19	19



Исследования по выбору вида синтетических волокон проводили на опытных образцах бумаги ручного отлива с добавкой 10 % синтетических волокон. Полученные образцы бумаги были обработаны с поверхности водоразбавляемой дисперсией на основе акрилового сополимера. Изменение качественных характеристик бумаги фиксировали по уровню показателей, характеризующих потребительские свойства банкнотной бумаги – прочность на излом и сопротивление раздиранию. На рис. 1 показаны результаты испытаний. Как следует из полученных данных, добавка 10 % синтетических волокон в композицию бумаги из хлопка позволяет повысить показатель прочность на излом на 50 %, а показатель сопротивление раздиранию – на 40 %. При использовании синтетических волокон с большей толщиной (см. табл. 1) наблюдали уменьшение показателя сопротивление раздиранию (рис. 1,а). При этом эластичность бумажного полотна практически не менялась (рис. 1,б). Для всех видов синтетических волокон плотность бумажного полотна уменьшается, а привес пропиточного состава – растет (рис. 1,в и 1,г).

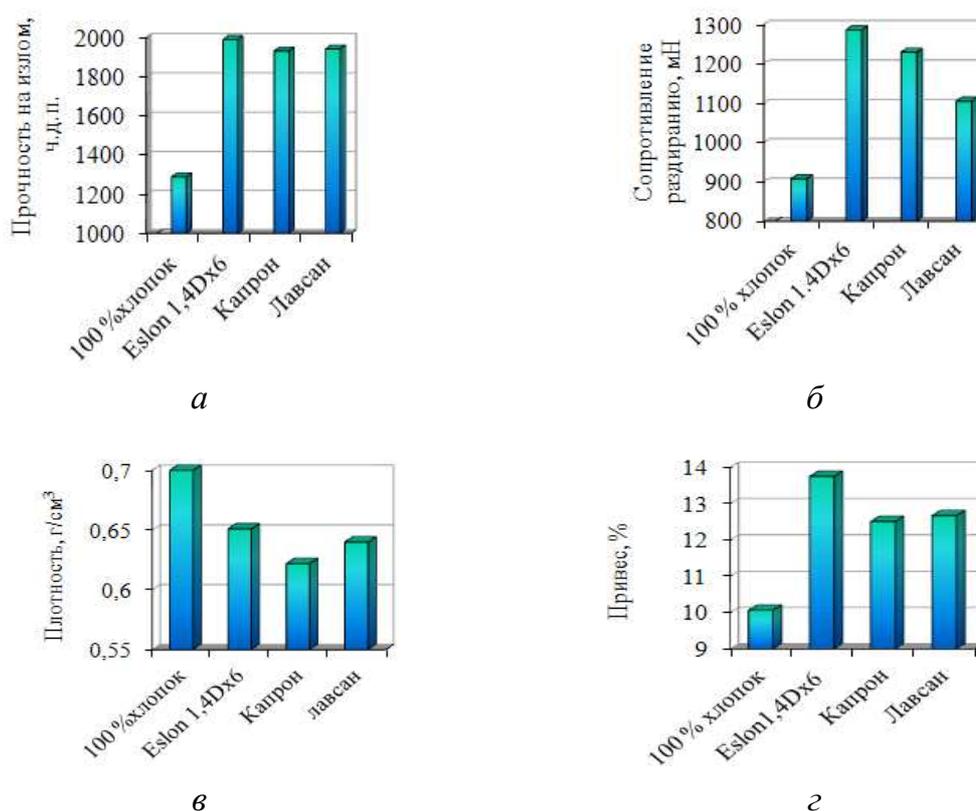
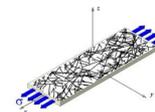


Рис.1. Влияние количества синтетических волокон в композиции бумажной массы на физико-технические характеристики бумаги: а – прочность на излом, ч.д.п.; б – сопротивление раздиранию, мН; в – плотность бумаги, г/см<sup>3</sup>; г – привес пропиточного состава, %



Так, при использовании волокна капрон, которое характеризуется легкой сминаемостью, получается бумага с минимальной плотностью, а максимальный привес пропиточного состава отмечен у образцов бумаги с упругим волокном «Eslon 1,4Dx6».

На рис. 2 показано влияние длины синтетических волокон на свойства бумаги (на примере волокон марок «Eslon 1,4Dx3» и «Eslon 1,4Dx6»).

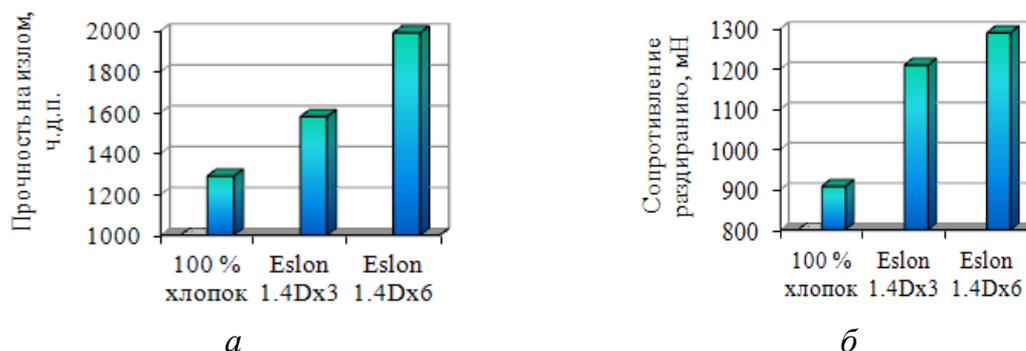


Рис. 2. Влияние длины синтетических волокон в композиции бумажной массы на физико-технические характеристики бумаги: *a* – прочность на излом, ч.д.п.; *б* – сопротивление раздиранию, мН;

Так, при изменении длины волокон марки «Eslon» с 3 мм до 6 мм (см. табл. 1) механическая прочность бумаги растет (рис. 2).

Влияние количества добавок синтетических волокон в композицию бумаги показано на рис. 3.

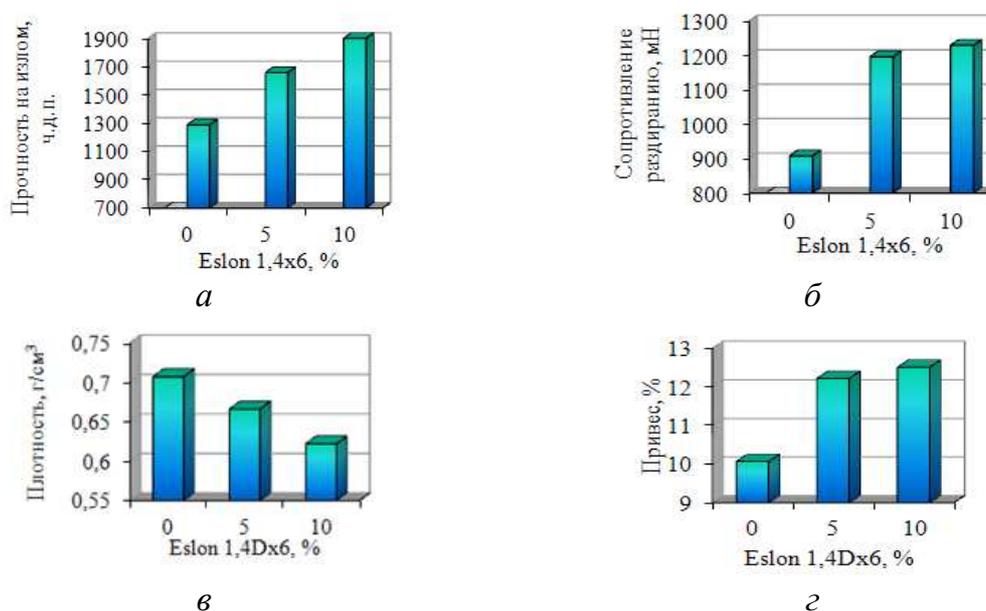
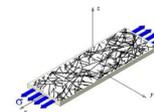


Рис. 3. Влияние количества синтетических волокон в композиции бумажной массы на физико-технические характеристики бумаги: *a* – прочность на излом, ч.д.п.; *б* – сопротивление раздиранию, мН; *в* – плотность бумаги, г/см<sup>3</sup>; *з* – привес пропиточного состава, %



Так, добавка 10 % полиэфирного волокна «Eslon 1,4Dx6» в композицию позволяет получить бумагу с показателем сопротивления раздиранию более 1200 мН. На практике при работе с сырьем из 100 % хлопка получить такой результат невозможно [3]. При этом тенденция к снижению плотности бумаги и увеличению впитывающей способности бумажного полотна с синтетическими волокнами сохраняется (рис. 3).

Повышение впитывающих свойств бумажной подложки (см. рис. 1,2; 3,2) дает дополнительные возможности по модификации её свойств путем пропитки полимерами. Для повышения износостойкости образцы бумаги из 100 % хлопка и бумаги с добавками 10 % волокон «Eslon 1,4Dx6» были пропитаны дисперсиями на основе акрилата и полиуретана, а также традиционным раствором на основе поливинилового спирта (далее ПВС). Степень износа полученных образцов бумаги определяли по методике, разработанной в НИИ Гознака [4]. Результаты испытаний показаны на рис. 4. Рыхлое бумажное полотно с добавками синтетических волокон изнашивается быстрее, однако, использование дисперсии эластичного полиуретана для поверхностной пропитки позволяет получить образец с высокой износостойкостью за счет большего привеса пропиточного состава (рис. 4) [5].

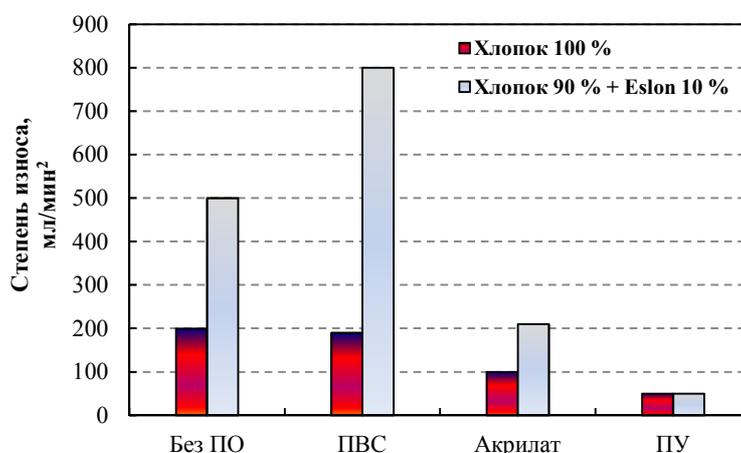


Рис. 4. Степень износа бумаги, пропитанной растворами различных полимеров

Данные исследования послужили основой для промышленной выработки. При изготовлении в условиях производства использовали полиэфирные волокна двух торговых марок. В табл. 2 даны технические характеристики и наименование данных волокон.

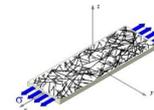


Таблица 2. Характеристики полиэфирных волокон

Наименование показателя	Страна – производитель; марка	
	Китай Q/SH 30/45 1,5Dx6	Корея Eslon 1,4Dx6
Внешний вид (цвет)	Белый	Белый
Длина, мм	6,8	6,2
Диаметр, мкм	11,5	11,0
Прочность на разрыв, сН	8,74	7,2
Содержание влаги, %	15,0	12,5
Неорганические включения, весовые %	Ca – 29,23 Ti – 70,77	Mg – 46,65; Ca – 51,91; Ti – 1,44

Отлив бумаги выполнялся на БДМ № 2 СПБФ – филиала ФГУП «Гознак». Пропитка осуществлялась составом на основе полиуретана по технологии «on line».

Промышленные испытания показали, что синтетические волокна из лавсана различных торговых марок (см. табл. 2) по-разному ведут себя в технологическом процессе. Различия проявляются уже на стадии подготовки бумажной массы и далее при отливе на БДМ. Волокна марки «Eslon 1,4D×6» хорошо смачиваются водой, лучше диспергируются, равномернее распределяются в бумажном полотне и образуют более сомкнутую структуру, а также минимально ухудшают просвет бумаги и читаемость водяного знака (рис. 5, б, в). Волокна марки «Q/SH 30/45 1,5D×6» обладают большей жесткостью, что способствует получению более рыхлой бумажной матрицы с неоднородной поверхностью, что негативно сказывается на читаемости водяного знака и просвете бумажного полотна (рис. 5, б, в). Таким образом, синтетические волокна разных торговых марок по-разному встраиваются в бумажную матрицу, образуя на поверхности бумажного листа различную текстуру. Поверхностная обработка бумаги водными растворами полимеров (ПВС, акрилат, полиуретан) проявляет особенности текстуры бумажного полотна сильнее. Последнее особенно заметно на образцах бумаги после модельного загрязнения (рис. 5, а).

Поэтому, выбор марки синтетических волокон для использования в качестве добавки в композицию высококачественной банкнотной бумаги возможен только после проверки их действительного поведения в условиях производства.

Таким образом, использование синтетических волокон в композиции бумаги позволяет увеличить и стабилизировать такие важные показатели для банкнот, как «сопротивление раздиранию» и «прочность на излом», а также управлять привесом пропиточного состава с целью получения износостойкой бумаги.

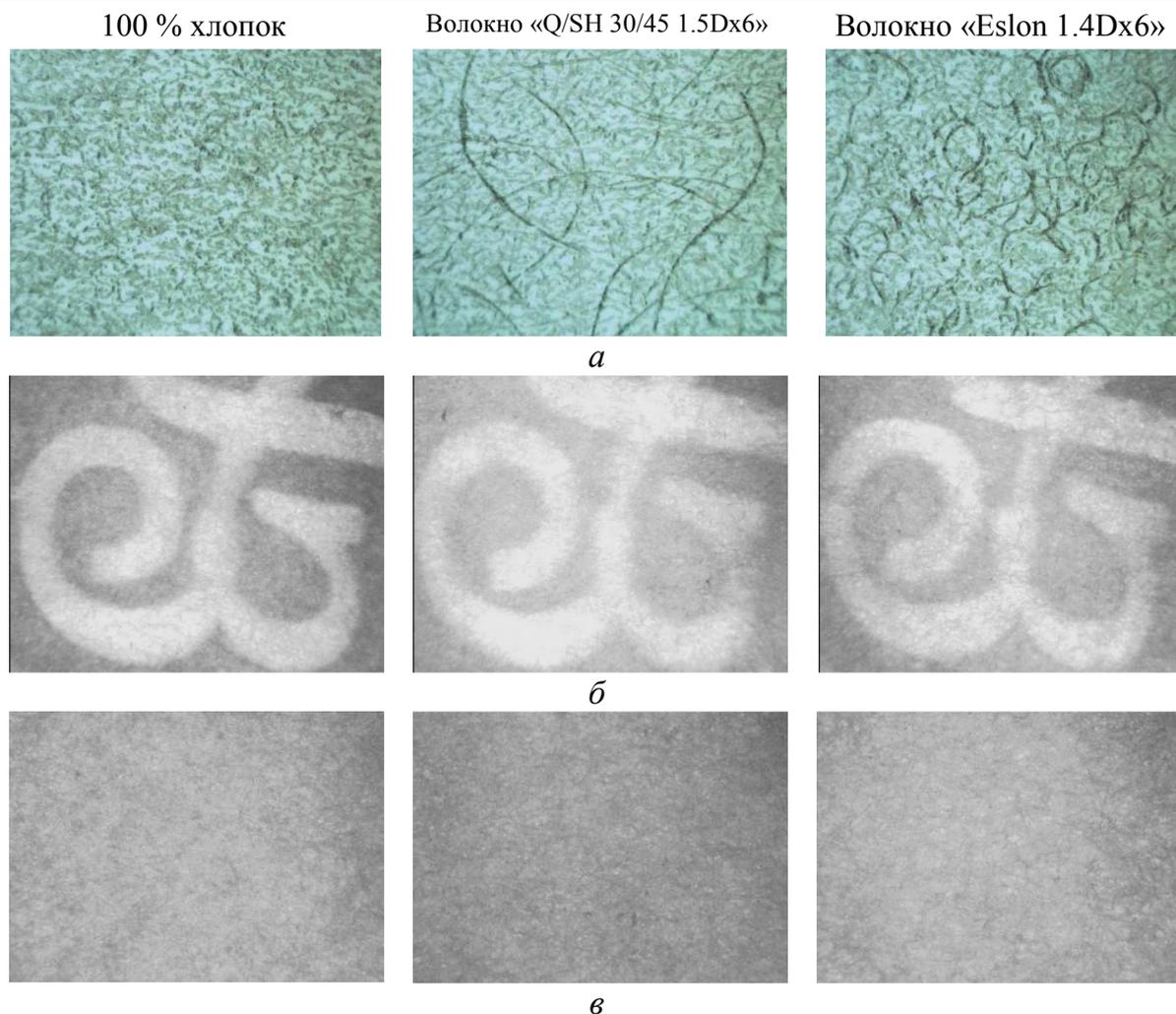
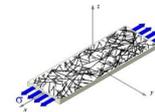
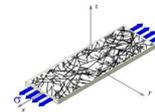


Рис. 5. Особенности встраивания синтетических волокон в бумажную матрицу и их влияние на просвет и читаемость водяного знака: *a* – текстура бумаги после загрязнения; *б* – читаемость водяного знака; *в* – просвет бумажного полотна

### Список литературы

1. Заявка WO 2008/054581 A1 «A soil and/or moisture resistant secure document», заявитель GRANE&CO INK, МПК D21H 21/16, дата приоритета 27.10.2006.
2. [http://www.security.arjowiggins.com/EN/fonctions/haute\\_durabilite.php](http://www.security.arjowiggins.com/EN/fonctions/haute_durabilite.php) (10.03.2014)
3. Патент RU 2418124 C1 «Способ изготовления бумаги, устойчивой к загрязнению, и бумага, устойчивая к загрязнению» (опубликован 08.05.2009).
4. МИ 47-08-86-2008 Методика определения устойчивости бумаги к износу.
5. Куркова Е.В., Иванов Г.Е., Мартянова О.С. «Влияние добавок синтетического волокна на свойства бумаги» // Новые разработки в области защиты материалов и процессов / сборник трудов по матер. 4-й науч.-технич. конфер. М.: ФГУП «Гознак», 2014. С. 57–64.



## ВЛИЯНИЕ КРАХМАЛА КАРТОФЕЛЬНОГО НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БУМАГИ И КАРТОНА

О.С. Михайлова<sup>1</sup>, А.В. Канарский<sup>1</sup>, Е.В. Крякунова<sup>1</sup>, Я.В. Казаков<sup>2</sup>, Д.А. Дулькин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «КНИТУ», Казань, Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

*Установлено влияние ферментативной обработки крахмала картофельного на физико-механические свойства бумаги и картона. Показана целесообразность обработки крахмала изоамилазой и пуллулазой для увеличения деформационных свойств волокнистых материалов.*

## INFLUENCE POTATO STARCH ON THE DEFORMATION PROPERTIES OF PAPER AND PAPERBOARD

O. Mikhailova<sup>1</sup>, A. Kanarsky<sup>1</sup>, E. Kryakunova<sup>1</sup>, Y. Kazakov<sup>2</sup>, D. Dulkan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

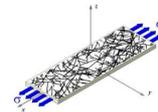
*The influence of enzymatic treatment of starch potato on physical and mechanical properties of paper and cardboard is established. The expediency of processing starch isoamylase and pullulanase to increase the deformation properties of fibrous materials is shown.*

Бумажная промышленность является крупнейшим потребителем крахмала. Применение крахмала снижает пылимость бумаги и картона, повышает удержание наполнителей, улучшает и стабилизирует канифольную проклейку. Фундаментальными исследованиями и практикой показано, что при этом повышаются прочностные характеристики бумаги и картона. Однако исследования по определению влияния крахмала на деформационные свойства бумаги и картона практически не проводились. При этом следует отметить, деформационные свойства являются важными характеристиками упаковочных видов бумаги и картона, в технологии которых используется различный крахмал.

Целью данной работы является изучение влияния крахмала картофельного на деформационные свойства бумаги и картона.

Эксперименты проводились на бумаге и картоне, пропитанном крахмалом нативным и обработанным амилолитическими ферментами.

Использованы бумага для парафинирования, изготовленная из сульфатной целлюлозы, массой 25,0 г/м<sup>2</sup>, неклееная, без наполнителя, машинной гладкости (ГОСТ 16711-84) и картон, состоящий из 70 % полуцеллюлозы и 30 % макулатурной массы (ГОСТ 7420-89). Крахмал картофельный



предварительно обрабатывался ферментами изоамилазой *Pseudomonas amyloclavata* и пуллулазой *Bacillus licheniformis* (Optimax L-1000).

Методы обработки крахмала ферментами и нанесение его на поверхность бумаги и картона, а также методы определения деформационных свойств этих материалов приведены в работах [1,2].

Анализ полученных результатов показывает, что при пропитке бумаги нативным крахмалом картофельным, деформационные характеристики бумаги в продольном (MD) и поперечном (CD) направлении улучшаются в среднем на 30 %. Образцы бумаги, пропитанные крахмалом картофельным, предварительно обработанным ферментом пуллулазой, в MD и CD направлении, имели увеличение показателя работы разрушения на 75 %, по сравнению и непропитанной бумагой. Сопоставимые результаты по деформационным характеристикам получены и при пропитке бумаги крахмалом картофельным, обработанным изоамилазой *Pseudomonas sp.*

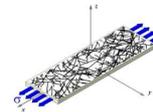
Установлено, что пропитка картона нативным крахмалом приводит к снижению деформационных характеристик в среднем на 10 % относительно значений этих показателей у картона необработанного крахмалом. Пропитка картона крахмалом, обработанным изоамилазой, приводит к повышению таких показателей как: максимальная нагрузка на 20 %, максимальное напряжение на 5 %, модуль упругости на 2 %, работа разрушения на 5 %, жесткость при изгибе на 10 % относительно необработанных целлюлозных носителей. Предварительная обработка картона ферментом пуллулазой также положительно сказывается на увеличении показателя максимальной нагрузки, работы разрушения относительно значений этих показателей картона непропитанного крахмалом.

Улучшение деформационных свойств бумаги и картона, пропитанных крахмалом картофельным обработанным ферментами можно объяснить изменением структуры амилопектина [1, 2].

Таким образом, применение для пропитки бумаги и картона крахмалом картофельного, обработанного ферментами изоамилазой и пуллулазой способствует улучшению деформационных характеристик этих материалов.

#### Список литературы

1. Крякунова Е.В., Михайлова О.С., Канарский А.В., Казаков Я.В. Влияние вязкости крахмала картофельного на физико-механические свойства волокнистых материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т.17. № 18. С. 173–176.
2. Михайлова О.С., Крякунова Е.В., Канарский А.В., Казаков Я.В., Дулькин Д.А. Влияние ферментативной обработки крахмала картофельного на физико-механические свойства бумаги // Вестник Казанского технологического университета, 2015, Т.18. №4. С.203–207.



## **ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ КРАХМАЛЬНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ И УНИПОЛЯРНЫМ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ НА СВОЙСТВА МЕШОЧНОЙ БУМАГИ**

**А.И. Назмиева, Л.Р. Мусина, М.Ф. Галиханов**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет  
г. Казань, Россия*

*В работе рассмотрены барьерные свойства целлюлозно-бумажных материалов. Исследовано влияние поверхностной обработки крахмалом и униполярным коронным разрядом на впитываемость при полном погружении, а также на капиллярную и поверхностную впитываемость мешочной бумаги марки М-70.*

## **THE INFLUENCE OF SURFACE TREATMENT BY STARCH AND UNIPOLAR CORONA DISCHARGE ON THE PROPERTIES OF SACK PAPER**

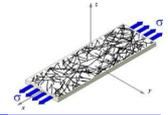
**A.I. Nazmieva, L.R. Musina, M.F. Galikhanov**

*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

*Barrier properties of the pulp and paper materials were studied. The influence of surface starch treatment and unipolar corona discharge on the drop, full submersion and capillary rise absorption of sack paper were investigated.*

В условиях современного производства продвижение товара во многом зависит от качественной и эффективно выполненной упаковки. Однако функции упаковки не ограничиваются только рекламной составляющей. Определяющее значение имеют защитные свойства упаковки, ее взаимодействие с упаковываемым товаром и окружающей средой.

Одними из самых распространенных упаковочных материалов на сегодняшний день являются целлюлозно-бумажные материалы, среди которых, особое распространение имеет мешочная бумага, используемая для изготовления многослойных мешков. Однако она имеет существенные недостатки: низкие барьерные свойства для газов, паров, высокая гигроскопичность и намокаемость. Одним из способов повышения эксплуатационных свойств целлюлозно-бумажных материалов является их поверхностная обработка, которая способствует: увеличению прочности, предотвращению выщипыванию волокон с поверхности при печатании, устранению пыления, снижению деформации и скручиваемости [1]. Для поверхностной обработки часто используют крахмал.



В то же время, встречаются работы, изучающие влияние физических полей различной природы на те или иные свойства целлюлозно-бумажных материалов [2-6], в том числе – униполярного коронного разряда [4-6].

Целью данной работы является исследование влияния поверхностной обработки крахмальным покрытием и униполярным коронным разрядом на свойства мешочной бумаги.

В качестве объекта исследования были выбраны мешочная бумага марки М-70 (ГОСТ 2228-81), пшеничный нативный крахмал (ТУ 9187-083-00334735-2002), дистиллированная вода (ГОСТ 6907-72).

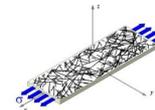
Для нанесения покрытия на поверхность целлюлозно-бумажных материалов были приготовлены образцы бумаги размерами 100×100 мм. Крахмальный клейстер готовился на водяной бане при температуре 95°С в соотношении крахмал : вода : глицерин = 4,75 : 10 : 0,16 (г) при постоянном перемешивании до образования однородной массы. Нанесение покрытия на поверхность бумаги осуществлялось с помощью кисти. Охлаждение материалов с поверхностной обработкой проводили при комнатной температуре.

Часть образцов с покрытием подвергалось электретированию в отрицательном коронном разряде. Измерение потенциала поверхности  $V_э$ , напряженности электрического поля  $E$  и эффективной поверхностной плотности заряда  $\sigma_{эф}$  бумаги осуществляли компенсационным методом (экранирование приемного электрода) на приборе ИПЭП-1 через час после действия униполярного коронного разряда.

Определение поверхностной впитываемости капельным способом проводили по ГОСТ 12603–67, определение впитываемости при полном погружении – по ГОСТ 13648.5–78, определение капиллярной впитываемости – по ГОСТ 12602–93.

На первом этапе работы была изучена возможность электретиования мешочной бумаги действием униполярного коронного разряда. Исследования показали, что исходная бумага практически не электретируется в поле отрицательного коронного разряда, начальные значения  $V_э$ ,  $E$ ,  $\sigma_{эф}$  крайне малы. Нанесение крахмального покрытия существенно не изменяет способность мешочной бумаги к электретированию (табл. 1).

Плохая электретируемость целлюлозы и крахмала, как полярных диэлектриков в коронном разряде, предсказуем [5, 7, 8]. Надо учитывать, что поляризация в коронном разряде протекает, в том числе, за счет инъекции носителей зарядов различного типа (например, электронов, ионов), и фикс-



сации их на энергетических ловушках. Тогда, в ходе релаксации заряда (деполяризации электрета) происходит диффузия носителей заряда к поверхности диэлектрика (процесс перезахвата) и его высвобождение из объема полимера. Скорость этого процесса определяется величиной удельной объемной электрической проводимости материала, которая у полярных материалов на порядок выше, чем у неполярных.

Таблица 1. Электретные характеристики мешочной бумаги

Наименование материала	Электретные характеристики		
	$V_3$ , кВ	$E$ , кВ/м	$\sigma_{эф}$ , мкКл/м <sup>2</sup>
M70	0,22	14,15	0,13
M70+пшеничный нативный крахмал	0,23	20,84	0,13

Низкие значения электретных характеристик можно объяснить и наличием сквозных пор (межволоконного пространства) бумаги, позволяющих носителям заряда достигать нижнего электрода в процессе электретирования, не попадая в объем целлюлозных волокон, «облетая» их.

На следующем этапе была изучена впитываемость при полном погружении мешочной бумаги (рис. 1,а).

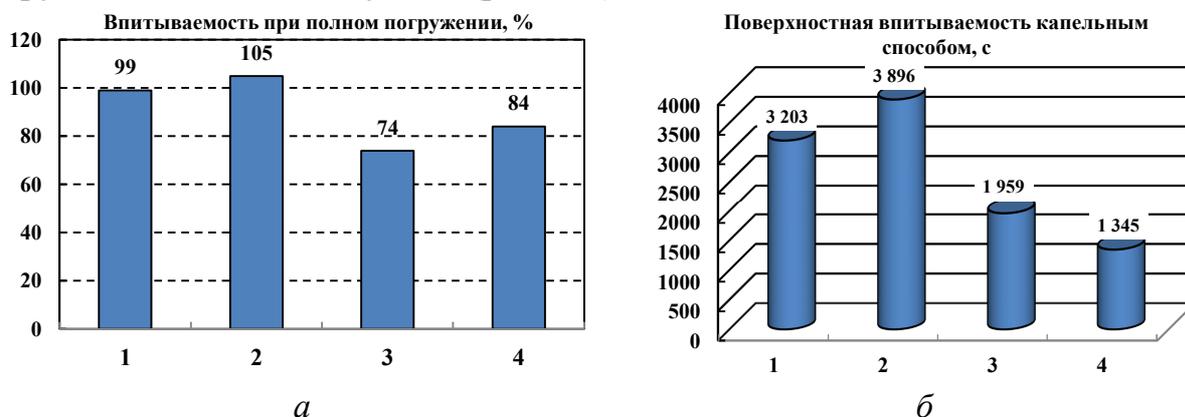
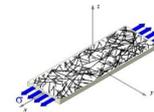


Рис. 1: Влияние обработки на впитываемость мешочной бумаги М-70: а – при полном погружении; б – поверхностная капельным способом; 1 – без обработки; 2 – после действия коронного разряда; 3 – с крахмальным покрытием; 4 – с крахмальным покрытием после действия коронного разряда

Как видно из рис.1,а при использовании нативного пшеничного крахмала впитываемость при полном погружении мешочной бумаги М-70 уменьшилось на 25 %. Покрытие поверхности бумаги крахмалом должно приводить к уменьшению ее впитывающей способности по отношению к воде за счет образования сплошной поверхностной пленки, как и наблюдается при нанесении пшеничного нативного крахмала.



При обработке мешочной бумаги в поле коронного разряда впитываемость при полном погружении изменяется незначительно. Использование пшеничного нативного крахмала в качестве покрытия и обработка бумаги в электрическом поле уменьшает впитываемость на 20 %.

Результаты исследования поверхностной впитываемости капельным способом представлены на рис. 1, б.

Поверхностная впитываемость при использовании пшеничного нативного крахмала увеличилась на 32 %. При обработке в поле коронного разряда поверхностная впитываемость мешочной бумаги уменьшилась на 22 %, но при использовании крахмальных покрытий увеличилась на 40 %.

При нанесении капли воды на поверхность оказывает влияние рельеф поверхности. Образованные крахмальным покрытием на поверхности бумаги впадины и выпуклости способствуют ускоренному и неравномерному растеканию воды по поверхности материала.

Результаты капиллярной впитываемости мешочной бумаги и бумаги с поверхностной обработкой крахмальными покрытиями в машинном и в поперечном направлении представлены на рис. 2.

Капиллярная впитываемость при использовании нативного пшеничного крахмала в машинном направлении и поперечном направлении увеличилась в 6 и 5 раз, соответственно. Обработка в поле коронного разряда влияет на капиллярную впитываемость незначительно.

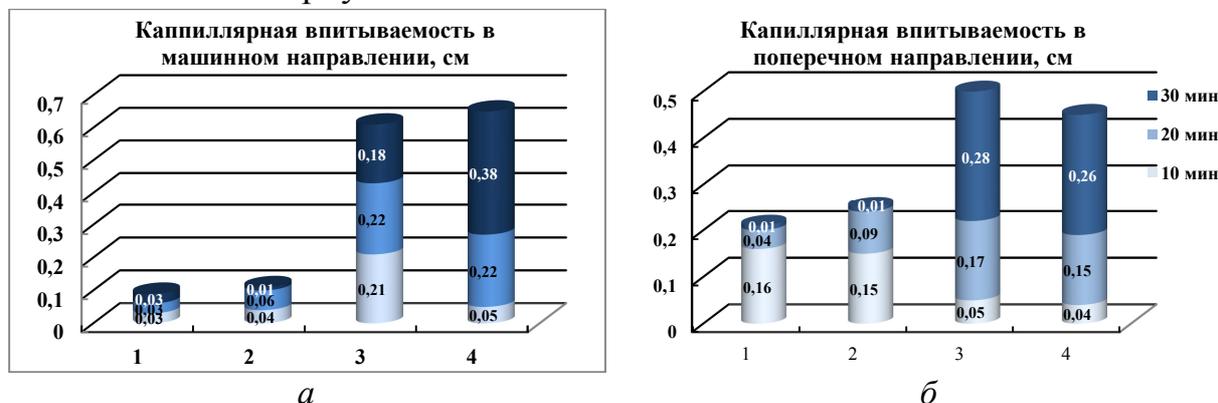
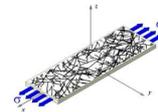


Рис. 3: Влияние обработки на капиллярную впитываемость мешочной бумаги М-70: *а* – в машинном направлении; *б* – в поперечном направлении; 1 – без обработки; 2 – после действия коронного разряда; 3 – с крахмальным покрытием; 4 – с крахмальным покрытием после действия коронного разряда

Увеличение капиллярной впитываемости для образцов обработанных крахмальным покрытием можно объяснить преобладанием межволоконного характера поднятия жидкости по образцу бумаги. Данный факт объясняется наличием с одной поверхностной стороны образцов крах-

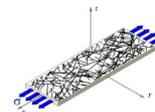


мальной пленки, которая способствует защите структуры волокон от проникновения в них влаги. Движение жидкости для данных образцов идет по смешенному механизму с одной стороны образца происходит обычное смачивание, а с другой стороны «отталкивание» жидкости, при этом уменьшается площадь смачивания, соответственно скорость движения жидкости возрастает. Крахмал является природным материалом и поэтому при воздействии на него униполярного коронного разряда, происходит разрушение структуры материала, что приводит к незначительному увеличению впитываемости материала.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно увидеть улучшение барьерных (гигроскопических) свойств материала. Наблюдается уменьшение впитываемости при полном погружении, так же изменение поверхностной впитываемости, что позволяет расширить область применения мешочной бумаги.

#### Список литературы

1. Фляте Д.М. Свойства бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1986. 680 с.
2. Ажаронк В.В., Филатова И.И., Вощула И.В., Длугунович В.А., Царюк О.В., Горжанова Т.Н. Изменение оптических свойств бумаги под влиянием магнитной составляющей высокочастотного электромагнитного поля // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74, № 4. С. 421–426.
3. Вураско А.В., Фролова Е.И., Стоянов О.В. Повышение сорбционных свойств технической целлюлозы из недревесного растительного сырья // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т.17, № 1. С. 41–43.
4. Перепелкина А.А., Галиханов М.Ф. Влияние термической обработки и электрофизического воздействия на сопротивление продавливанию целлюлозно-бумажного материала // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т.16, № 7. С. 113–114.
5. Мусина Л.Р. Применение электретирирования как способа упрочнения комбинированного гофрированного картона // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 10. С. 45–47.
6. Перепелкина А.А., Галиханов М.Ф., Мусина Л.Р. Влияние униполярного коронного разряда на свойства целлюлозно-бумажных материалов // Электронная обработка материалов. 2015. Т51, № 2. с. 36–40.
7. Electrets / Ed. Sessler G. Berlin: Springer, 1987. 453 p.
8. Галиханов М.Ф., Бударина Л.А. Коронозэлектреты на основе полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом // Пласт. массы. 2002. №1. С. 40–42.



## THE USE OF ADVANCED TECHNOLOGY TO PREPARE FIBERS FOR PAPERMAKING

**H. Saikkonen<sup>1</sup>, A. Ivanov<sup>2</sup>, J. Heymer<sup>3</sup>, R. Gooding<sup>3,4</sup>**

<sup>1</sup>*Aikawa Fiber Technologies, Helsinki, Finland*

<sup>2</sup>*BKT Service, Saint Petersburg, Russia*

<sup>3</sup>*Aikawa Fiber Technologies, Montreal, Canada*

<sup>4</sup>*The University of British Columbia, Vancouver, Canada*

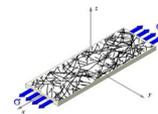
*Pulp screening and refining play essential roles in achieving the desired mechanical properties of paper and board products – as well as conserving fiber, energy and chemicals. This paper considers some recent innovations in screening and refining technologies and how they can benefit a wide range of mill applications.*

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРЕДОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ВОЛОКОН ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БУМАГИ

*Сортирование и размола целлюлозы играют существенную роль в достижении желаемых механических свойств бумаги и картона, а также при снижении расхода волокна, энергии и химикатов. В статье рассматриваются некоторые последние инновации в сортировании и размолу и какие технологические преимущества можно получить за счет этого.*

Pulp screening and pulp refining are essential operations in the production of high-value pulp and paper products. Aikawa Fiber Technologies (AFT) is the leading supplier of complete pressure screens and low-consistency refiners as well as the key performance components. This paper presents some recent technical developments that have proven successful in a wide range of mill applications, and that are directed to enhance product quality and reduce power consumption. These technologies reflect AFT's extensive mill experience, commitment to research and broad partnership with customers, suppliers, universities and research institutes.

Pulp screens provide an effective means to remove oversize contaminants from a pulp mill furnish, and to minimize the use of bleaching chemicals. There has been an increasing reliance on screening in the pulp and paper industry because of its reliability, efficiency and low-cost. The two performance components within the screen are the screen cylinder and screen rotor. The cylinder has either holes or slots, which the desirable pulp fibres will pass through and then continue to the accept port of the screen. Oversize contaminants, such as shives, bark or plastic debris, are retained by the cylinder and leave the screen through the reject port. The screen rotor backflushes the cylinder apertures and creates



turbulence to keep the apertures clear. The cylinder and rotor work together to determine screen capacity, contaminant removal efficiency, fractionation, power consumption, and fibre loss.

### **AFT MacroFlow2™ Screen Cylinder**

AFT's original MacroFlow™ wedgewire-type cylinder was developed over a decade ago. Wedgewire cylinders provided an important advancement in the industry, by increasing cylinder open area and the MacroFlow cylinder was an early leader in wedgewire cylinder design. The increased open area and contour shape created by the MacroFlow cylinder wires were critical in increasing screen capacity and making narrower, more efficient, slots possible.

The MacroFlow2™ (MF2™) cylinder represents a significant advance in cylinder technology. MF2 technology was made possible by advances in high-precision industrial lasers, machine automation, robotics and other advanced manufacturing techniques. MF2 cylinders have achieved levels of accuracy, precision and mechanical strength not previously available in the industry.

Modern pulp screens have screen slots as narrow as 0.08 mm and thus are able to remove a high percentage of contaminants that would otherwise reduce paper appearance, strength, and surface quality. The apertures in a pulp screen cylinder are intrinsic to overall screen performance, with aperture size being the primary variable. Enhanced slot precision provides a further benefit in screen performance. Limitations in traditional manufacturing processes, which are based on welding, gluing or rolling the cylinder assemblies, lead to a significant variation in slot width, as measured by the standard deviation of slot width measurements. Low-quality cylinders have a standard deviation of perhaps 20 microns, meaning only about 50 % of the slots are on-target. Some of the current industry offerings have a standard deviation in the range of 10 to 15 microns (similar to the original MacroFlow cylinder) meaning about 70 % of the screen slots are on-target. For the MF2 cylinder, however, state-of-the-art laser-cutting, made in-the-round construction and MF2's novel wire-locking technique have reduced slot width variability to below 10 microns, ensuring that over 95 % of the slots are on-target.

There is an intuitive understanding that oversized slots will allow contaminants to pass and reduce efficiency. Conversely having more undersized slots will compromise screen capacity. These factors were assessed quantitatively using a small industrial pulp screen in a pilot plant setting [Gooding, 2012]. Greater slot precision (i.e. reduced standard deviation) provided a 5 point increase in screen cylinder efficiency, as shown in Fig. 1.

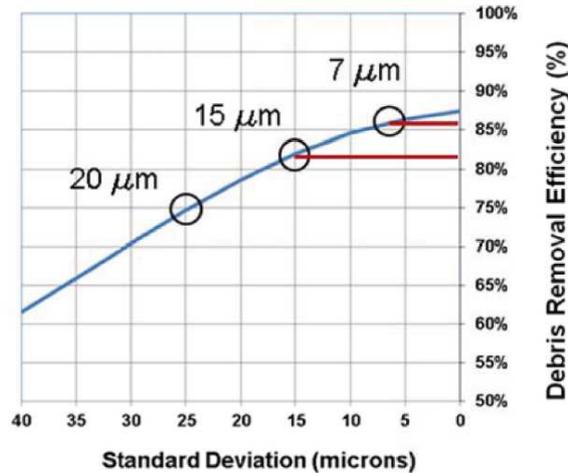
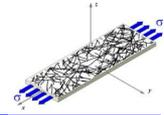


Fig. 1. The increased slot precision of MF2 screen cylinders was found to provide a 5 point increase in debris removal efficiency – without any change in the average slot width

AFT’s MF2 cylinder technology also allows a mill to specify the exact optimal slot width rather than being limited to fixed increments in size. The MF2 cylinder’s superior accuracy ensures that replacement cylinders will be delivered with the specified slot width for reliable and predictable screen operation. All of these factors have ensured superior performance for any of the wide range of screens and applications where AFT cylinders are installed.

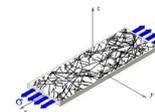
#### **AFT GHC2™ Screen Rotor**

The screen rotor works in concert with the cylinder to achieve optimal screen performance. AFT’s award-winning GHC™ rotor design was shown to reduce power consumption compared to traditional rotors. Also, the increased capacity of the GHC rotor could make narrower, more efficient, screen slots possible [Konola, 2009]. These performance advantages helped make AFT’s GHC Rotor the best selling screen rotor in the world.

The PowerWave™ element represents a significant advancement in rotor technology and it is featured in AFT’s GHC2™ Rotor design, which is the successor to the GHC rotor. The patent-pending PowerWave design uses a wave-form surface along the leading edge of the element to accelerate the pulp suspension as it passes over the element to increase the backflushing pulse – and to superimpose three-dimensional activity on the rotor pulsation.

This stronger, more effective, pulses not only clear the cylinder apertures more efficiently, but can make it possible to:

- Reduce rotor speed for substantial (30 – 40 %) power savings, or
- Reduce slot width for increased contaminant removal efficiency, or
- Achieve up to 40 % power reduction.



### AFT EPX™ Screen Rotor

Mills typically use a foil-type rotor in screens located immediately upstream of the paper machine. In some cases, this screen will be used for both fine screening and headbox protection. If the pulp is heavily contaminated with debris and stringy contaminants, operating problems can result. Traditional foil-type rotors present surfaces where strings can accumulate and build up, especially on the foils themselves. The AFT EPX™ Rotor, on the other hand, is a foil-type rotor that combines an effective rotor action with string-resistant design features. It has proven successful in solving stringing, plugging and runnability problems in a number of mills.

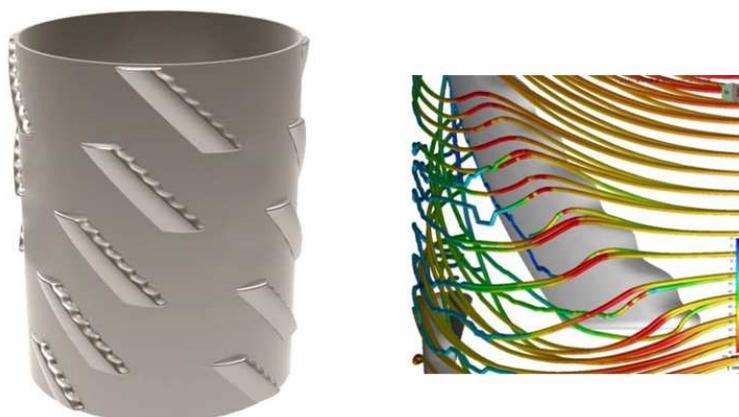


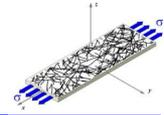
Fig. 2. The AFT GHC2 rotor (left) and PowerWave elements (right) provide strong suction pulses coupled with three-dimensional activity to enhance the rotor action

### AFT Finebar® Low Consistency Refiner Fillings

The refining of pulp prior to making paper is one of the most important steps in the papermaking process. The importance of refining has grown due to the increased use of recycled fibers, faster paper machine speeds and the need to reduce manufacturing costs.

Low-intensity refining benefits a wide range of pulp grades [Robinson, 1984; Demler, 1996]. The benefits include: better strength and porosity development, improved refining efficiency and increased shive reduction. Specific Edge Load (SEL) is commonly used to characterize low consistency refiners. SEL theory assumes that the majority of the refining action takes place at the leading edge of the refiner plate bars. While the degree of refining may be characterized by specific energy, the type of refining is characterized by SEL, i.e. intensity. Specific energy is calculated as the net applied power, i.e. the motor load minus no-load power, divided by the throughput.

SEL is a measure of the severity of impact when two bars cross and forces are imparted to the fibers and fiber flocs. Too severe an impact can damage the fibers and result in fiber cutting, fines generation, lack of fibrillation and poor



strength development. Conversely, with a greater number of bar-edge crossings and lower SEL, there is a greater chance of capturing short fiber material on the bar edges and treating it in the refining zone. This results in a thicker fiber mat between the plates, more fiber-to-fiber interaction and a greater number of fibers being treated. Each impact on the fibers is more gentle since the applied power is distributed over a higher number of bar edges. The gentle refining action increases the specific surface area of the fibers by fibrillating their outer surface, leading to greater strength development. Fiber length is preserved, and fiber collapse is minimized so as to lessen the amount of bulk loss with refining. Low intensity refining also contributes to longer plate life as each bar is subjected to lower refining forces, thereby reducing its wear rate.

SEL is calculated as the net applied power (as described above) divided by the bar edge length of the refiner plate pattern times the motor speed. Since the applied power is set by the amount of refining required and motor speed is typically fixed, the most practical way of reducing refining intensity is to increase the bar edge length.

Finebar refiner fillings provide a significant increase in bar edge length relative to conventional cast fillings which is achieved by reducing the width of the bars and grooves. This is made possible by using a patented manufacturing process to fabricate refiner fillings from laser-cut blades and spacers. As shown in Fig. 3, Finebar fillings have a more rectangular groove than the traditional cast plates. The associated increase in cross-sectional area provides a greater hydraulic capacity for Finebar fillings. Finebar fillings can be manufactured with bar-groove patterns as fine as 1.0×1.3 mm and can increase bar edge length by over 50 % relative to cast fillings.

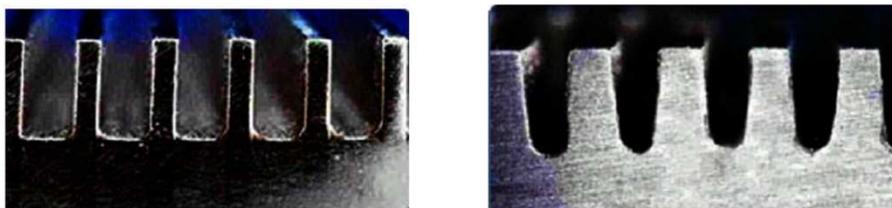
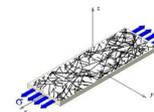


Fig. 3. The cross-sectional view of the Finebar filling (left) shows: 1) a more rectangular groove shape, 2) increased groove area and narrower bars than the traditional cast filling (right).

Some benefits of low-intensity refining (compared to cast fillings) are:

- Improved tensile strength and porosity at a given bulk or drainage;
- Increased bulk (reduced loss) at smoothness or drainage;
- Reduced vessel element picking in hardwood kraft pulps;
- Reduced energy requirements to achieve target pulp/ paper specifications



- Greater shive reduction at a given drainage for mechanical pulps.

Cost reductions can thus result from: improved filler retention, increased filler usage, increased machine speed, reduced basis weight, reduced “off-spec” product and fewer customer complaints.

In one illustrative example, Finebar refiner fillings were applied to NSSC pulp used for corrugating medium. The Finebar fillings had 2 to 3 times greater bar edge length relative to standard cast plates. A number of benefits were achieved. For example, as seen in Fig. 4, Concora strength increased – or alternatively, a particular Concora strength could be achieved with less energy.

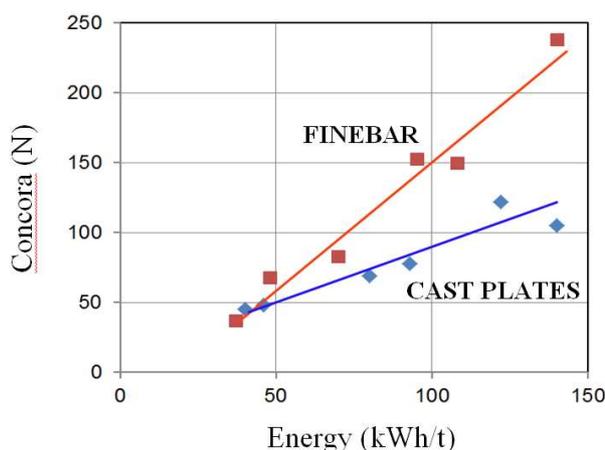


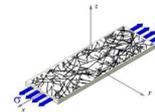
Fig. 4. Finebar refiner fillings, and the associated reduction in refining intensity, were seen to increase Concora strength for NSSC pulp.

### Summary

This paper has presented a series of examples of advanced technology, in the form of the MacroFlow2 screen cylinder, GHC2 and EPX screen rotors and Finebar refiner filling, that can provide significant mill benefits. Ongoing development of new technologies is essential to enable pulp and paper mills to meet the challenges they face for quality, energy, and capacity.

### REFERENCES

1. Demler C. Silveri L. Low Intensity Refining of Mechanical and Deinked Newsprint Pulp, *Appita J.* 49 (2): 87–89 (1996).
2. Gooding R.W., Olson J.A., Hayart C., Labbe F., Enhanced pulp screen performance from increased slot precision and accuracy // *CTP/PTS Symposium on Packaging Design and Recycling* 19 p. (2012).
3. Konola A., Poikolainen I., Kovasin K., Karpinen J., Gooding R. Reduced power consumption in softwood kraft screening at Botnia Äänekoski // *Paperi ja puu* 91(3):27–32 (2009).
4. Robinson D.H., Defoe R.J. Low Intensity Refining of Mechanical Pulps: A New Approach to Quality Control // *Tappi Pulping Conf. Proc.* 255–263 (1984).



## MSH – A NEW PROCESS PROMOTOR FOR IMPROVED QUALITY OF MECHANICAL PULP

P. Wällberg<sup>1</sup>, H. Wassenius<sup>1</sup>, M. Rasmusson<sup>1</sup>, U. Zibulski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>BIM Kemi Sweden AB, Stenkullen, Sweden

<sup>2</sup>BIM Kemi Finland OY, Kouvola, Finland

*BIM Kemi's patented and successful MSH technology applied in the bleach plant gives effects in the whole pulp and papermaking process, e.g. higher wood yield, better dewatering, higher production, better formation, better surface evenness, lower anionic trash and reduced oxalate scaling.*

## MSH – НОВЫЙ ПРОМОТОР ПРОЦЕССА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА МЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ

*Запатентованная и успешно реализованная MSH-технология, разработанная BIM Кемми, применяется в отбельном цехе завода и дает эффект на всех процессах целлюлозно-бумажного производства, например, повышение выхода, улучшение обезвоживания, увеличение производительности, улучшение формования, снижение шероховатости, снижение анионных загрязнений и сокращение расхода оксалата.*

Today's society demands sustainable use of our natural resources, i.e.

- low energy consumption and
- low pollution (both air and water).

For the pulp and paper industry, the highest costs are within the areas: energy, fibre and environment. The MSH concept developed by BIM Kemi AB meets these needs, with huge savings and improved quality as result.

MSH is a process promotor based on the patented [1], [2] technology of Magnesium Silicate Hydrate [3]. MSH was originally developed for improved peroxide bleaching of mechanical pulp, but has proven to give positive effects throughout the whole pulp and papermaking process in comparison with conventional bleaching using caustic (sodium hydroxide, NaOH) and silicate for peroxide activation.

Over the last decade, MSH has been successfully tried at several mechanical and chemi-mechanical (CTMP) pulp mills in Scandinavia and Europe, proving the statements listed in table 1.

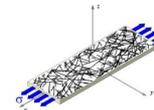


Table 1. Overall effects of MSH Process Promotors in the pulp and papermaking process, comparison with conventional peroxide bleaching (caustic/silicates):

	Conventional peroxide bleaching (caustic/silicates)	New MSH Process Promotors
	Destruction of value when trying to upgrade quality	Creating value
Fibre costs	Up	Down
Energy costs	Up	Down
Pollution control costs	Up	Down
Emission of greenhouse gases	Up	Down
Safety of chemical products	Negative	Positive
Calcium oxalate scale	Up	None
Anionic trash	Up	Down

MSH works by a more gentle peroxide activation, stabilizing the pH and inactivating detrimental metal ions ( $Fe^{2+/3+}$ ,  $Mn^{2+/3+}$ ). The product has a lower alkalinity compared to sodium hydroxide, giving a safer working environment. Compared to traditional magnesium hydroxide ( $Mg(OH)_2$ ), MSH gives higher residual peroxide and is also able to reach higher ISO at the same peroxide charge. Fig. 1 shows laboratory bleachings of CTMP spruce pulp, where MSH is able to reach ISO >80 with a residual peroxide level of 35- 40 % (corresponding values for a NaOH system is ISO 76 and residual peroxide approx. 15 %). The effect of alkali darkening at increased peroxide charge is not seen with MSH.

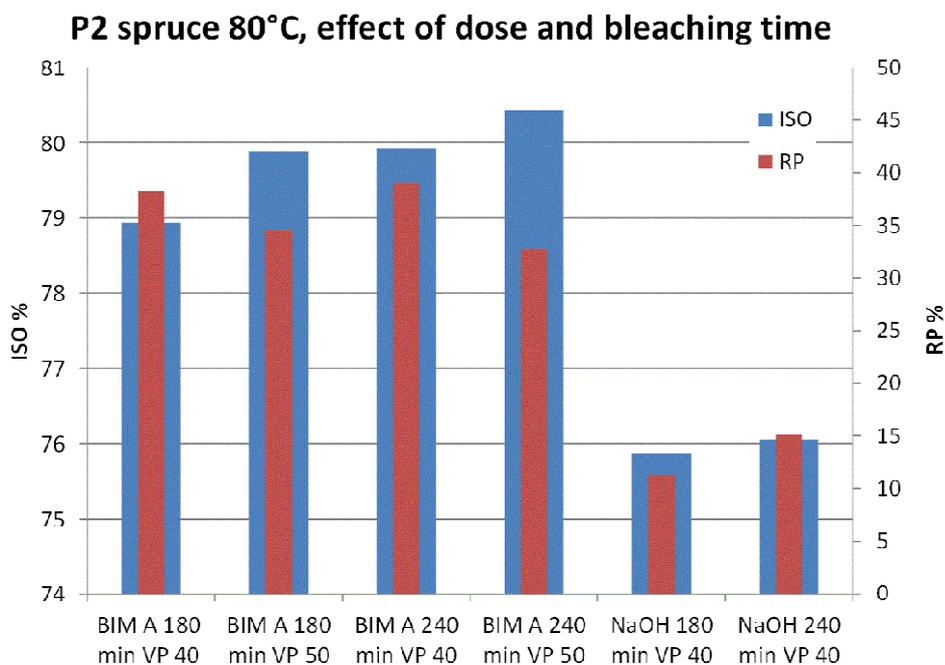
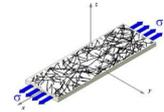


Fig. 1. MSH enables ISO >80 for CTMP giving a residual peroxide level of approx. 40 % (c.f. NaOH ISO 766, residual peroxide 15 %)



The milder bleaching gives lower COD release than traditional bleaching. Fig. 2 shows the COD reduction (bleach press filtrate) in a spruce TMP plant when substituting NaOH 100 % with MSH. The COD reduction is approx. 45 %, giving a substantial decrease in yield loss and thus huge fibre savings.

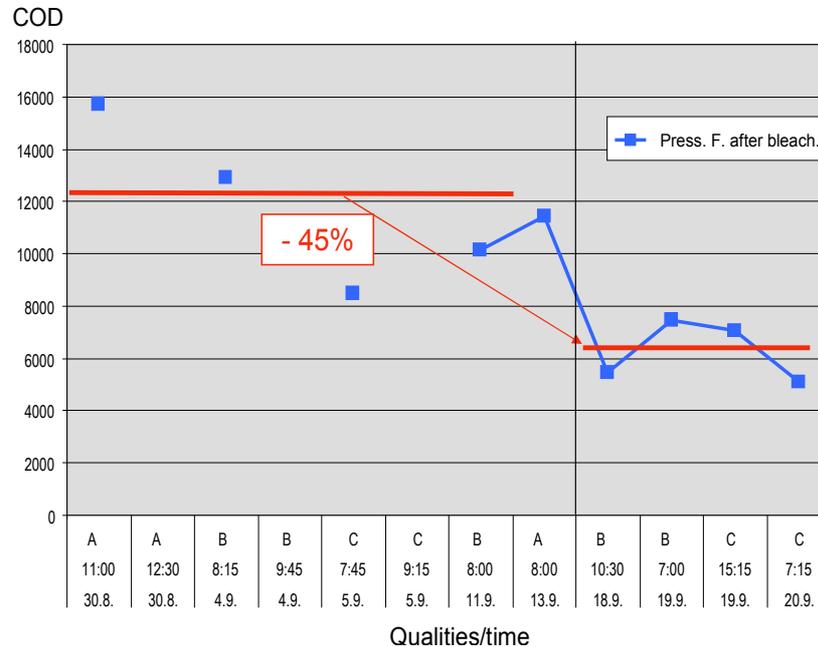


Fig. 2. COD reduction substituting NaOH with MSH (Spruce TMP, bleach press filtrate)

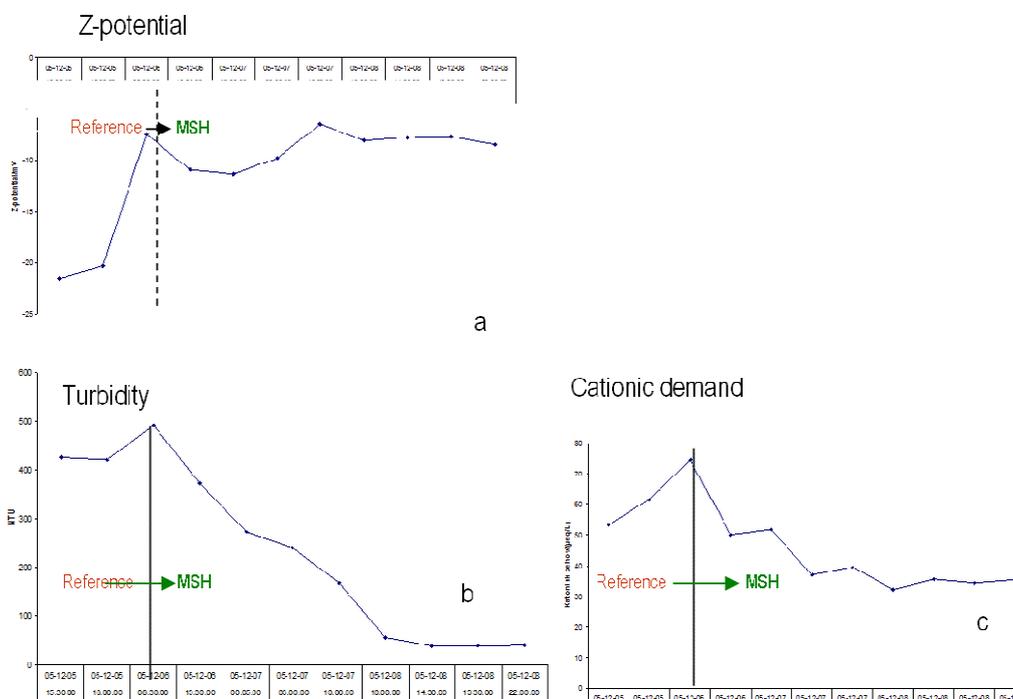
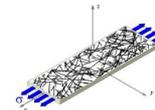


Fig. 3 a-c. Development of Z-potential (thickener chest after bleaching), turbidity and cationic demand (press filtrate) with MSH (aspen CTMP)



Other important effects of MSH is an increased zeta potential on the fibre (Fig. 3a), a lower cationic demand (Fig. 3b) and lower turbidity (Fig. 3c). This in turn has an effect on dewatering, leading to reduced energy costs in presses. Fig. 4 shows the drum pressure over a valse dewatering press in the bleaching section of a spruce CTMP line running on MSH. The reduction in pressure enabled a 10 % increase of production speed.

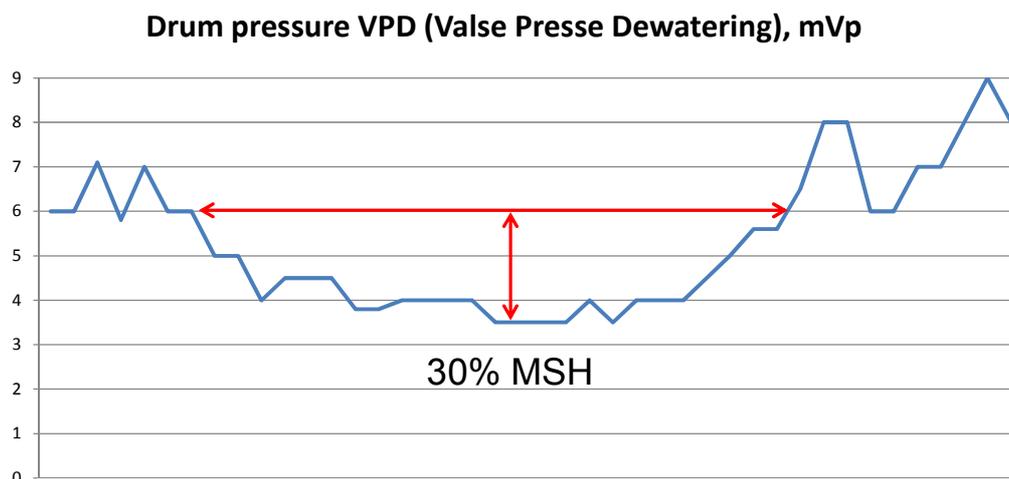
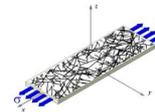


Fig. 4. Decrease in drum pressure using MSH enabling 10 % increase of production (bleaching plant spruce CTMP, VPD = valse press dewatering)

MSH has overall effects on paper machine runnability and paper quality. In a successful MSH application (hardwood TMP/SC), the effects on the paper-machine were especially positive. The consumption of retention agent decreased by 20 % and steam by 15 %. Draw on the central roll was decreased by 10 %. Paper gloss and roughness were improved and standard deviation of the parameters decreased, altogether enabling the mill to market a new, competitive SC paper quality.

### References

1. EP 2083117 B1 Wassenius H., Wällberg P., Hassler T., Kittelsen T.
2. PC-RU 21047080 Wassenius H., Wällberg P., Hassler T., Kittelsen T.
3. Wassenius H., Lundin A., Falk L., Ylmén R., Knee C., Panas I. *Manuscript to be submitted*// Journal of the American Ceramic Society



## РЕВОЛЮЦИОННАЯ СИСТЕМА СМЕШИВАНИЯ ХИМИКАТОВ «TRUMPJET» ДЛЯ КДМ/БДМ

**А.В. Кононов, О.Е. Романов**

ООО «Макорус», Санкт-Петербург, Россия

*Технология быстрого смешивания TrumpJet Flash Mixing позволяет вводить любые химикаты, которые используются в мокрой части КДМ/БДМ, в т.ч. содержащие несколько химикатов, в процесс производства на участке между главной сортировкой и впускным коллектором напорного ящика КДМ/БДМ. Установка инновационной технологии смешивания химикатов TrumpJet позволяет снизить потребление технологических химикатов, повысить качество готовой продукции, снизить потребление свежей воды, повысить рентабельность производства.*

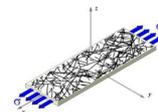
**A. Kononov<sup>1</sup>, O. Romanov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> "Makorus" Ltd, Saint-Petersburg, Russia

*TrumpJet Flash Mixing technology allows to introduce chemicals which are used in the wet end of BM/PM, including containing several chemicals in the production process between the main screening and intake manifold of BM/PM headbox. Installation of innovative TrumpJet technology results in reduction of process chemicals consumption, improvement of product quality, reduction of the consumption of fresh water, therefore increases profitability of production.*

В настоящее время экономика России в целом и целлюлозно-бумажная промышленность в частности испытывают давление большого числа негативных внешних и внутренних факторов.

Российский рынок является ключевым в долгосрочной перспективе для локальных производителей бумаги и картона, несмотря на «окно возможностей», которое появилось у экспортеров за счет изменения курса рубля по отношению к основным валютам мира. В 2015 г. ожидается снижение российского ВВП на 5 %. Общее потребление бумаги и картона-основы в предыдущий кризис 2009 г. снизилось на 9,7 %, в то время как реальный ВВП упал на 7,8 % по сравнению с зарегистрированным в 2008 г. Если сопоставить объемы потребления бумаги и картона-основы и показатель ВВП в 2015 г., то можно ожидать, что общее потребление бумаги и картона-основы на локальном рынке упадет на 6 % по сравнению с 2014 г. При этом высока вероятность переключения производителей на выпуск продукции другого качества за счет уменьшения затрат на приобретение импортных химикатов, которые в текущих условиях стали дороже в 1,5 - 2,0 раза.



При снижающемся локальном рынке и снижению инвестиционной активности бумажным и картонным предприятиям необходимо искать возможности по снижению затрат на производство при сохранении высокого качества бумаги и картона, для того чтобы оставаться конкурентоспособными на рынке ЦБП.

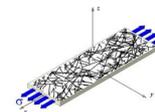
Одним из самых эффективных предложений для бумажных и картонных производств на сегодняшний день можно назвать революционную технологию смешивания химикатов *TrumpJet* от «Wetend Technologies Oy» (Финляндия). Данная технология повышает качество бумаги, снижает потребление свежей воды и повышает рентабельность за счет снижения расхода добавок и химикатов.

Основная сложность в дозировке химикатов заключается в плохой смешиваемости химикатов с потоком массы. Сейчас на многих комбинатах химикаты для удержания подаются в поток массы в виде очень слабого раствора через подающую или инъекционную трубку. Традиционные способы не обеспечивают достаточно эффективного смешения или оно происходит лишь в части потока. Кроме того, для разбавления и подачи химиката для удержания используется только свежая вода. В смесителях *TrumpJet* поток химикатов подается в массный поток путем высокоскоростной инъекции (рис. 1).



Рис.1. Смеситель *TrumpJet*

В результате смешение химиката с потоком массы происходит быстро и однородно. У *TrumpJet* есть еще одно преимущество: воду для разбав-



ления можно заменить массой из напорного ящика или оборотной водой напорного ящика.

Благодаря установке системы смешивания *TrumpJet* значительно снижается потребление воды и тепла, которое в случае дозировки химикатов стандартным способом требуется для подогрева химикатов для их лучшего смешивания с потоком массы.

По опыту установленных систем *TrumpJet* известно, что более тщательное смешивание дает более однородное распределение наполнителя и высокую степень его удержания, снижает расход химикатов и облегчает процесс отлива бумаги. За 14 лет присутствия на рынке было установлено более 400 систем смешивания более чем в двадцати странах мира (Европа, Северная Америка и Азия).

С помощью системы смешивания *TrumpJet* можно подавать сразу несколько химикатов в поток массы перед напорным ящиком. Благодаря использованию системы становится возможным произвести эффективное и одновременное смешивание крахмала и наполнителя рядом с напорным ящиком на станции смешивания. По существу использования такой системы снижается потребление крахмала, удерживающей добавки и иных катионных и анионных химикатов, снижается обрывность БДМ/КДМ. Кроме того, сам процесс становится проще, за счет чего уменьшается время реакции. Также пропадает необходимость в использовании свежей воды, снижается потребление энергии (рис. 2).

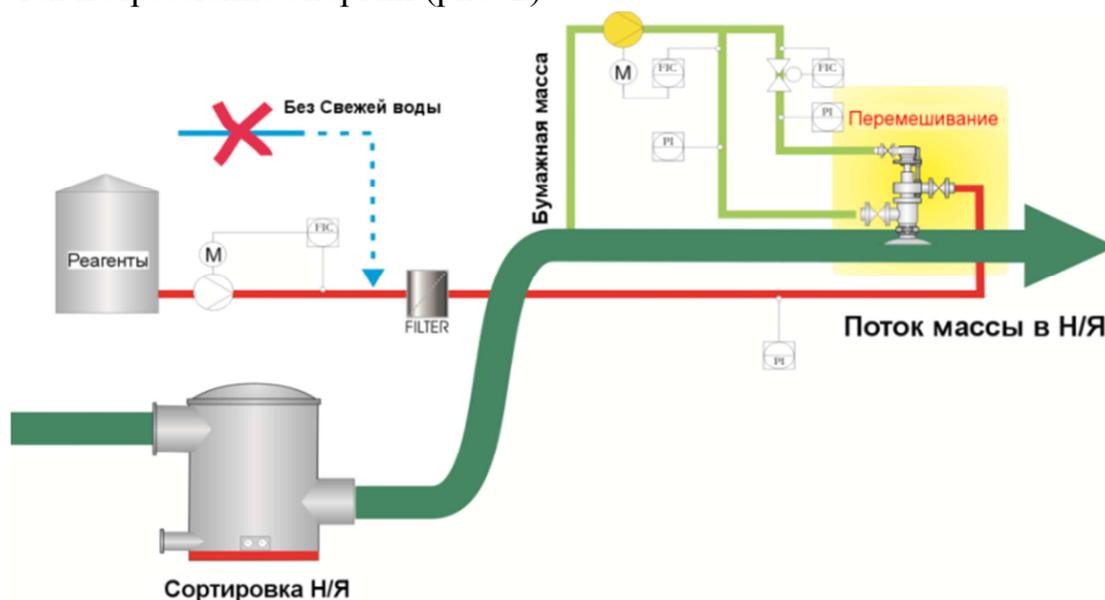
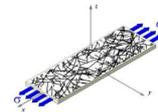


Рис. 2. Схема расположения смесителей *TrumpJet*



За последние два года компания «Wetend Technologies Oy» совместно с компаниями «Sulzer» и «Randax» разработала новый инновационный инжекционный насос, который делит поток массы на семь равных потоков, заменяя громоздкую разводку трубопроводов предыдущих версий установки (рис. 3,4).

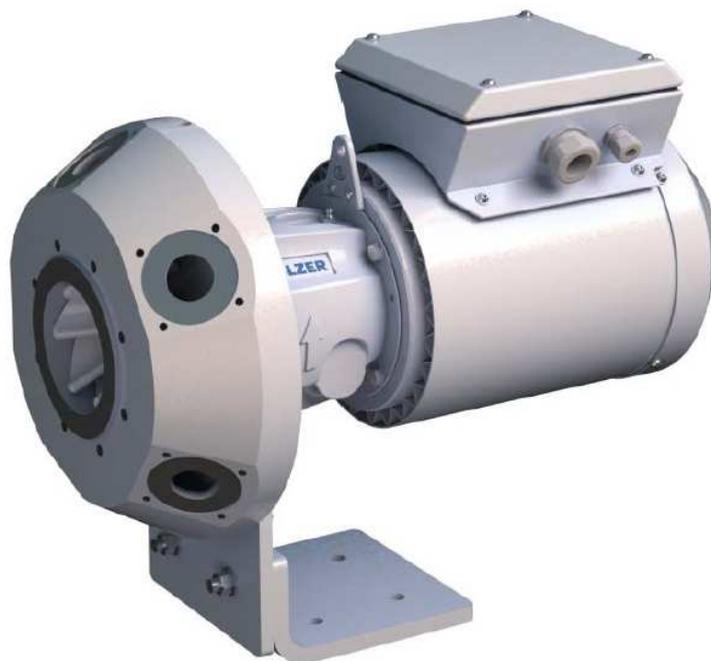


Рис. 3. Инжекционный насос *TrumpJet Wetend-Sulzer-Randax*

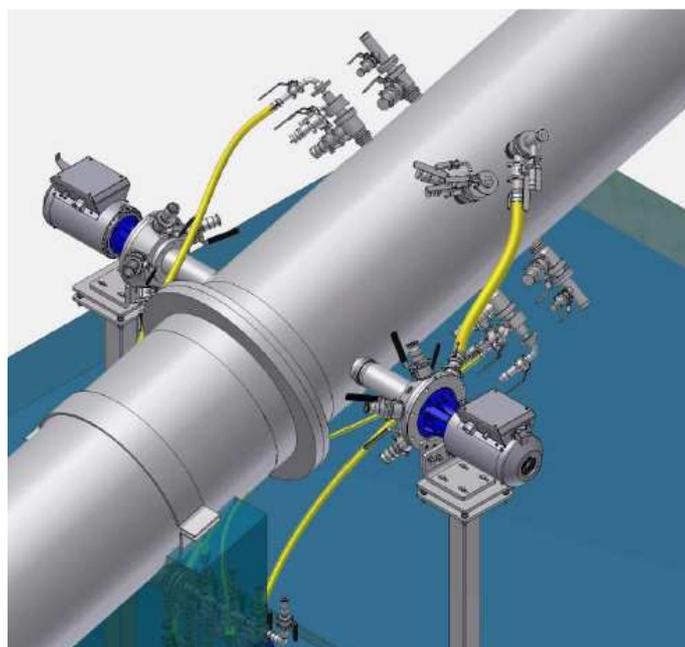
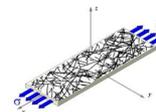


Рис. 4. Вид установленной станции *TrumpJet*



### Особенности и преимущества

- Быстрое смешивание в совокупности с большим объемом подачи позволяет размещать точку подачи в максимальной близости к напорному ящику, за несколько секунд до попадания на сеточный стол – именно за это время химикат эффективно реагирует с массой.
- Не требуется свежая вода, в результате также сокращается потребление электроэнергии и тепла.
- Значительно (до 50 %) снижается расход химикатов.
- Повышается качество и однородность структуры полотна.

### Практические примеры

По состоянию на 2015 г. в мире установлено более 400 смесителей *TrumpJet*. Технология пользуется большим спросом в производстве широкого спектра бумаги и картонов. Ниже приведены несколько примеров:

*Пример № 1.* БДМ для печатных видов бумаги.

В Словакии на производстве офисной бумаги UCWF производительностью 400 т/день. Для работы системы потребовались три станции *TrumpJet*. Первая была установлена на нулевой отметке сразу же после сортировки, а вторая и третья в машинном зале рядом с впускным коллектором напорного ящика. Результаты внедрения технологии:

- Крахмал – снижение потребления на 30 %.
- ASA – снижение потребления на 10 %.
- Удерживающий полимер – исключение на 100 %.
- Бентонит – снижение потребления на 10 %.

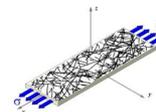
Использование свежей воды было полностью исключено. Введение добавок было произведено непосредственно в массный поток на входе напорного ящика. Окупаемость проекта составила около полугода.

*Пример №2.* БДМ для производства облицовочного и гофрированного картона.

В России на производстве облицовочного и гофрированного картона из макулатуры, производительность 250 т/день. Для работы системы потребовались две станции *TrumpJet*. Результаты внедрения технологии:

- Крахмал – снижение потребления более чем на 30 %.
- АКД – снижение потребления на 10 %.
- Удерживающий полимер – исключение на 100 %.

Необходимость использования удерживающего полимера была полностью устранена путем перемещения точки подачи крахмала ближе к напорному ящику БДМ. Крахмал начал функционировать в роли агента,



повышающего прочность и удержание. Также следует отметить однородность структуры полотна. Использование свежей воды для разбавления было полностью устранено.

*Пример № 3.* КДМ для флютинга и лайнера.

На сегодня установлено около 90 смесителей *TrumpJet* на КДМ, производящие разные виды картона. Например, в Германии смеситель установлен на КДМ, производящей тест-лайнер и макулатурный флютинг, для подачи полимера для удержания (СРАМ) непосредственно перед напорным ящиком. Результаты внедрения технологии:

- Снижение потребления СРАМ на 15 %
- Улучшенная проводка полотна
- Улучшенное качество бумаги благодаря хорошему смешиванию
- Полный отказ от использования фильтра и свежей воды, что обеспечивает снижение потребления свежей воды на 1000 м<sup>3</sup>/сутки.

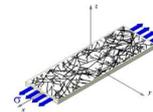
#### **Первые референции в России**

В России технология была представлена впервые в 2012 г. В 2013 г. были успешно реализованы две первые референции – обе на БДМ, производящих чисто-целлюлозную офисную бумагу. На сегодняшний день производится установка системы смешивания *TrumpJet* на предприятии, выпускающем различные виды белых бумаг.

#### **Выводы**

Результаты, полученные с более чем четырехсот промышленных установок, позволяют утверждать о высокой эффективности инвестиций. Средняя окупаемость проектов по внедрению технологии смешивания *TrumpJet* обычно составляет менее одного года.

Компанию Wetend Technologies Oy и ее технологические решения на рынке РФ и СНГ представляет ООО «Макорус» (г. Санкт-Петербург, [www.makorus.com](http://www.makorus.com)). Команда специалистов компании прошла специальную подготовку и готова незамедлительно сопровождать любой проект на стадии переговоров, согласования, заказа, поставки, монтажа и пуска, а также гарантийного обслуживания.



## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БУМАЖНОЙ МАССЫ НА НЕКОТОРЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА БУМАГИ

**Р.О. Шабиев**

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург, Россия*

*При помощи современных приборов выявлены зависимости повышения удержания наполнителя, клея и красителя от электрокинетических параметров бумажной массы. Исследовано влияние плотности заряда полиэлектролитов. Даны рекомендации по улучшению технологии бумаги. Показано влияние фиксаторов анионных загрязнений на степень проклейки лабораторных образцов.*

## INFLUENCE OF ELECTROKINETIC PARAMETERS ON SOME PROCESSES OF PAPERMAKING

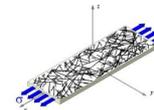
**R.O. Shabiev**

*Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Saint-Petersburg, Russia*

*With the help of modern instruments being found the relationship retention of filler, glue and dye with the electrokinetic parameters of paper pulp. The effect of the charge density polyelectrolyte is shown. Recommendations to improve the technology of paper are given. The effect of anionic trash catchers on the sizing degree of laboratory samples is investigated.*

Проявление взаимосвязи электрокинетических параметров с процессами производства бумаги и её свойствами описывается в известной монографии Д.М. Фляте [1], однако эти данные публикуются из 3-го издания «Свойства бумаги» от 1986 г., и требуют существенных дополнений и переработки в связи с принципиальным изменением действующей технологии бумаги. Изучением влияния физико-химических явлений на технологический процесс занимается такая дисциплина, как «Химия бумаги», к сожалению, она отдельно не преподается в профильных вузах, а реализована в курсе «Химические вспомогательные вещества» [2,3]. В представленном на конференции докладе обсуждаются результаты, полученные при исследовании влияния электрокинетических параметров бумажной массы на процессы наполнения, крашения и проклейки. Несмотря на различия в композиции и степени помола, результаты позволяют говорить о наблюдаемой тенденции.

Как видно из полученных данных (рис. 1), при обработке бумажной массы из смеси хвойной и лиственной целлюлозы и введения  $TiO_2$  в коли-



честве 25%, вместе с введением катионного полиакриламида (К-ПАА), снижается мутность и электрокинетический потенциал и повышается зольность. В изоэлектрической точке наблюдается существенное снижение прочности при сохранении высокой зольности. Только по изменению мутности предсказать изоэлектрическую точку при добавлении высокомолекулярного средства удержания не представляется возможным.

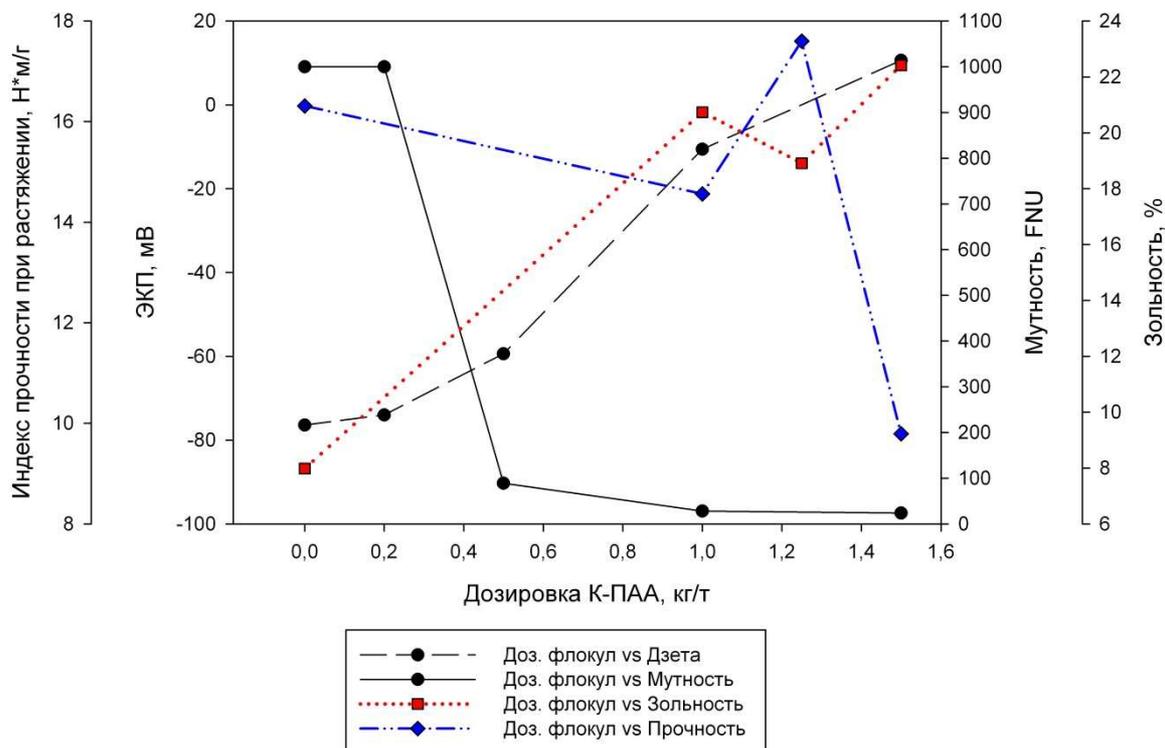


Рис. 1. Изменение электрокинетических параметров бумажной массы, прочности и зольности от дозировки катионного полиакриламида

При исследовании изменения электрокинетического потенциала бумажной массы из смеси хвойной и лиственной целлюлозы 20 °ШР до и после обработки красным и синем прямыми красителями (рис. 2) прослеживается прямая зависимость удержания прямого красителя от электрокинетического потенциала: при высоких положительных величинах наблюдается хорошее удержание красителя, при добавлении которого снижается его величина. Для лучшего закрепления красителей, электрокинетический потенциал бумажной массы должен быть положительным. После обработки красителем величина электро-кинетического потенциала возвращается в отрицательную область, тем самым не происходит ухудшение формирования бумажного полотна.

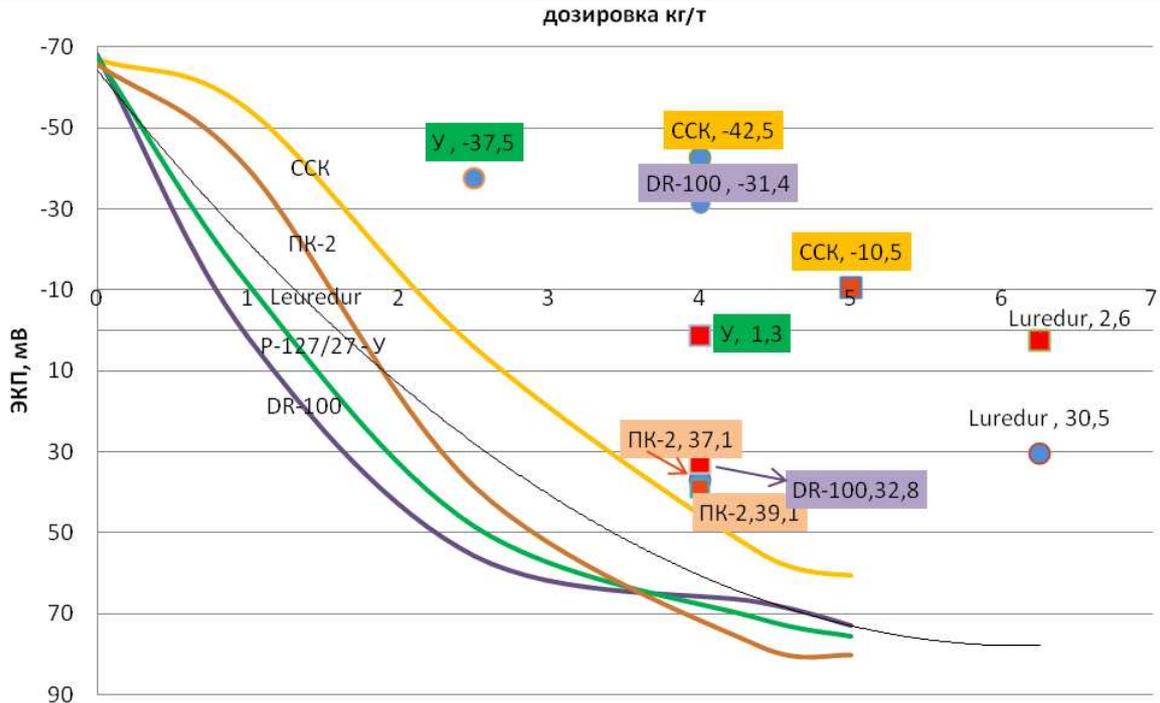
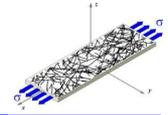


Рис. 2. Изменение электрокинетического потенциала бумажной массы до и после добавления красителей в зависимости от дозировки катионных полиэлектролитов

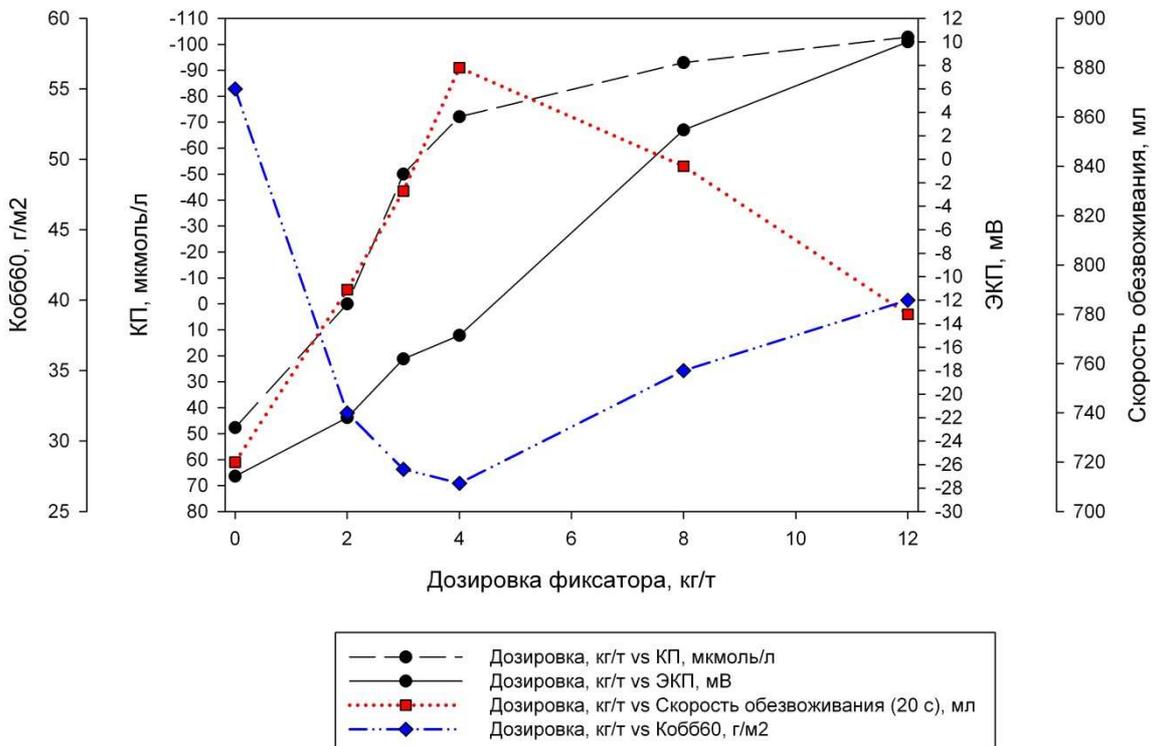
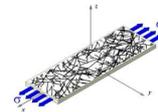


Рис. 3. Изменение электрокинетических параметров бумажной массы и степени проклейки после добавления фиксатора анионных загрязнений

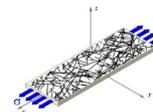


На примере изменения электрокинетических свойств и степени проклейки макулатуры марки МС-5Б при добавлении фиксатора анионных загрязнений найдено (рис. 3), что при добавления фиксатора происходит снижение электрокинетического потенциала и катионной потребности, повышается скорость обезвоживания и степень проклейки. Как видно на графике, фиксатор активнее себя проявляет в снижении содержания анионных загрязнений, чем во взаимодействии с волокном, что показывает снижение катионной потребности и электрокинетического потенциала. Такие данные подтверждаются зарубежными литературными источниками [4]. Перезарядка фильтра происходит лишь при некотором снижении отрицательного заряда волокнистой массы. Перезарядка массы нежелательна, иначе не произойдет должное закрепление катионного крахмала. При сравнении данных о степени проклейки лабораторных образцов, в бумажную массу вводился катионный крахмал (0,047) и клей АКД (5 кг/т). Как видно, введение фиксатора повышает степень проклейки, что связано с лучшим закреплением клея, однако после изоэлектрической точки наблюдается существенное снижение степени проклейки, что вызвано повышением энергетического барьера и увеличение действия электростатических отталкивающих сил. Эти данные показывают, что фиксаторы анионных загрязнений очищают систему и подготавливают для обработки катионным крахмалом, клеем, средствами удержания и т.д.

#### **Выводы:**

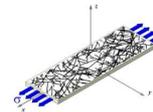
1. Электрокинетический потенциал более информативный показатель, чем мутность. Последний показатель показывает степень флокуляции массы.
2. В системах с высокой катионной потребностью фиксаторы анионных загрязнений вначале снижают катионную потребность, а затем электрокинетический потенциал.
3. Данные об электрокинетическом потенциале следует использовать как данные индикатора процесса взаимодействия химических добавок с растительными волокнами.

*Автор выражает благодарность коллегам и выпускникам кафедры «Технология бумаги и картона» в получении некоторых экспериментальных данных. Также выражается благодарность компаниям ООО «Сигма Микрон» (Санкт-Петербург, Россия) и Emtec Electronic GmbH (Лейпциг, Германия) за предоставленные приборы FPA (Fiber Potential Analyzer) и CAS (Charge Analyzing System).*



### Список литературы

1. Фляте Д.М. Свойства бумаги. 5-е изд., СПб: Лань, 2012. 680 с.
2. Шабиев Р.О., Смолин А.С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы / Учеб. пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2012. 80 с.
3. Хованский В.В. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона, ч. 2. / Учеб. пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2013. 72 с.
4. Applications of Wet-End Paper Chemistry / 2nd ed. Thorn I., Au C.O. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. 226 p.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ МЕЛОВАННЫХ ВИДОВ БУМАГИ

**Ю.А. Князева, Л.Г. Махотина**

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, Санкт-Петербург, Россия*

*В работе рассматривается влияние рецептуры сополимерных дисперсий на физико-механические, печатные и оптические свойства чистоцеллюлозной мелованной бумаги. Результаты показывают возможность разработки рецептуры стирол-акрилатных дисперсий, обеспечивающих показатели качества мелованной бумаги на том же уровне, который обеспечивается при использовании импортных дисперсий.*

## RESEARCH INTO THE POSSIBILITY OF INCREASING THE STRENGTH OF THE COATED PAPER

**Y.A. Knyazeva, L.G. Makhotina**

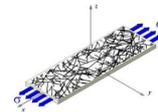
*Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Saint-Petersburg, Russia*

*Influence of the formulation of copolymer dispersions on the physical-mechanical, optical and printability properties of pure cellulose coated paper is studied in this work. The results show the possibility of development the composition of styrol-acrylate dispersions, providing quality performance of multilayer coated paper at the same level, which is achieved when using the import dispersions.*

### **Введение**

В настоящее время мировой суммарный объем производства бумаги и картона превышает 400 млн. тонн в год. По данным Pulp and Paper product council объем рынка белых видов бумаги составил в 2012 году 94,3 млн. тонн. Мировой рынок мелованных видов бумаги и картона в 2000 году оценивался в 42,87 млн. тонн, в 2011 году – в 43,25 млн. из них спрос на мелованные чистоцеллюлозные виды бумаги (МЧЦБ) составляет около 25 млн. т [2]. Для России с 2002 по 2011 г. объем потребления чистоцеллюлозной мелованной бумаги увеличился в 4 раза [3]. Согласно анализу консалтинговой фирмы POUYU в России к 2016 году объем рынка мелованных видов бумаги составит около 250000 тонн. Средний темп роста спроса на МЧЦБ будет на уровне 4,6 % в 2014-2016 гг.

Мелованные виды бумаги получают путем нанесения меловальной суспензии на основу для повышения оптических, печатных и физико-механических свойств. В композицию меловальной суспензии входят пигменты, полимеры-связующие и технологические добавки.



На изменение физико-механических и прочностных свойств в процессе мелования бумаги-основы (как всего материала, так и покрытия) в основном оказывают влияние полимеры-связующие. На Российском рынке в качестве связующих при меловании бумаги используются импортные латексы (дисперсии). В тоже время укрепляются позиции Российских производителей синтетических дисперсий, которые прочно завоевывают рынок лакокрасочной промышленности.

Цель данной работы – исследование возможности использования синтетических дисперсий российского производства в качестве связующих при меловании бумаги с целью повышения прочности.

#### **Методическая часть**

В ходе работы для получения образцов мелованной продукции использовали универсальную установку фирмы Sumet-Messtechnik. Регулирование технологических параметров системы нанесения покрытия, воздушной и инфракрасной сушки позволяет в лабораторных условиях имитировать промышленные технологии мелования.

Для нанесения покрытия готовили меловальные суспензии по рецептуре применяемой в настоящее время при двухслойном меловании чистоцеллюлозной бумаги. Покрытие наносили на чистоцеллюлозную бумагу-основу массой  $80 \text{ г/м}^2$ .

Для исследования физико-механических, печатных и оптических свойств мелованной продукции использовали стандартные неразрушающие и разрушающие методы исследования бумажной продукции.

#### **Экспериментальная часть**

Одними из важнейших показателей качества мелованных видов бумаги, которые зависят от выбора связующего, являются прочность поверхности на выщипывание, лоск или глянец, модуль эластичности и сопротивление продавливанию.

Исследование печатных и физико-механических свойств мелованной бумаги (рис. 1, 2), где в качестве связующего использовали российские латексы, применяемые в лакокрасочной промышленности показало, что показатели по прочности поверхности на выщипывание не достигают уровня, обеспечиваемого импортными стирол-акриловыми дисперсиями, а по показателям лоска, модулю эластичности и сопротивлению продавливанию приближаются к показателям качества мелованной бумаги, полученной при использовании импортного латекса.

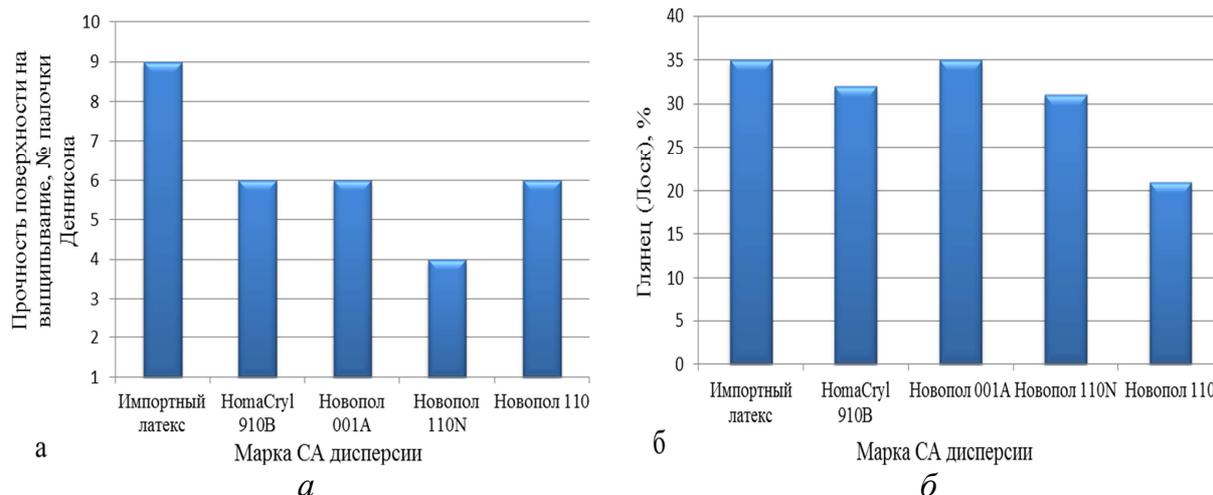
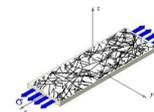


Рис.1. Гистограммы зависимости печатных свойств бумаги с двухслойным меловальным покрытием от марки стирол-акриловых дисперсий, применяемых в качестве связующих: *а* – прочность поверхности на выщипывание по Деннису, № палочки; *б* – глянец по TAPPI T480 (лоск), %

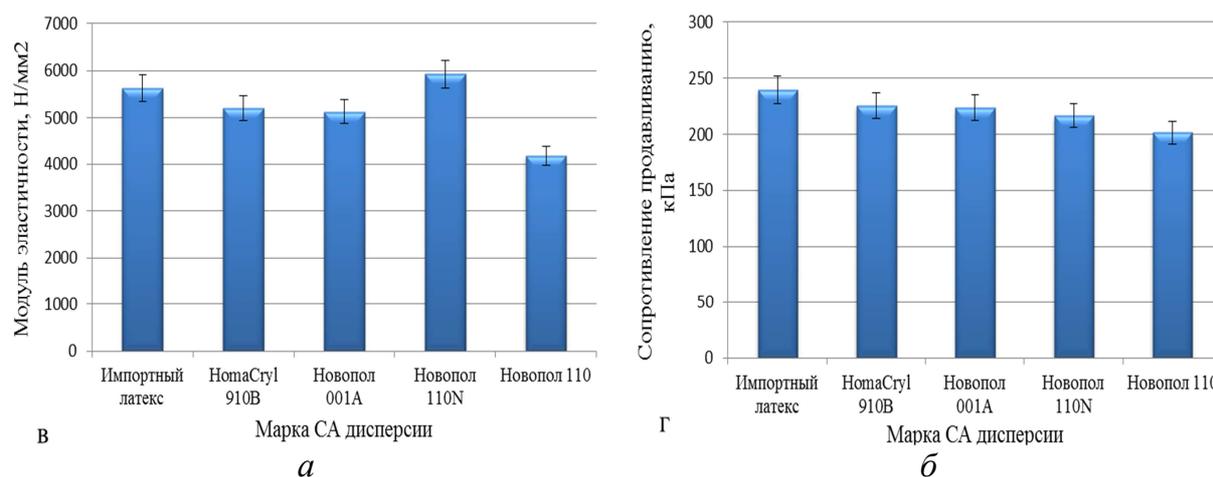
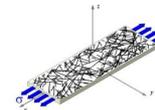


Рис.2. Гистограммы зависимости физико-механических свойств бумаги с двухслойным мелованием от марки стирол-акриловых дисперсий, применяемых в качестве связующих: *а* – модуль эластичности, Н/мм<sup>2</sup>; *б* – сопротивление продавливанию, кПа

Известно, что основные свойства полимеров, такие как температура стеклования ( $T_{ст}$ ), минимальная температура пленкообразования (МТП), которые определяют физико-механические, печатные и оптические свойства покрытий на их основе, в большей степени зависят от структуры основной и боковых цепей полимерной макромолекулы, от вида и количества функционального мономера и эмульгатора [1]. В связи с этим было исследовано влияние мономерного состава дисперсий на показатели качества мелованной бумаги.



Для исследования были синтезированы стирол-акрилатные дисперсии, которые отличались соотношением мономеров. В результате синтеза были получены дисперсии с различной температурой стеклования сополимера.

Известно, что за счет комбинации сомономерного состава, где бутилакрилат (БА) – «мягкий полимер», имеющий  $T_{ст.} = -54\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а стирол (СТ) – «жесткий полимер», имеющий  $T_{ст.} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , можно варьировать  $T_{ст.}$  сополимера и, в случае его использования в качестве связующего, придавать необходимые характеристики меловальному покрытию. С увеличением  $T_{ст.}$  происходит переход от более мягких сополимеров к более жестким [1].

Влияние мономерного состава при синтезе стирол-акриловых дисперсий на показатели качества мелованной бумаги представлены на рисунках рис. 3-6.

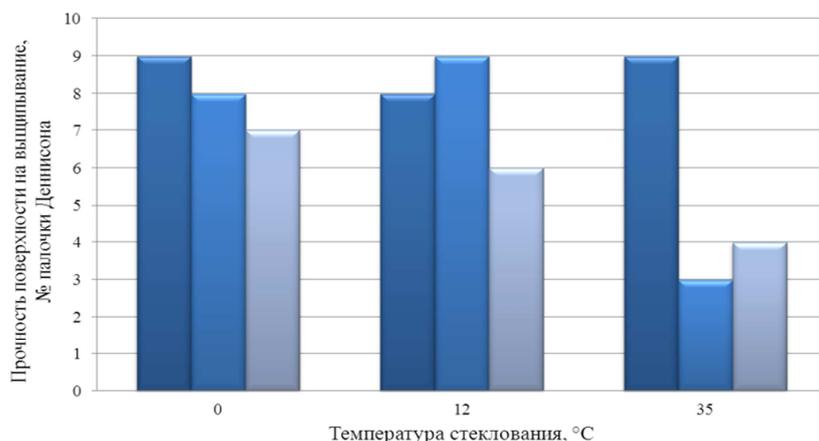


Рис. 3. Зависимость прочности поверхности мелованной бумаги (для грунтовочного, верхнего и двухслойного покрытия) от температуры стеклования стирол-акриловых сополимеров

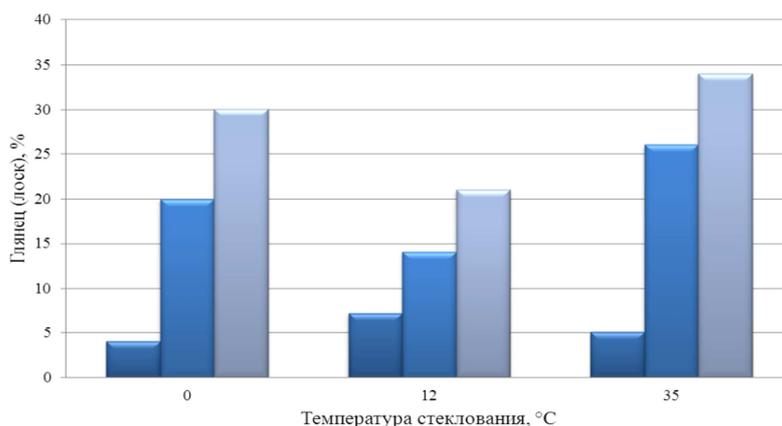


Рис. 4. Зависимость глянца по TAPPI T480 (лоска) мелованной бумаги (для грунтовочного, верхнего и двухслойного покрытия) от температуры стеклования стирол-акриловых сополимеров

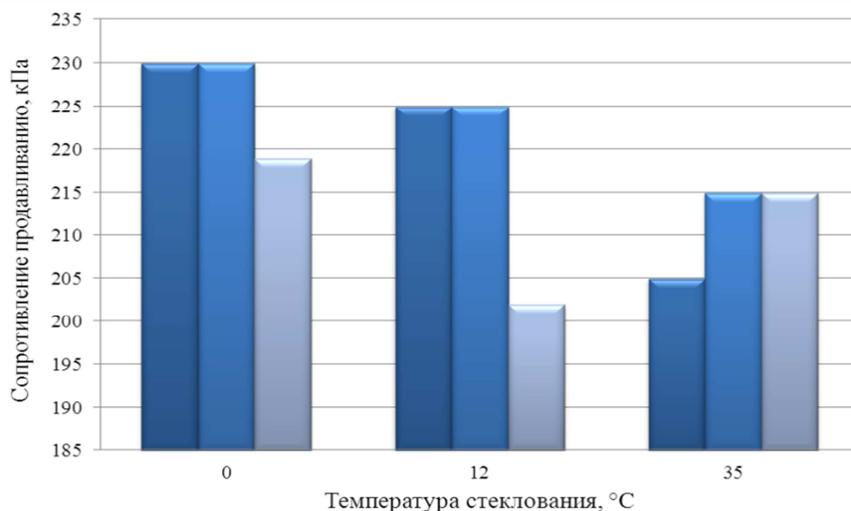
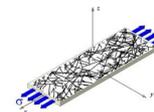


Рис. 5. Зависимость сопротивления продавливанию мелованной бумаги (для грунтовочного, верхнего и двухслойного покрытия) от температуры стеклования стирол-акриловых сополимеров

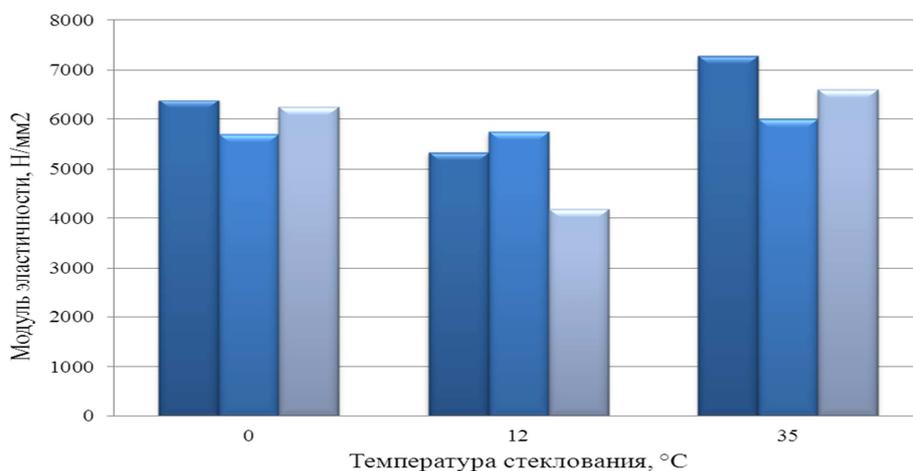
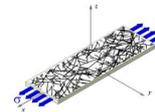


Рис. 6. Зависимость модуля эластичности мелованной бумаги (для грунтовочного, верхнего и двухслойного покрытия) от температуры стеклования стирол-акриловых сополимеров

Анализ полученных данных показал, что при увеличении температуры стеклования сополимеров, т.е. при увеличении содержания стирола, прочность поверхности на выщипывание бумаги с двухслойным меловальным покрытием снижаются. Значения сопротивления продавливанию, лоска и модуля эластичности проходят через минимум при  $T_{ст.} = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а затем увеличиваются.

Такой характер влияния объясняется тем, что бутилакрилат (БА) в сополимере обеспечивает высокую адгезионную способность к целлюлозе и пигментами, придает эластичность и гибкость, а стирол (СТ) в сополимере обеспечивает лоск и жесткость.

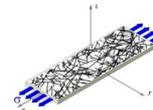


## Выводы

Проведенные исследования показали возможность повышения прочности мелованной бумаги путем разработки рецептуры стирол-акрилатных дисперсий Российского производства. Наибольшее значение прочности поверхности, модуль эластичности и сопротивление продавливанию для чистоцеллюлозной бумаги с двухслойным мелованием обеспечивается при использовании в качестве связующих стирол-акрилатных дисперсий с температурой стеклования сополимера 0 °С.

## Список литературы

1. Казакова Е.Е., Скороходова О.Н. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. М.: Пэйнт-Медиа, 2003. 136 с.
2. Парадеев Е. Стратегия Группы «Илим»: рынок мелованных бумаг. – Москва, 2012. [Электронный ресурс]. URL: [http://sbopaper.ru/upload/pdf/Ilim\\_2012.11.30.pdf](http://sbopaper.ru/upload/pdf/Ilim_2012.11.30.pdf) (дата обращения: 01.02.2015).
3. Российский рынок бумаги для печати. Состояние, тенденции и перспективы развития // Отраслевой доклад. М.: Федеральное агентство по печати и коммуникациям, 2012. 114 с.



## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ В РАБОЧИХ ОРГАНАХ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ МАШИН

А.И. Ларионова<sup>1</sup>, Ю.Д. Алашкевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

<sup>2</sup>ФГБНУ Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

*В процессе размола волокнистых материалов в размалывающих машинах при ножевом и безножевом способах размола, серьезное значение имеет физический параметр вязкости этих суспензий. Вместе с тем до настоящего времени не решен вопрос определения качественных и количественных характеристик параметра вязкости волокнистых суспензий в отличие от вязкости ньютоновской жидкости.*

## RHEOLOGICAL COURSE FIBER SUSPENSION IN THE WORKING BODIES GRINDING MACHINE

A.I. Larionova<sup>1</sup>, Yu.D. Alashkevich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>FGBOU IN Siberian State Technological University, Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup>FGBUN Institute of Chemistry and Chemical Technology, Krasnoyarsk, Russia

*In the process of grinding the fibrous materials in the grinding machine when the knife and without knife grinding methods, great importance has the physical parameter of suspensions viscosity. However, hitherto not solved the issue of determining the qualitative and quantitative characteristics of parameter viscosity of fiber suspensions, unlike a Newtonian fluid viscosity.*

Как известно, реология – наука о деформациях и текучести вещества в рабочих органах машин и аппаратов. Без знания реологических свойств волокнистой массы невозможно понять механизм ее движения. Например, эффективность работы размалывающего оборудования определяется его пропускной способностью, то есть основывается на гидродинамических характеристиках волокнистых суспензий. Следовательно, в основу таких расчетов должны быть положены реологические характеристики, позволяющие судить о внутренних силах, действующих в потоке волокнистой суспензии [1].

Реологические особенности играют важную роль, как в инженерной физико-химической механике, в точности расчетов при проектировании оборудования, оценке качества веществ, так и в определении способности веществ к переработке. Их классификация представлена на рис. 1.

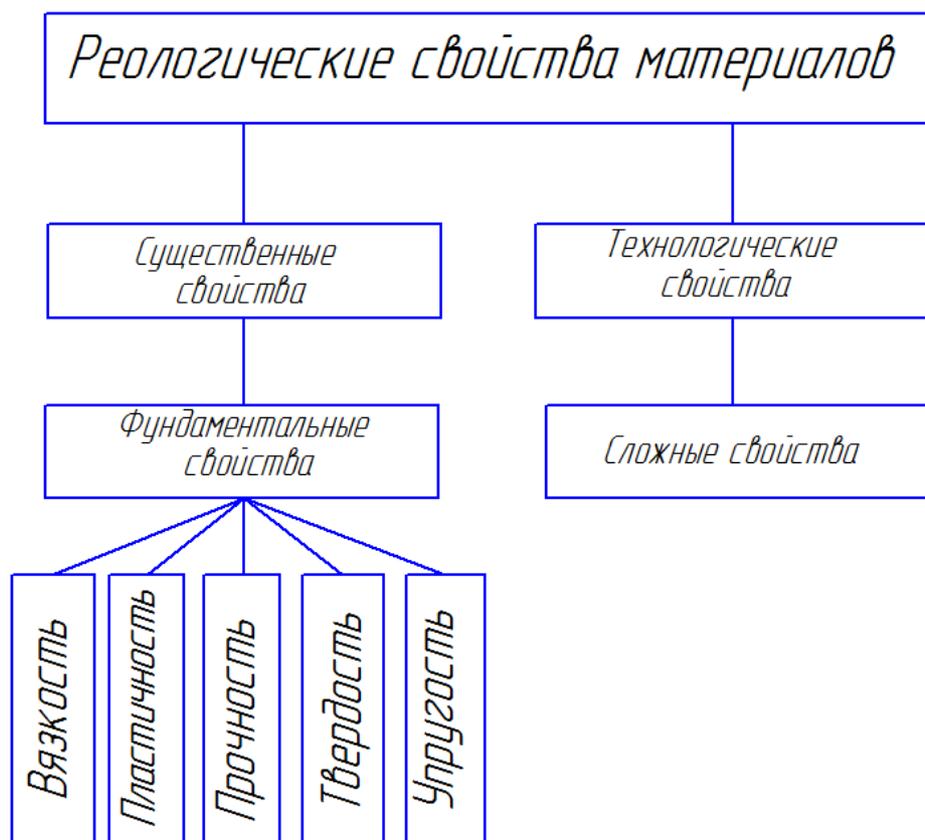
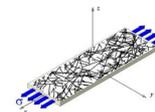


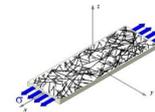
Рис. 1. Реологические свойства материалов

Свойства и характер различных материалов, как правило, определяют по фундаментальным свойствам систем, к важнейшим из которых относятся вязкость, упругость, пластичность, прочность и твердость. Так как эти свойства непосредственно связаны со структурой тела, то их обычно называют структурно-механическими.

Характерной особенностью реальных жидкостей является наличие внутреннего трения или вязкости, которое обусловлено молекулярной структурой жидкости. Для растительных полимеров она является основным свойством, которое позволяет судить о внутренних силах, действующих в потоке [2].

*Вязкость* – важная физико-химическая характеристика веществ, её значение приходится учитывать при перекачивании жидкостей по трубам. По вязкости во многих случаях судят о готовности или качестве продуктов или полупродуктов производства, поскольку она тесно связана со структурой вещества и отражает те физико-химические изменения материала, которые происходят во время технологических процессов.

Таким образом, значимость определения вязкости существенно возрастает.



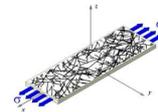
Как видно из рис. 1, вязкость является фундаментальной характеристикой, которая значима для гидродинамических процессов, связанных с перемещением жидкости по трубопроводам, каналам и рабочим полостям гидравлических машин. Также она играет важную роль в технике, так как именно в этой области часто приходится решать задачу получения стабильных концентрированных суспензий с низкой вязкостью. Это важно при операциях транспортировки дисперсных систем по трубопроводам, измельчения, сушки, формования и так далее. При этом необходимо предотвратить налипание дисперсных систем на стенки трубопроводов, реакторов и рабочие поверхности технологического оборудования.

*Основные виды вязкости:*

- относительная вязкость представляет собой величину, равную отношению вязкостей раствора полимера и растворителя, измеренных в одинаковых условиях;
- удельной вязкостью называют отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя;
- абсолютная вязкость жидкости, также называемая динамической, измеряет сопротивление силе, заставляющей ее течь. Она измеряется независимо от свойств вещества;
- кинематическая вязкость определяется как отношение динамической вязкости к плотности вещества.

После данного анализа можно сделать вывод: для определения некоторых видов вязкостей необходимо знать другие ее разновидности. Например, чтобы найти приведенную вязкость нужно располагать сведениями об удельной; для относительной вязкости – динамической и так далее. Это не совсем удобно в решении различных технических задач.

Единицы измерения вязкости тоже разноплановы: от всем известных – пуаз, стокс, Па·с до градус Энглера (°E), градус Барбье (°B), секунда Сайболта ("S или Su), секунда Редвуда ("R или R-1). Эти единицы представляют собой либо отношение времени истечения жидкости в соответствующем приборе при данной температуре ко времени истечения стандартной жидкости при установленной температуре, либо время истечения определенного объема исследуемой жидкости в стандартных условиях, то есть в области ламинарного течения [3]. Во всем мире принято обозначать единицы физических величин в системе СИ, т.к. именно по этим параметрам легко судить о физическом смысле.



Исходя из выше изложенного, самым оптимальным параметром является динамическая вязкость, поскольку именно этот показатель имеет единицу измерения в системе СИ, а для его определения не надо определять другие виды вязкостей. При решениях различного рода задач принято обозначать данный показатель как коэффициент динамической вязкости.

Целлюлозно-бумажное производство крупный потребитель энергетических ресурсов, таких как вода и электрическая энергия. Доля затраченных ресурсов в процессе производства, сказывается на себестоимости продукции. В связи с этим приоритетным направлением для производства целлюлозно-бумажной продукции является снижение энергетических ресурсов затраченных на производство. Поскольку данное производство состоит из многоэтапной подготовки волокнистой суспензии (основа бумаги) все эти процессы связаны с характером движения жидких сред. Поэтому должный интерес представляет собой определение коэффициента динамической вязкости жидкости циркулируемой в различных технологических потоках и аппаратах производства. Учет данного коэффициента в том или ином процессе производства может влиять на снижение потребляемой мощности, а тем самым влиять на энергоэффективность производства [4, 5].

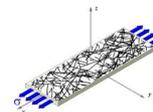
Вывод:

Знание о реологических особенностях течения волокнистых суспензий в рабочих органах размалывающих машин являются весьма важной характеристикой для контроля не только качества полуфабриката, но и энергоэффективности производства.

#### Список литературы

1. Рейнер М. Реология. М.: Наука, 1965. 224 с.
2. Бабурин С.В., Киприанов А.И. Реологические основы процессов целлюлозно-бумажного производства. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 192 с.
3. Терентьев О.А., Куров В.С. Реология и гидродинамика бумажной массы. Л.: ЛТА, 1986. 81 с.
4. Терентьев О. А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве. М.: Лесн. пром-сть, 1980. 248 с.
5. Шустов, А. Д. Реологические свойства бумаги и их влияние на требования к электроприводу бумагоделательных машин // Бумагоделательное машиностроение. ЦНИИБУММАШ. 1964. Вып. XII. С. 240-246.

*Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановлении лесов Сибири» № государственной регистрации НИР: 114042140006*



## ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ЩЕПЫ ИЗЛУЧЕНИЕМ СВЧ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНОЙ ПОЛУЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**А.В. Кокшаров**

*ОАО «Группа «Илим» г. Коряжма, Россия*

*При кратковременной обработке древесной щепы излучением СВЧ происходит высушивание и частичное потемнение щепы. Варка осиновой щепы после СВЧ облучения не выявила заметных преимуществ (физико-механические показатели, жесткость, расход химикатов) по сравнению с необлученной щепой за исключением увеличения выхода.*

## INFLUENCE OF CHIP PROCESSING FOR MICROWAVE RADIATION ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES NEUTRAL SULFITE PULP

**A. Koksharov**

*Ilim Group, Koriazhma, Russia*

*In the short-term treatment of wood chips microwave radiation dries and partial darkening of wood chips. Cooking aspen chips after the microwave irradiation has not revealed significant advantages (physical and mechanical properties, Kappa number, chemical consumption) compared with unexposed chips except for increasing the yield.*

По появившимся в последнее время литературным данным [1,2] при обработке древесной щепы излучением СВЧ происходит изменение внутренней структуры древесины, увеличивается ее проницаемость для жидких сред, что благоприятно сказывается на варке древесины – увеличивается скорость варки и выход целлюлозы.

Для проверки этой информации и возможности применения микроволнового облучения щепы в производственных условиях были проведены лабораторные варки нейтрально-сульфитной целлюлозы из щепы осины и сучков осины при СВЧ облучении и без облучения.

В начале проводили облучение в бытовой СВЧ печи осиновой щепы естественной влажности, нарубленной в цехе. При облучении щепы в течение 2 минут происходит быстрая сушка щепы и в некоторых местах потемнение щепы (рис. 1). При облучении щепы в течение 1 минуты сухость щепы возросла с 55 до 83 %, сухость сучков – с 58 до 80 %.

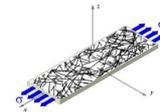
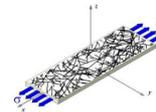


Рис. 1. Фотография исходной и обработанной СВЧ щепы

Для уменьшения возможности потемнения щепы щепу и сучки замочили на сутки, затем часть щепы и сучков облучили в СВЧ печи тонким слоем в течение 1 минуты. Варку облученной и необлученной предварительно замоченной щепы проводили при температуре 167 °С, время варки 25 минут, моносльфит: Na<sub>2</sub>O – 93,3 г/л; SO<sub>2</sub> – 51,2 г/л; расход – 6,1 % по Na<sub>2</sub>O. После варки осину размолоти в течение 20 минут, сучки в течение 30 минут. Показатели полуцеллюлозы после варки представлены в табл. 1. Прочностные показатели полуцеллюлозы определялись при размоле до 17 °ШР.

Таблица 1. Влияние СВЧ-обработки древесины на свойства полуфабриката

Характеристика	Осина	Сучки осины	Осина после облучения	Сучки осины после облучения
Выход, %	82,9	67,9	91,4	68,2
Степень делигнификации, ед.Каппа	95,9	106,6	101,4	109
Белизна, %	36	20,1	36,1	19,1
рН красного щелока	8,0	8,3	7,3	8,0
Разрывная длина, км	5,8	2,5	6,1	2,4
Сопротивление продавливанию, кПа	297	120	298	122
Сопротивление раздиранию, мН	910	501	900	598
RCT, Н	260	152	252	136
SCT, кН/м	4,05	2,50	4,29	2,47
Время размола до 17 °ШР, мин.	7	9	13	16



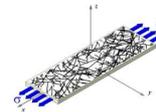
#### Выводы:

1) При СВЧ облучении щепы естественной влажности в производственных условиях может происходить сильное высушивание и подгорание щепы, что позволяет сделать вывод о невозможности в настоящее время обработки щепы излучением СВЧ в производственных условиях. Это может привести к почернению отдельных частей щепы, а также ее возгоранию при обработке СВЧ облучением.

2) Варка осинового предварительно замоченной щепы после СВЧ облучения не выявила заметных преимуществ (физико-механические показатели, жесткость, расход химикатов) по сравнению с необлученной щепой за исключением увеличения выхода.

#### Список литературы

1. United States Patent 7,089,655; Torgovnikov, et al.; Pub. Date January 09, 2003
2. Torgovnikov G. and Vinden P. 2010. Microwave wood modification technology and its applications // Forest Products Journal. Vol. 60, No 2, pp 173–182.



## ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ РОССИЙСКОГО МИСКАНТУСА ДЛЯ БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ю.А. Гисматулина<sup>1</sup>, Ю.В. Севастьянова<sup>2</sup>, М.Н. Денисова<sup>1</sup>, И.Н. Павлов<sup>1</sup>,  
В.В. Будаева<sup>1</sup>, Г.В. Сакович<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия

*В данной работе представлены физико-химические свойства образцов целлюлозы, полученных из российского мискантуса гидротропным и комбинированным способами. Определены структурно-размерные характеристики волокон указанных образцов целлюлозы, изготовлены лабораторные образцы бумаги и исследованы их деформационные свойства.*

### PULP FROM RUSSIAN *MISCANTHUS* FOR PAPER INDUSTRY

Yu.A. Gismatulina<sup>1</sup>, Yu.V. Sevastyanova<sup>2</sup>, M.N. Denisova<sup>1</sup>, I.N. Pavlov<sup>1</sup>,  
V.V. Budaeva<sup>1</sup>, G.V. Sakovich<sup>1</sup>

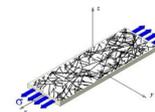
<sup>1</sup>Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, Russia

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia;

*The paper reports physicochemical properties of pulps obtained from Russian Miscanthus by the hydrotropic and combined methods. Structural-dimensional characteristics of the pulp fibers were determined, laboratory paper specimens fabricated and their stress-strain behavior studied.*

Известно, что способность волокон технической целлюлозы к образованию прочных связей может быть использована для обеспечения специфических свойств, необходимых для конкретного сорта бумаги. Существуют различные виды бумаги и других применений волокон: упаковка и картон для упаковки жидкости, газетная бумага, высококачественная бумага, бумага для гофрирования, защищенные бумаги, сигаретная бумага, гигиеническая бумага, бумага для дома, фильтровальная, бумага для строительных элементов и т.п. При этом каждое применение волокон целлюлозы ассоциируется со специфическим требованием к бумажной продукции [1].

В связи с многообразием потребности в бумажной продукции исследователи и технологи ведут интенсивные поиски новых видов сырья для полу-



чения целлюлозы, рассматривая недревесные виды растений, такие как лен, стебли хлопчатника, джут, кенаф, сорго сахарный [2], солому ржи, ячменя, пшеницы, риса и тростника [3], энергетическое растение – мискантус [4].

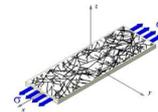
Целью данной работы являлось определение структурно-размерных характеристик волокон целлюлозы из российского мискантуса [5, 6] и анализ возможности использования волокон в бумажной промышленности.

Объектами исследования данной работы являлись целлюлозы, полученные из российского мискантуса гидротропным и комбинированным способами. Гидротропный способ заключается в варке измельченного сырья в 35 %-ном растворе бензоата натрия в автоклаве при избыточном давлении (0,1 МПа) [7]. Комбинированный способ заключается в последовательной обработке сырья разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты при температуре 90-96 °С при атмосферном давлении. Анализ целлюлозы: зольности, массовой доли (м.д.) остаточного (кислото-нерастворимого) лигнина, м.д. α-целлюлозы, м.д. пентозанов с использованием Fe-орсинового реактива, степени полимеризации (СП) вискозиметрическим методом в кадоксене проводили по стандартным методикам [8]. Показатели качества образцов целлюлозы, выделенных из российского мискантуса двумя способами, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Показатели качества образцов целлюлозы, выделенных из российского мискантуса гидротропным и комбинированным способами

Способ получения целлюлозы, год сбора урожая (номер образца)	α-целлюлоза, %	Лигнин, %	Зольность, %	Пентозаны, %	СП
Гидротропный, урожай 2009 (№ 1)	84,1	6,1	3,1	6,0	–
Комбинированный, урожай 2013 (№ 2)	89,4	1,5	0,3	9,4	990

Целлюлозы, выделенные из мискантуса характеризуются высоким выходом в обоих случаях, а именно: 42,4 % для гидротропного способа варки и 42,2 % для комбинированного в пересчете на исходное сырье. Целлюлоза, полученная гидротропным способом, характеризуется повышенным содержанием нецеллюлозных компонентов, которые в сумме составляют 15,2 %, в то время как в химическом составе второго образца целлюлозы сумма нецеллюлозных компонентов составляет 11,2 %, из которых 9,4 % приходится на долю пентозанов, которые, как известно [9],



характеризуются бумагообразующими свойствами. Несмотря на избыточное давление гидротропный способ выделения целлюлозы относится к «мягким» методам обработки недревесного сырья, при котором концентрированный раствор бензоата натрия избирательно делигнифицирует сырье, сохраняя степень полимеризации нативной целлюлозы, но применение высокой температуры при варке способствует химическому гидролизу гемицеллюлоз, обеспечивая снижение содержания последних в целевой целлюлозе [10]. Комбинированный способ сочетает делигнифицирующее действие разбавленного раствора гидроксида натрия и последующее окислительно-делигнифицирующее действие раствора азотной кислоты при температуре, близкой к кипению реакционной массы, приводящее в результате к удалению остаточного лигнина, но при этом проявляется и гидролизующее действие азотной кислоты на целлюлозу [11]. Поэтому, оптимизация условий проведения обеих стадий обработки комбинированного способа для каждого вида сырья обеспечит высокий выход целлюлозы с минимальным содержанием остаточного лигнина.

Для определения структурно-размерных характеристик волокон в Инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» САФУ (г. Архангельск) образец целлюлозы № 1 был представлен во влажном состоянии, а образец № 2 – в сухом.

Фракционный состав целлюлозы по волокну проводили на приборе Fiber Tester. Для микрофотографирования волокон использовали универсальный микроскоп проходящего и отраженного света для медико-биологических исследований серии «Axio Imager».

Размол образца целлюлозы проводили в центробежном размалывающем аппарате (ЦРА) Jokro Mill. Изготовление лабораторных образцов массой  $75 \text{ г/м}^2$  производили на листоотливном аппарате системы «Rapid-Köthen», процесс размола контролировали путем определения степени помола массы.

Показатели качества лабораторных образцов определяли по стандартным методам, соответствующим ГОСТ: толщину образца – на приборе ТМБ-5-А с цифровым блоком регистрации (ГОСТ 27015-86); прочность на разрыв и удлинение при растяжении – на приборе Тест-система 101 (ГОСТ 13525.1-79); сопротивление продавливанию – на приборе Lorentzen&Wettre Bursting Strength Tester – CODE180 (ГОСТ 13525.8-86).

В табл. 2 представлены структурно-размерные характеристики волокон после размола.

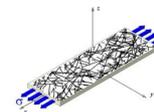


Таблица 2. Структурно-размерные характеристики волокон целлюлозы мискантуса

Структурно-размерная характеристика	Образец № 1	Образец № 2
Средняя длина, мм	0,667	0,385
Средняя ширина, мкм	19,3	23,6
Средний фактор формы, %	87,9	86,4
Грубость, Дг	53,5	51,1
Число больших изломов на мм	0,253	0,224
Число больших изломов на волокно	0,194	0,125

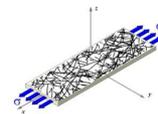
Сравнивая структурно-размерные характеристики образцов целлюлозы между собой, следует отметить, что значения большинства характеристик близки, за исключением средней длины волокна, которая у гидротропного образца (0,667 мм) в 1,7 раза больше, чем у образца № 2 (0,385 мм).

В табл. 3 приведены основные показатели качества лабораторных образцов бумаги из целлюлозы мискантуса.

Таблица 3. Основные показатели качества лабораторных образцов бумаги из целлюлозы мискантуса

Показатели качества	Образец № 1	Образец № 2
Средняя толщина образца, мкм	140,0	96,5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,531	0,827
Разрывная длина, м	3050	3200
Сопротивление продавливанию, кПа	86	68
Сопротивление раздиранию, мН	282	130
Жесткость при растяжении, кН/м	312	410
Работа разрушения, Дж/м <sup>2</sup>	17,51	10,79
Разрушающее напряжение, МПа	16,08	26,51
Разрушающая деформация, %	1,23	0,76

В сравнении с бумагой из древесной целлюлозы экспериментальные образцы бумаги из мискантуса характеризуются более низкими показателями прочности: разрывная длина 3050-3200 м, сопротивление продавливанию 68-86 кПа, сопротивление к раздиранию 130-282 мН, что можно объяснить особенностями анатомического строения и химического состава

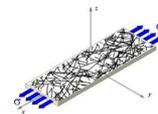


исходного растительного сырья. Сравнение образцов № 1 и № 2 между собой свидетельствует о том, что более высокое значение средней длины волокна гидротропной целлюлозы (0,667 мм против 0,375 мм) обусловило более высокие значения сопротивления продавливанию и сопротивления раздиранию: 86 против 68 кПа и 282 против 130 мН, соответственно. Это подтверждает представление о том, что ключевую роль в классификации бумагообразующих свойств, в том числе и недревесных волокон, определяет именно длина волокна. Необходимо отметить при этом, что волокна образца № 1 обладают большей собственной прочностью, а из образца № 2 получается бумага, обладающая повышенными показателями деформативности, не смотря на то, что образец более тонкий, значения жесткости при разрушении и разрушающего напряжения для него выше [12].

Кроме того, было обнаружено, что в отличие от гидротропного образца у образца № 2 при определении стандартным методом такого фундаментального свойства как способность к связеобразованию, характеризующимся показателем межволоконных сил связи, даже при выборе минимальной площадки образец разрушается без возможности определения данной характеристики. Данный факт свидетельствует о возможности использования целлюлозы № 2 для получения особых сортов бумаги, разрыв которой гарантирует четкий след повреждения.

Таким образом, определены структурно-размерные характеристики волокон образцов целлюлозы, полученных из российского мискантуса гидротропным и комбинированным способами, в результате установлено, что принципиально различаются значения средней длины волокна 0,667 мм и 0,385 мм, соответственно. В результате исследования деформационных свойств лабораторных образцов бумаги установлено, что бумага из российского мискантуса уступает древесной, но обнаружено различие по показателям сопротивления продавливанию и сопротивлению раздиранию: 86 против 68 кПа и 282 против 130 мН, соответственно, с преимуществом гидротропной целлюлозы.

Следует отметить, что для чистоты эксперимента сравнения структурно-размерных характеристик волокон мискантуса, выделенных различными способами, необходимо провести испытания обоих образцов во влажном состоянии. Поэтому на следующем этапе исследований будет проведено сравнительное изучение прочностных характеристик образцов бумаги,

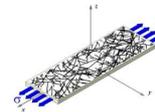


полученных из влажных целлюлоз мискантуса с определением преимущественного способа выделения волокон для особых сортов бумаги.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Главного управления экономики и инвестиций Алтайского края в рамках научного проекта № 15-43-04062 «р\_сибирь\_a».*

### Список литературы

1. Карлссон Х. Гид по волокну. Анализ волокна и его применение в ЦБП. Справочное руководство: пер. с фин. А.М. Кряжев. АВ Lorentzen\$Wettré. BOX 4, SE-16493, KISTA, Sweden. 2008. 133 с.
2. Барбаш В.А., Трембус И.В., Оксентюк Н.Н. Бумага и картон из стеблей кенафа и сорго сахарного // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 271–278.
3. Рахманбердиев Г.Р., Муродов М.М. Разработка технологии получения целлюлозы из растений топинамбура (*helianthus tuberosus L*) пригодной для химической переработки // «Иктисодиёт ва инновацион технологиялар» илмий электрон журнали. 2011. № 2. С.1–11.
4. Hurter V. Nonwood fibers offer potential opportunity for papermakers // TAPPI journal. 2014. V. 13, No 6. P. 5–6.
5. Шумный В.К., Вепрев С.Г., Нечипоренко Н.Н., Горячкова Т.Н., Слынько Н.М., Колчанов Н.А., Пельтек С.Е. Новая форма Мискантуса китайского (веерника китайского, *Miscanthus sinensis – Anderss.*) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2010. Т. 14. № 1. С. 122–126.
6. Гисматулина Ю.А. Исследование химического состава мискантуса сорта Сорановский урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. 2014. №1–1. С. 47–50.
7. Денисова М.Н., Будаева В.В. Характеристики целлюлозы, полученной гидротропным способом на универсальном термобарическом устройстве // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21, № 5. С. 545–549.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
9. Иванов С.Н. Технология бумаги. Изд. 3-е. М., 2006. С. 20.
10. Denisova M.N., Budaeva V.V., Pavlov I.N. Pulps isolated from *Miscanthus*, oat hulls, and intermediate flax straw with sodium benzoate // Korean Journal of Chemical Engineering. 2015. 32 (2). P. 202–205. DOI: 10.1007/s11814-014-0371-1.
11. Хабаров Ю.Г., Лахманов Д.Е. Деполимеризация конденсированных лигнинов под действием азотной кислоты // Лесн. журн. 2014. № 5 (341). С. 173–181. (Изв. высш. учеб. заведений).
12. Кларк Дж. Технология целлюлозы. Наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка на бумагу, методы испытаний: пер. с англ. А.В. Оболенской и Г.А. Пазухиной. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 456 с.



## ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БУМАГИ

**Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная**

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь»*

*Изучено влияние модифицированных  $\epsilon$ -капролактамом карбамидоформальдегидных олигомеров на свойства бумаги, полученной на основе первичного и вторичного волокна. Показано, что эффективность применения олигомеров зависит от условий их модификации и электрокинетических свойств бумажной массы.*

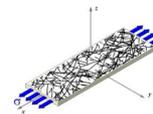
## APPLICATION MODIFIED UREA FORMALDEHYDE OLIGOMERS FOR INCREASING THE STRENGTH OF PAPER

**N.V. Zholnerovich, I.V. Nikolaichik, N.V. Chernaya**

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

*The effect of modified  $\epsilon$ -caprolactam urea formaldehyde oligomers on the paper properties produced on the basis of primary and recycled fibers is studied. It is shown the efficacy of application of the oligomers depends on the modification conditions and electrokinetic properties of pulp.*

Широкое использование вторичного волокна (макулатуры) в композиции технических видов бумаги и картона и возрастающая кратность циклов переработки макулатуры обуславливает снижение бумагообразующих свойств вторичного волокна и является причиной получения продукции с пониженными и нестабильными физико-механическими свойствами. Помощь в решении этой проблемы оказывают вспомогательные функциональные химикаты, рациональное и правильное применение которых позволяет получать продукцию с требуемым комплексом физико-механических и гидрофобных свойств. Практический интерес для этих целей представляют модифицированные продукты на основе карбамидоформальдегидных олигомеров, отличающиеся повышенной растворимостью в воде и придающие бумаге требуемый комплекс физико-механических, гидрофобных и др. свойств. Существующие импортные аналоги, используемые в настоящее время, характеризуются высокой стоимостью и требуют специальных подходов при их приготовлении и дозировании в основной технологический поток. Это существенно ограничивает их применение в производстве бумаги и картона. В этой связи изучение влияния карбами-



доформальдегидных олигомеров (КФО), модифицированных  $\epsilon$ -капролактамом, представляет научный и практический интерес.

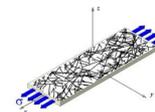
В работе исследовано влияние КФО, модифицированного  $\epsilon$ -капролактамом, при мольном соотношении карбамида к формальдегиду 1 : 2. Количественное соотношение карбамида к  $\epsilon$ -капролактаму составляло 1 : 0,5. Модификация КФО  $\epsilon$ -капролактамом осуществлялась на последней стадии синтеза при температуре  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ . Полученный продукт анионного типа [1] характеризовался вязкостью по ВЗ-4 21 с. при концентрации  $57 \pm 1\%$  и слабощелочной среде (рН 8,1), коэффициент рефракции составлял 1,4455. Модифицированный КФО отличался повышенной способностью к разведению и низким содержанием свободного формальдегида 0,43% (ГОСТ 14231-88) в сравнении с немодифицированным образцом.

Для оценки влияния модифицированного КФО на свойства бумаги и возможности применения полученного продукта в сочетании с химикатами функционального назначения были подготовлены образцы бумажных масс на основе макулатуры марки МС-5Б со степенью помола 35–38 °ШР, содержащие в композиции последовательно дозируемые следующие компоненты:

- катионный крахмал Ni-Cat С 323А в количестве 0,8 % от а.с.в., проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов (АКД) (Hydrores 225УР) в количестве 0,16 % от а.с.в. и модифицированный КФО;
- проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов (Hydrores 225УР) в количестве 0,16 % от а.с.в. и модифицированный КФО;
- проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов (Hydrores 225УР) в количестве 0,16 % от а.с.в., модифицированный КФО и сернокислый алюминий в количестве 3 % от а.с.в.;
- проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов (Hydrores 225УР) в количестве 0,16% от а.с.в., модифицированный КФО и полиоксихлорид алюминия Mareclean 110 в количестве 0,1 % от а.с.в.;

Содержание исследуемого олигомера в композиции образцов бумажных масс варьировали от 0 до 2 % от а.с.в.

Подготовленную таким образом бумажную массу использовали для изготовления образцов бумаги массой  $80 \text{ г/м}^2$ . После сушки и кондиционирования полученные образцы бумаги подвергались испытанию с целью определения впитываемости по Коббу ( $\text{г/м}^2$ ), разрушающего усилия в сухом и во влажном состоянии (Н), разрывной длины (м) и др. Определение физико-механических показателей образцов бумаги осуществляли на гори-



зонтальной (Lorentzen and Wettre) и вертикальной (Testometric) разрывной машине.

Влияние исследуемого КФО на изменение впитываемости при одностороннем смачивании и разрушающее усилие во влажном состоянии образцов бумаги показано на рис. 1 и 2.

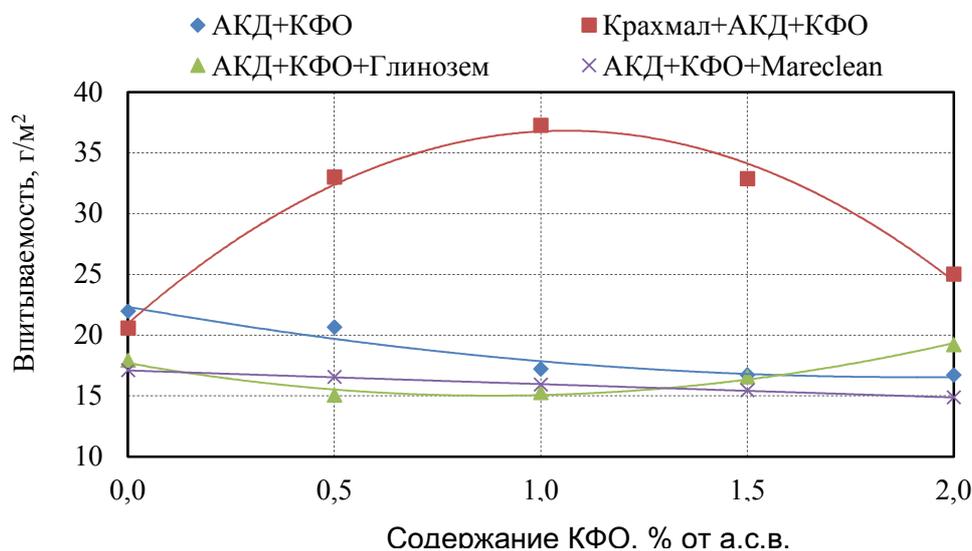


Рис. 1. Изменение впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги в зависимости от содержания в композиции бумажной массы модифицированного КФО

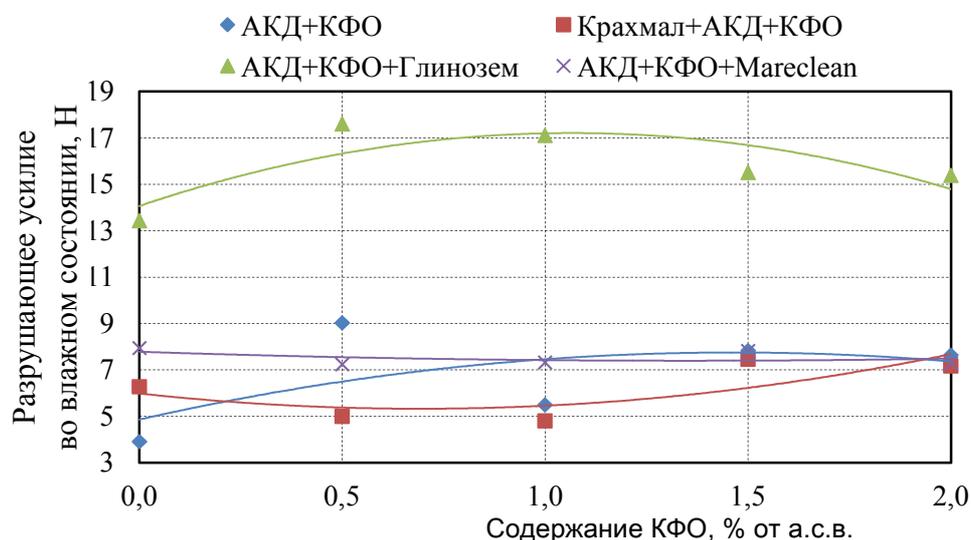
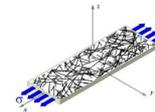


Рис. 2. Изменение разрушающего усилия во влажном состоянии образцов бумаги в зависимости от содержания в композиции бумажной массы модифицированного КФО

Из рис. 1 видно, что гидрофобность образцов бумаги существенно зависит от вида вспомогательного химиката, применяемого в композиции



бумажной массы. Следует отметить, что наибольший эффект уменьшения впитываемости при одностороннем смачивании наблюдается у образцов бумаги, содержащих в композиции проклеивающее вещество (АКД) и исследуемый модифицированный КФО. При этом показатель уменьшается от 21,0 до 16,7 г/м<sup>2</sup> с увеличением расхода исследуемого олигомера. В тоже время наличие в композиции бумажной массы крахмалопродуктов, применяемых для повышения эффективности проклейки бумаги синтетическим клеями на основе АКД, снижает эффективность применения исследуемого олигомера и приводит к увеличению впитываемости образцов бумаги до 37,3 г/м<sup>2</sup>.

Применение модифицированного КФО в сочетании с АКД приводит также к существенному увеличению влагопрочных свойств бумаги. Так, наибольшее увеличение разрушающего усилия во влажном состоянии (в 2,3 раза) достигается при содержании модифицированного КФО в композиции бумажной массы в количестве 0,5 % от а.с.в. (рис. 2).

Влияние исследуемого КФО на разрушающее усилие в сухом состоянии и разрывную длину образцов бумаги представлено на рис. 3 и 4.

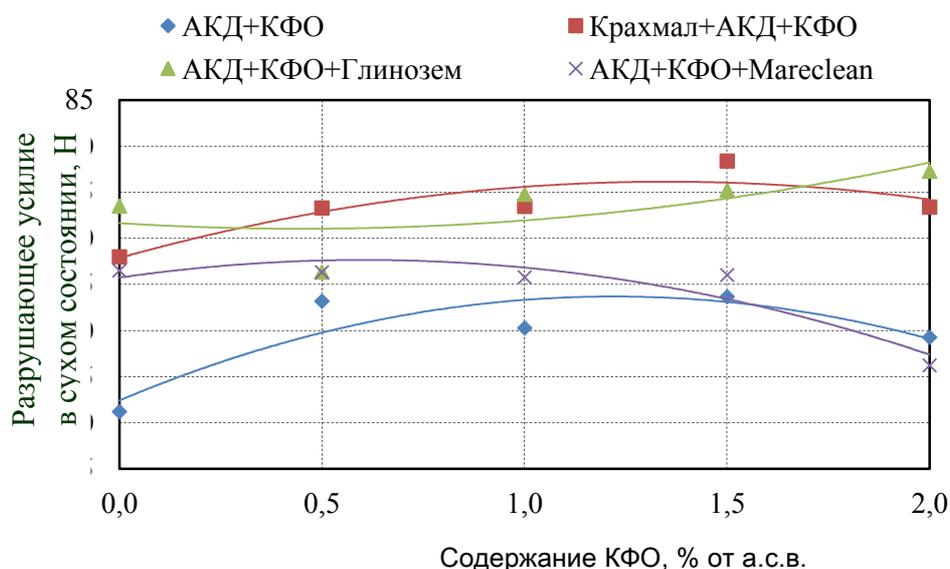
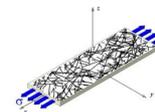


Рис. 3. Изменение разрушающего усилия в сухом состоянии образцов бумаги в зависимости от содержания в композиции модифицированного КФО

Применение модифицированного КФО в сочетании с АКД, как показано на рис. 3 и 4, приводит к увеличению механической прочности образцов бумаги. Максимальный прирост значений разрывной длины от 4700 до 5890 м наблюдается в диапазоне расходов исследуемого олигомера от 0,5 до 1,0 % от а.с.в. Однако величина данного показателя несколько ниже,



чем у образцов бумаги, изготовленных с применением крахмала. Более высокие значения разрывной длины достигаются при использовании модифицированных КФО в сочетании с АКД и Mareclean. Вероятно, это обусловлено повышением удержания исследуемого олигомера в структуре бумаги в результате электростатического взаимодействия в присутствии катионного коагулянта.

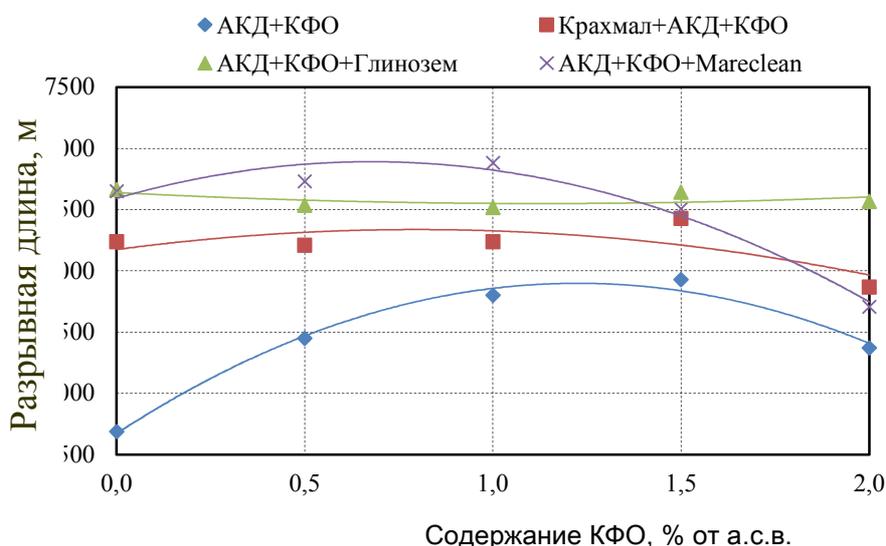
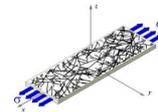


Рис. 4. Изменение разрывной длины образцов бумаги в зависимости от содержания в композиции бумажной массы модифицированного КФО

Таким образом, изучено влияние модифицированного КФО на изменение комплекса физико-механических и гидрофобных свойств бумаги. Показана возможность применения модифицированных КФО в сочетании с синтетическим проклеивающим веществом на основе АКД. Повышению физико-механических свойств бумаги способствует дополнительное применение в композиции бумажной массы полиоксихлоридов алюминия.

### Список литературы

1. Николайчик И.В. Влияние процессных и функциональных химикатов на изменение электрокинетических свойств бумажной массы из вторичного волокна / И.В. Николайчик, Н.В. Жолнерович, Н.В. Черная // Матер. междун. науч.-технич. конфер. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии». Минск: БГТУ, 2014. Ч.2. С. 85–88.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ НА УСТАНОВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНЕРЦИОННЫХ ТЕЛ

И.А. Воронин<sup>1</sup>, Ю.Д. Алашкевич<sup>2</sup>, А.И. Ларионова<sup>1</sup>, Н.С. Решетова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

*В данной работе представлены теоретические исследования влияния углов скрещивания режущих кромок ножей размольного тела и барабана на расчет основных технологических параметров процесса размола в установке с инерционным движением размольных тел.*

## CERTAIN MECHANISMS PULPS GRINDING FOR INSTALLATION WITH INERTIAL BODY

I.A. Voronin<sup>1</sup>, Y.D. Alashkevich<sup>2</sup>, A.I. Larionova<sup>1</sup>, N.S. Reshetova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>FGBOU IN Siberian State Technological University, Krasnoyarsk

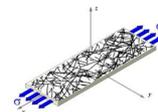
<sup>2</sup>FGBUN Institute of Chemistry and Chemical Technology, Krasnoyarsk, Russia

*This paper presents the theoretical study of the effect of crossing angles of the cutting edges of knives-time mole body and drum on the calculation of the basic technological parameters of the grinding process to install inertial motion of the grinding bodies.*

Для оценки размалывающей способности ножевых размалывающих машин, а также аппаратов с инерционным движением рабочих органов, используют секундную режущую длину, которая характеризует способность размалывающей машины укорачивать волокнистый материал [2].

С. Смит связывает эффект укорачивания волокон при размоле с ростом секундной режущей длины [1,2]. Технологический параметр площадь поверхности ножевого трения и, соответственно, секундная размалывающая способность также зависят от углов скрещивания ножей ротора и статора. Поэтому данный параметр непосредственно связан с эффективностью процесса размола. Попытки внести коррективы при расчёте секундной режущей длины были предприняты в работах Ю.Д. Алашкевича [2], А.А. Набиевой [3].

В их работах был проведён теоретический анализ по определению истинной секундной режущей длины, с учётом углов установки ножей ротора и статора, углов их скрещивания, а также основных геометрических параметров размольной гарнитуры. Впервые для оценки качества разра-



ботки волокнистых суспензий был предложен технологический параметр *циклической элементарной длины*,  $L_{\omega.эл.}$ , м (формула 1), характеризующий среднюю длину, «отрезаемую» парой ножей за один оборот ротора [3].

$$L_{\omega.эл.} = \frac{L_s \cdot 60}{n \cdot t \cdot (2\pi/\psi)}, \quad (1)$$

где  $t$  – количество движущихся точек пересечения ножей ротора с ножами статора, шт.;  $L_s$  – секундная режущая длина, м/с;  $n$  – частота вращения ротора, об/мин.;  $2\pi/\psi$  – число секторов на диске ножевой гарнитуры.

В формуле (1) учитывается количество движущихся точек пересечения режущих кромок, которые являются существенной величиной, формирующей основные технологические параметры. В виду сложности определения динамично меняющегося значения количества точек пересечения, этот параметр ранее не мог быть учтён. С появлением современных компьютерных технологий авторами была составлена в среде *Matlab* программа, предназначенная для определения секундной режущей длины и количества движущихся точек контакта для дисковых гарнитур с параллельными прямолинейными ножами [4]. Теоретически и экспериментально доказано, что с увеличением циклической элементарной длины качественные показатели процесса размола повышаются [3].

Использование предложенной программы для определения количества точек пересечения режущих кромок в размольной установке с инерционным движением рабочих тел крайне затруднительно, т.к. в отличие от дисковых мельниц, где размол происходит в плоскости между дисками ротора и статора, размол в установке с инерционным движением рабочих тел происходит в планетарной системе. Волокнистый материал в таком аппарате подвергается размолу в зазоре между внутренней стенкой размольного цилиндрического барабана и перекачивающегося в его полости инерционного тела под действием центробежной силы, возникающей при вращении размольного барабана вокруг центрального вала и собственной оси. Особенностью конструкции инерционного тела является наличие на его боковой поверхности зубчатого профиля. В свою очередь, профиль внутренней поверхности размольного барабана имеет наклонную насечку с фиксированным постоянным углом  $\alpha_2$  равный  $55^\circ$  (рис. 1).

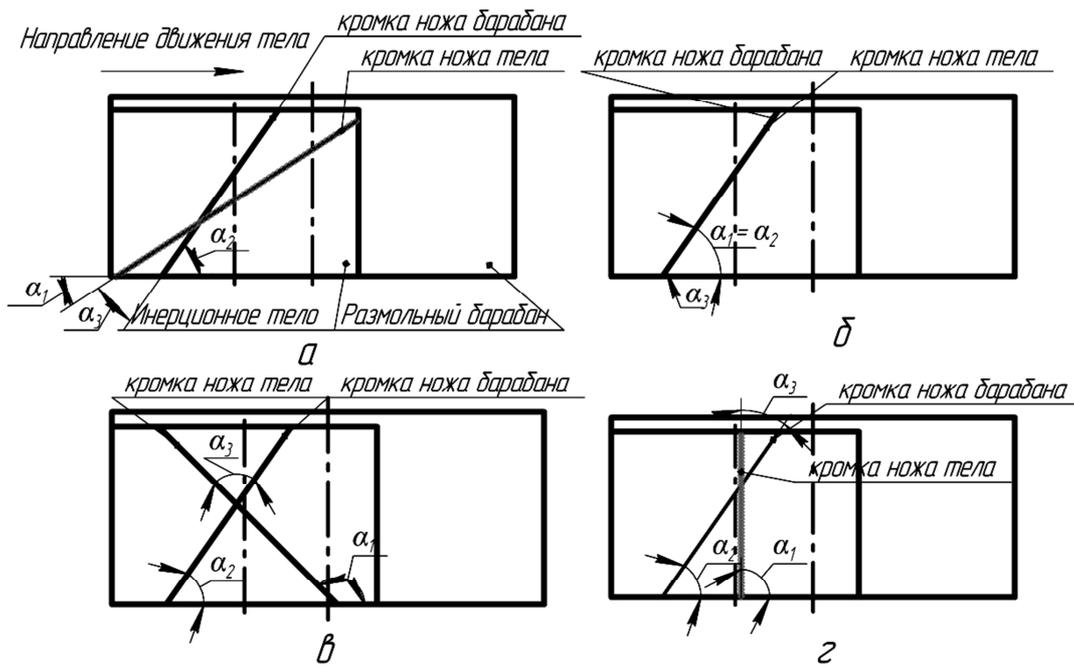
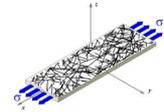
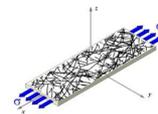


Рис. 1. Схема углов установки режущих кромок ножей на инерционном теле:  
 $a - \alpha_1 = 33^\circ$ ;  $б - \alpha_1 = 55^\circ$ ;  $в - \alpha_1 = 135^\circ$ ;  $з - \alpha_1 = 90^\circ$ ;  $\alpha_1$  – угол установки ножей на инерционном теле;  $\alpha_2$  – угол установки ножей на размольном барабане;  $\alpha_3$  – угол скрещивания кромок ножей

В нашем случае движение инерционных тел происходит путем перекачивания их по образующей размольного барабана. Для исследования влияния углов скрещивания на основные технологические показатели процесса размола размольной установки с инерционными телами при помощи пакета программ КОМПАС-V8+ были изготовлены прозрачные графические модели инерционных тел с различными углами установки ножей по отношению к горизонту. Размольный барабан был использован с постоянным углом наклона ножей с соблюдением реальных геометрических размеров (рис. 1).

При углах установки ножей на инерционных телах  $\alpha_1$  равный  $33^\circ$ ,  $55^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $135^\circ$  и фиксированном угле наклона насечки барабана получены углы скрещивания  $\alpha_3$  равные, соответственно  $22^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $80^\circ$  (рис. 2). Частота вращения размольного барабана менялась в следующих пределах: 114; 142,5; 171; 199,5; 228; 256,5 об/мин.

В лаборатории кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» ФГБОУ ВО «Сибирский технологический университет» была проведена серия опытов для экспериментальных подтверждений теоретических исследований. Для этого использовалась установка с шестью инерционными телами. Размолу подвергалась сульфитная небеленая целлюлоза



– полуфабрикат ООО «Енисейский ЦБК». Эксперимент проводился при концентрации волокнистой суспензии 1 % и скорости 200 об/мин.

Формула (1) для установки с инерционным движением размольных тел примет вид:

$$L_{\omega, \text{эл.}} = \frac{60L_S}{nt}, \text{ м} \quad (2)$$

Она отличается тем, что наша конструкция размольных цилиндров не предусматривает наличие секторов ( $2\pi/\psi$ ).

Секундная режущая длина  $L_S$ , м/с, определяется по формуле

$$L_S = \frac{m_{\text{ц}} m_{\text{б}} l_{\text{ц}} n}{60}, \quad (3)$$

где  $m_{\text{ц}}$  – число ножей на размольном теле, шт.;  $m_{\text{б}}$  – число ножей на размольном барабане, шт.;  $l_{\text{ц}}$  – длина ножа на цилиндре, м;  $n$  – частота вращения размольного цилиндра, об/мин.

Результаты технологических параметров процесса размола в установке с инерционным движением размольных тел представлены в табл. 1.

Оценку влияния углов установки ножей, обеспечивающих определенную величину углов скрещивания в точках контакта производили с учетом количества движущихся точек пересечения режущих кромок с увеличением которых понижается значение циклической элементарной длины,  $L_{\omega, \text{эл.}}$ . Из таблицы видно, что при угле скрещивания равном  $0^\circ$ , точка пересечения режущих кромок сливается в линию направленную по плоскости расположения ножей, равная одному контакту. Поэтому в этом случае показатель циклической элементарной длины имеет максимальное значение. С увеличением количества точек контакта значение циклической элементарной длины уменьшается, что может снизить качество помола [3].

По результатам исследования получена зависимость циклической элементарной длины от угла скрещивания режущих кромок ножей размольного тела и барабана (рис. 2).

Из графика видно, что величина циклической элементарной длины увеличивается при уменьшении угла скрещивания ножей. Наивысший показатель наблюдается при угле скрещивания равный  $0^\circ$ .

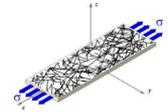


Таблица 1. Основные конструктивные и технологические показатели размольной установки с инерционными телами

Количество ножей на сателлите $m_{ц}$ , шт.	Количество ножей на барабане, $m_{б}$ , шт.	Частота вращения размольного тела, $n$ , об/мин	Длина ножей на сателлите, $l_{ц}$ , м	Секундная режущая длина, $L_S$ , м/с	Количество точек пересечения, $t$ , шт.	Циклическая элементарная длина, $L_{0,эл}$ , м
0° угол скрещивания						
34	344	114	0,073	1622	1	854
		142,5	0,073	2028	1	854
		228	0,073	3244	1	854
		256,5	0,073	3650	1	854
22° угол скрещивания						
34	344	114	0,106	2356	56	22
		142,5	0,106	2944	56	22
		228	0,106	4711	56	22
		256,5	0,106	5300	56	22
35° угол скрещивания						
34	344	114	0,06	1333	49	14
		142,5	0,06	1667	49	14
		228	0,06	2667	49	14
		256,5	0,06	3000	49	14
80° угол скрещивания						
34	344	114	0,085	1889	119	8
		142,5	0,085	2361	119	8
		228	0,085	3778	119	8
		256,5	0,085	4250	119	8

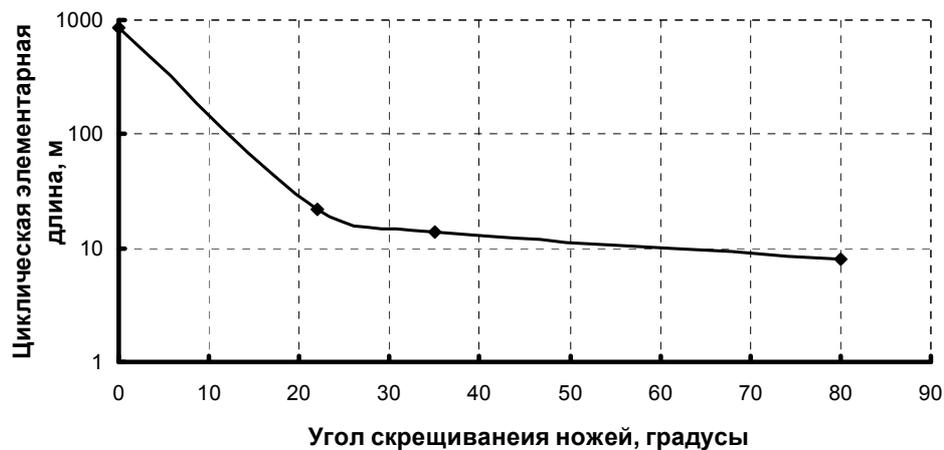
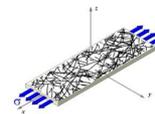


Рис. 2. Зависимость циклической элементарной длины от угла скрещивания ножей



#### Выводы:

Представленные теоретические и экспериментальные исследования влияния углов скрещивания режущих кромок на процесса размола в размольной установке с инерционным движением рабочих тел позволяют сделать следующие выводы:

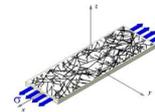
1) Как и следовало ожидать, по аналогии с ножевыми размалывающими машинами, величина углов скрещивания ножей размольного тела и барабана существенным образом оказывает влияние на показатели основных технологических параметров: секундная режущая длина, циклическая элементарная длина.

2) Угол установки ножей зубчатого профиля инерционного тела влияет на угол скрещивания режущих кромок и количество точек пересечения режущих кромок, что отразится на величине технологических параметров установки.

#### Список литературы

1. Smith S. Die rationelle Theorie das Ganzzzeughollandar. Otto Ernst Verlag. Teil I. Berlin, 1922. 105 p.
2. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дис. .... доктор техн. наук: 05.21.03 / Ю.Д. Алашкевич. Красноярск. 1986. 170 с.
3. Набиева А.А. Оценка влияния и совершенствования технологических параметров ножевых размалывающих машин: дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / А.А. Набиева. Красноярск, 2004. 156 с.
4. Свид. № 2009613683 РФ. Численный метод определения секундной режущей длины секторной ножевой гарнитуры дисковых мельниц с параллельными прямолинейными ножами постоянной ширины / А.А. Набиева, Е.Е. Нестеров, Ю.Д. Алашкевич, Д.С. Карпенко // 10.07.2009. Заявка № 2009612514.

*Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановлении лесов Сибири» № государственной регистрации НИР: 114042140006.*



## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ ФОРМОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

**А.В. Поташев, А.В. Гурьев, Е.В. Дьякова**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова*

*Представлены результаты исследования состава и физико-механических характеристик структуры образцов промышленных формованных изделий при растяжении, сжатии, изгибе.*

## PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF MOLDED PRODUCTS FROM CELLULOSE FIBERS

**A. Potashev, A. Guriev., E. Dyakova**

*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov*

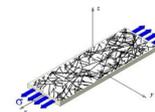
*The result of studies of the composition and physico-mechanical properties samples structure of industrial molded products in tension, compression, bending tests are presented.*

В настоящее время в качестве вспомогательных упаковочных средств все более широко используются формованные изделия из растительных волокон, отличающиеся по форме и способу изготовления. В отечественной практике и научно-технической литературе данный вид изделий часто определяется термином «бумажное литье», а в международной – «*molded pulp*».

В качестве сырья для формованных изделий используются первичные и вторичные волокна древесины и однолетних растений. Широкое использованию вторичного сырья обуславливает все большую востребованность формованных изделий как ресурсосберегающих и экологичных материалов.

Технология бумажного литья существует свыше ста лет [1-3]. Начиная с первого патента, полученного *M. L. Keyes* [1] в 1903 году, и примерно до 1990 года формованные изделия использовались преимущественно для упаковки яиц. Результаты исследований и разработок в области формирования свойств *molded pulp* за последние два десятилетия резко расширили возможности её применения и вызвали развитие технологий и высокопроизводительного оборудования [4-8].

Целью настоящей работы является анализ композиций и физико-механических свойств структуры формованных изделий из целлюлозных



волокон. Для ее достижения был проведен анализ целлюлозных волокон, входящих в состав промышленных образцов формованных изделий и выполнены исследования физико-механических свойств их структуры.

В качестве объектов исследований были использованы пять образцов упаковочных формованных изделий, отличающихся способом изготовления, внешним видом, толщиной и назначением: №1 – для мобильного телефона; №2 – для планшетного компьютера; №3 – для электронной книги; №4 – для пылесоса; №5 – для кофеварки.

Вначале были определены структурно-размерные характеристики исследуемых образцов (табл. 1).

Таблица 1. Структурно-размерные характеристики промышленных образцов формованных изделий

Номер образца	Масса 1 м <sup>2</sup> , г	Толщина, мм	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	370	1,11	0,345
2	820	1,74	0,460
3	690	1,88	0,479
4	850	2,02	0,337
5	610	2,37	0,373

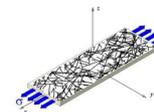
Наблюдаемое варьирование толщины образцов обусловлено двумя основными причинами:

- видом упаковочного изделия,
- способом сушки при производстве формованных изделий: для образцов № 1, 2 и 3 – горячее прессование, для образцов № 4 и 5 – туннельная сушка. В последних случаях образцы имеют меньшую плотность.

Толщина образцов промышленных формованных изделий изменяется в широком диапазоне значений, для представленных образцов – от 1 до 3 мм. При этом закономерно наблюдается существенное варьирование значений толщины при параллельных измерениях, т.к. к структуре подобной упаковки не предъявляется строгих требований по равномерности и однородности формования. Это вносит неизбежную высокую изменчивость в уровень и значения физико-механических характеристик изделий.

Далее был проведен комплексный анализ свойств целлюлозных волокон с помощью анализатора Fiber Tester (табл. 2).

Во всех исследованных промышленных образцах присутствует значительное количество мелкого волокна (10...12 %), что является следствием использования в производстве формованных изделий макулатурного



сырья и волокон однолетних растений. При этом мелкое волокно выполняет своего рода функцию наполнителя и связующего структуры материала.

Таблица 2. Характеристики целлюлозных волокон в промышленных образцах формованных волокон

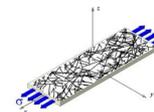
№ образца	Средняя длина, мм	Средняя ширина, мкм	Средний фактор формы, %	Доля мелочи, %	Грубость, мкг
1	1,31	34,2	88,0	12,2	254,6
2	1,06	24,8	90,7	11,1	182,3
3	1,08	25,0	90,7	10,6	177,0
4	0,99	23,1	90,6	10,3	158,5
5	1,06	23,9	90,3	10,5	136,4

Отметим, что в образце № 1, по сравнению с другими, средняя длина волокон на 18-20 %, а средняя ширина – на 27-30 % выше, поскольку, в композиции донного образца обнаружено большее количество хвойных, а также неповрежденных (целых) волокон. Волокна образца №1 также отличаются более высоким значением грубости, что свидетельствует о высоком содержанием в них остаточного лигнина, а, следовательно, что они первичные.

На рис. 1 проиллюстрировано распределение волокон по классам длины, что дает представление о фракционном составе композиций формованных изделий. Установлено, что распределения волокон всех исследованных образцов являются бимодальными, то есть в композицию входят два разнородных вида волокон, принципиально отличающиеся по средней длине (например, лиственные и хвойные). С учетом того, что в образцах обнаружено значительное количество мелкой фракции, присутствие длинных волокон должно обеспечивать армирующую функцию при формировании структуры изделий и их эксплуатации.

Для более детального изучения композиции исследуемых образцов были использованы микрохимические методы анализа (табл. 3). Во всех образцах присутствуют как хвойные, так и лиственные волокна в различных соотношениях.

На следующем этапе эксперимента были определены основные физико-механические свойства промышленных образцов формованных изделий – сопротивление растяжению, сжатию и изгибу (табл. 4, рис. 2). Выбор указанного комплекса свойств и характеристик был обусловлен необходи-



мостью анализа поведения структуры исследуемых образцов при возможных типах внешних воздействий, возникающих при хранении и транспортировке потребительской продукции.

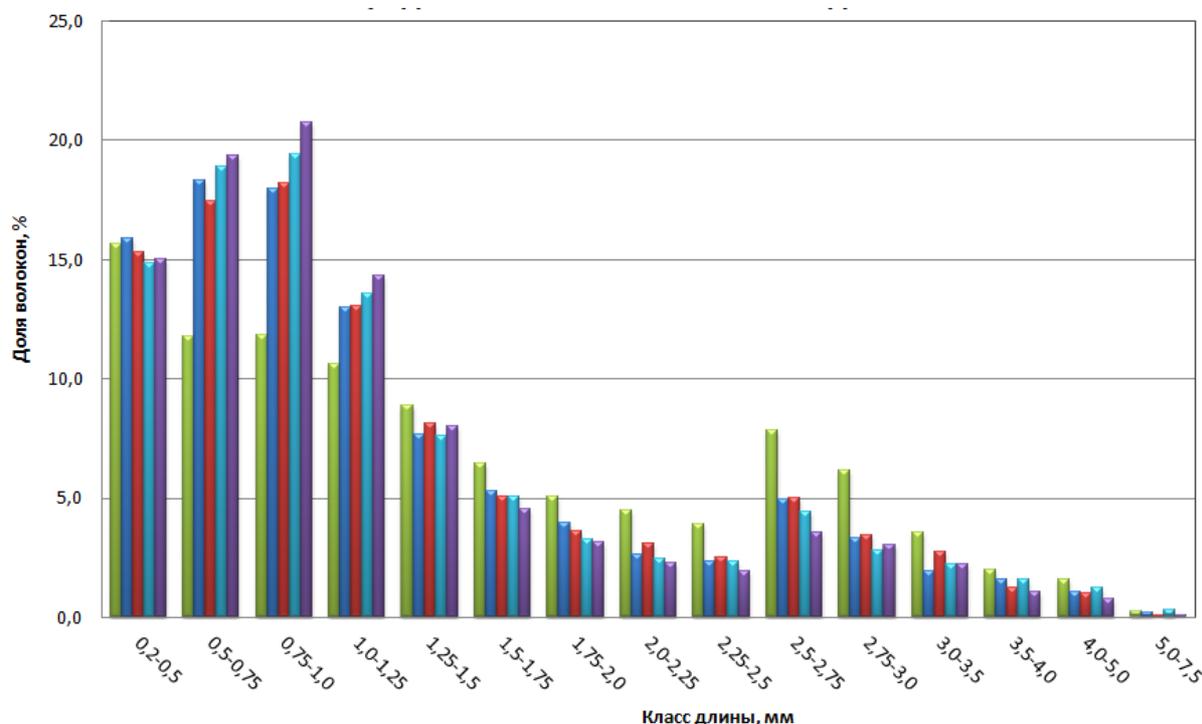


Рис. 1. Распределение волокон по классам длины для образцов:  
 ■ – №1; ■ – №2; ■ – №3; ■ – №4; ■ – №5

Таблица 3. Процентное содержание волокон лиственной и хвойной древесины в исследуемых образцах

Имя образца	Хвойные волокна, %			Лиственные волокна, %		
	Номер опыта		среднее	Номер опыта		среднее
	1	2		1	2	
1	73,5	76,0	74,8	26,5	24,0	25,2
2	67,5	71,1	69,3	32,5	28,9	30,7
3	68,5	66,2	67,4	31,5	33,8	32,6
4	48,3	53,4	50,9	49,3	31,1	40,2
5	50,7	68,9	59,8	49,3	31,1	40,2

В табл. 4 представлены основные характеристики деформативности и прочности образцов, полученные при одноосном статическом растяжении с постоянной скоростью и комплексной оценке зависимости «напряжение-деформация».

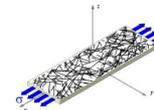


Таблица 4. Характеристики прочности и деформативности при растяжении

Номер образца	Характеристики				
	$L$ , м	$S_r$ , кН/м	$TEA$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
1	1290	478	58,1	4,46	1,87
2	760	443	69,9	3,51	2,06
3	675	415	75,9	3,24	2,21
4	750	407	55,2	2,54	1,99
5	990	657	121,5	3,70	2,28

Разрывная длина, традиционная характеристика прочности при растяжении многих видов бумаги и картона. Применительно к исследуемым структурам формованных изделий получены значения разрывной длины в диапазоне от 600 до 1300 м. Это крайне низкий уровень, обусловленный высокой пухлостью и недостаточным связеобразованием между волокнами в формованных изделиях. Использование данной характеристики для оценки прочности структуры исследуемого волокнистого материала нецелесообразно в силу специфики принципа формования, заложенного в основу существующей технологии.

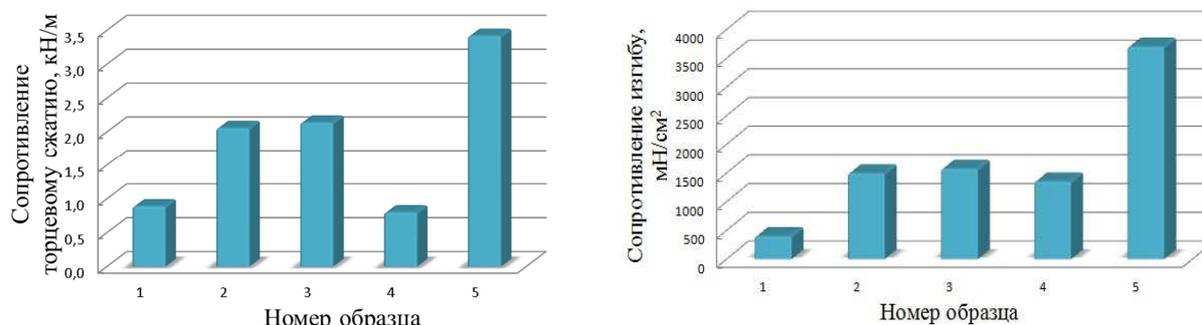
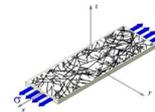


Рис. 2. Сопротивление торцевому сжатию и сопротивление изгибу образцов промышленных формованных изделий

Вместе с тем, основные закономерности влияния вида волокон в композиции на разрывную длину прослеживаются и в указанном диапазоне значений. В частности, наибольшее значение разрывной длины – 1290 м, имеет образец №1, в составе которого ранее было обнаружено максимальное содержание длинных хвойных волокон.

Другие характеристики прочности – разрушающее напряжение  $\sigma_p$  и энергия, поглощаемая при разрушении образца  $TEA$ , также имеют низкий уровень значений по сравнению с обычными видами целлюлозно-бумажных материалов. При этом следует отметить, что уровень значений



*TEA* структуры исследуемых образцов не коррелирует с разрывной длиной и разрушающим напряжением, поскольку она является комплексной характеристикой.

При сопоставимых значениях разрушающего напряжения структуры исследуемых образцов, их способность к деформированию (деформация разрушения  $\epsilon_p$ ) имеет другую направленность. Так, образец №1 имеет максимальное значение разрывной длины при минимальном (из пяти случаев) значении деформации разрушения. Напротив, структура образца №3 характеризуется минимальным уровнем прочности при высоком значении растяжимости.

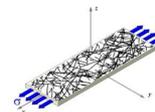
Таким образом, при исследовании и последующем моделировании структуры формованных изделий их прочность и деформативность необходимо анализировать в комплексе, т.е. изучая характер кривых зависимости «напряжение-деформация».

Жесткость при изгибе и сопротивление торцевому сжатию структуры образцов формованных изделий, в отличие от характеристик сопротивления растяжению, преимущественно зависят от толщины материала и его плотности. В частности, образец №4, имеющий наименьший уровень сопротивления изгибу и сжатию, из-за особенностей технологии отличается «рыхлой» структурой и низкой плотностью.

Таким образом, установлены диапазоны варьирования прочности структуры формованных изделий при растяжении, изгибе и сжатии, которые в дальнейшем использованы при лабораторном моделировании подобных структур с заданными и повышенными физико-механическими свойствами.

#### Список литературы

1. Keyes M. L. Apparatus For Making Pulp Articles. Patent 740023. 29 Sept. 1903. Print.
2. Emily Howe. The Re-invention of Molded Pulp. In: Pack EXPO, Advantages Processing and Packaging, November 2-5, 2014. P. 1–13, Chicago, Illinois, USA.
3. Wever R., Twede D., The History of Molded Fiber Packaging; A 20<sup>th</sup> Century Pulp Story. In: 22<sup>nd</sup> IAPRI Symposium Proceedings. Windsor, 2007.
4. Ting L., Chang X. Green Packaging Material – the Application Study and Market Prospect of Molded Pulp Technology. In: [International Asia Conference on Industrial Engineering and Management Innovation \(IEMI2012\) Proceedings](#) 2013. P. 345–351.
5. Ching-Jui Chang Automated Design Process of Sustainable Industrial Packaging. Dissertation. New Brunswick, New Jersey, May, 2007. P. 1–110.



6. Chen J., Wang M., Wang H., Ji X., Ji H. Fan Jinghong: An experimental and numerical investigation of cushioning mechanism of mold pulp structure. In: Advances in Heterogeneous Material Mechanics (ICHMM-2008). Huangshan, China: DES-tech Publications, Juni 2008, P. 988–992.

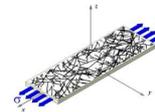
7. Wang H., Ji H., Miao H., Chen J., Wang H. Research on compression mechanical behaviors and constitutive relation of molded pulp material. In: Jixie Qiangdu /Journal of Mechanical Strength 31 (2009), Nr. 3. P. 382–386.

8. Ji H.W., Shao W.Q., Wang H.M., Lan J. Mechanical Properties of Molded Pulp under Various Loading Conditions. In: Chinese Packaging Engineering (2007), Nr. 08.

9. Lin D.M., Chen Y.M., Zhang X.C. Nonlinear elastic viscoplastic model of molded pulp material and its experimental verification. In: Zhongguo Zaozhi Xuebao /Transactions of China Pulp and Paper 23 (2008), Nr. 2, P. 91–95.

---

*При выполнении исследований использовалось оборудование Инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова), созданного при финансовой поддержке Минобрнауки России.*



## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ МАКУЛАТУРЫ НА ОСНОВЕ ОЦЕНКИ КЛЮЧЕВЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

**Е.В. Дьякова<sup>1</sup>, Д.А. Дулькин<sup>2</sup>, Д.Н. Жирнов<sup>3</sup>,**

<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

<sup>2</sup>ООО «УК «ОБФ», Москва, Россия

<sup>3</sup>ООО «Сухонский КБК», Сокол, Россия

*В статье представлены практические результаты применения методики оценки эффективности производства для стадии фракционирования макулатурной массы.*

## DEVELOPMENT OF THE WASTE PAPER TECHNOLOGY BASED ON THE EVALUATION OF THE KEY PERFORMANCE INDICATORS

**E.V. Dyakova<sup>1</sup>, D.A. Dulkin<sup>2</sup>, D.N. Zhirnov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

<sup>2</sup>LLC «Consolidated Paper Mill», Moscow, Russia

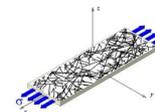
<sup>3</sup>LLC «Suhonsky BPM», Sokol, Russia

*This article is about the practical results of method application of evaluation of equipment effectiveness of productive fractionator.*

При производстве тарного картона из макулатуры следует осуществлять фракционирование с последующим отдельным размолом длинно- и коротковолокнистой фракции (ДВФ и КВФ) [1, 2, 3]. Эти операции позволяют снизить удельный расход электроэнергии и максимально восстановить бумагообразующие свойства вторичного волокна, которые, как известно, ухудшаются в результате многократного рециклинга [2, 6, 7].

Одной из базовых характеристик бумагообразующих свойств является длина волокна, которая неизбежно снижается в силу указанного многократного рециклинга, а также в результате увеличения доли макулатурного картона в балансе вторичного сырья [2, 5, 7]. Следовательно, в условиях постоянно меняющихся свойств сырья, эффективность процесса фракционирования макулатурной массы может постепенно снижаться из-за того, что установленные параметры фракционирования (диаметр отверстий сита, тип ротора) перестают быть оптимальными.

Для подбора и регулирования оптимальных параметров процессов массоподготовки авторами была предложена методика оценки функционирования каждой единицы технологического оборудования с использовани-



ем ключевых показателей эффективности КПЭ. Она была апробирована при оценке основной операции массоподготовки – размола [4].

С целью определения КПЭ узла фракционирования проведен эксперимент с использованием в качестве эталонного оборудования лабораторного 4-х ступенчатого классификатора системы Bauer McNett. Классификатор имеет четыре сетчатых сита с различным размером отверстий (16 меш – 1,2 мм, 30 меш – 0,6 мм, 50 меш – 0,3 мм, 100 меш – 0,15 мм). В результате фракционирования определяли процентное содержание каждой фракции, остающейся на соответствующем сите. Все полученные фракции дополнительно анализировали с помощью установки Fiber Tester. Результаты эксперимента приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2.

Таблица 1. Сравнение основных характеристик фракционного состава макулатурной массы при промышленном и лабораторном фракционировании

Номер сита, меш (мм)	Доля фракций, %	Средняя длина волокна, мм
Промышленный фракционатор		
ДВФ (1,4)	57,0	1,49
КВФ	43,0	1,18
Лабораторный фракционатор		
16 (1,2)	20,1	2,74
30 (0,6)	24,1	1,48
50 (0,3)	12,7	0,89
100 (0,15)	14,3	0,74
Промой	28,8	-

Отметим, что на момент отбора проб массы из технологического потока, соотношение ДВФ и КВФ после промышленного фракционатора составляло 57 % и 43 % соответственно. Однако содержание ДВФ по результатам лабораторного фракционирования составило лишь 20 %.

Кроме того, данные табл. 1 указывают на значительное присутствие в массе «мельштофа» т.е. волокна, которое прошло через все сита. Фактически данная фракция накапливается в оборотной воде и частично выводится из потока с продукцией при использовании средств удержания. Также она вызывает увеличение времени водоотдачи массы и создает так называемую «кажущуюся» степень помола в напорном ящике.

Данные рис. 1 наглядно показывают отсутствие значимых отличий между ДВФ и КВФ после промышленного фракционатора. При этом характер распределения волокон по классам длины практически идентичен распределению волокон в исходной массе.

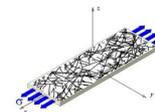
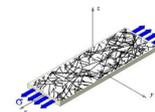


Таблица 2. Структурно-морфологические характеристики волокон в исходной массе и отдельных фракциях при промышленном и лабораторном фракционировании

Номер сита, меш (мм)	Средняя длина волокон, мм	Средняя ширина волокон, мкм	Средний фактор формы, %	Доля мелочи, %	Грубость, мкг/м	Средняя длина сегмента, мм
Исходная масса	1,33	26,8	90,7	7,4	129,6	1,24
Промышленный фракционатор						
ДВФ (1,4)	1,49	27,6	90,5	6,6	155,1	1,37
КВФ	1,18	26,4	91,0	8,2	129,7	1,09
Лабораторный классификатор						
16 (1,2)	2,74	32,3	88,8	0,5	234,2	2,37
30 (0,6)	1,48	28,2	91,1	1,1	148,4	1,29
50 (0,3)	0,89	24,5	91,8	2,6	122,2	0,78
100 (0,15)	0,74	24,2	91,8	4,1	107,4	0,68



Рис. 1. Сравнение фракционного состава ДВФ и КВФ, полученных на промышленном фракционаторе



Кроме того, распределение волокон по классам длины демонстрирует, что в исходной макулатурной массе доля волокон с длиной более 1,2 мм (условно длинное волокно) составляет 28 % от общего объема пробы, доля волокна с длиной менее 1,2 мм (условно короткое волокно) – 72 % соответственно.

В общем объеме ДВФ, отобранной в производственных условиях, значительная доля фракции (66 %) представляет собой волокно с длиной менее 1,2 мм. Это та часть короткого волокна, которая вызывает перерасход электроэнергии на размол, не оказывая при этом существенного влияния на повышение показателей прочности готовой продукции.

В свою очередь, КВФ, отбираемая на промышленном фракционаторе, содержит 22 % волокон с длиной более 1,2 мм – доля волокон, которая при дополнительной обработке (например, фибриллирующем размоле) способна повысить потенциал прочности и жесткости картона.

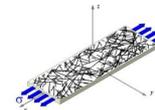
С позиций сопоставления промышленного и лабораторного фракционирования в качестве длиноволокнистой фракции от лабораторного классификатора использовали остаток на сите с отверстиями 16 меш (1,2 мм). Коротковолокнистая фракция формировалась при объединении остатков на ситах 30, 50, и 100 меш. Сравнение фракционного состава ДВФ и КВФ, полученной на лабораторном фракционаторе, представлено на рисунке 2.

Лабораторный фракционатор, в отличие от промышленного, показывает хорошую селективность разделения фракций по длине волокна. В ДВФ содержится 86 % условно длинного волокна и 14 % условно короткого волокна, при средней длине волокна в данной фракции 2,74 мм. В свою очередь, в КВФ при средней длине волокна 1,12 мм содержание условно короткого волокна составляет 80 %, условно длинного волокна – 20 %, что сопоставимо с данными для КВФ, полученной на промышленном фракционаторе.

Ключевые показатели эффективности при фракционировании (КПЭ) применительно к ДВФ и КВФ рассчитывали следующим образом:

$$\text{КПЭ}_{\text{ДВФ}} = \frac{L_{\text{произв.}}}{L_{\text{лаб.}}} \cdot 100 = 54,5 \%$$

$$\text{КПЭ}_{\text{КВФ}} = \frac{L_{\text{лаб.}}}{L_{\text{произв.}}} \cdot 100 = 95,5 \%$$



где  $KПЭ_{ДВФ}$  и  $KПЭ_{КВФ}$  – ключевой показатель эффективности при фракционировании;  $L_{произв.}$  – длина волокна ДВФ/КВФ, полученных в производственных условиях;  $L_{лаб.}$  – длина волокна ДВФ/КВФ, полученных при лабораторном моделировании процесса фракционирования.

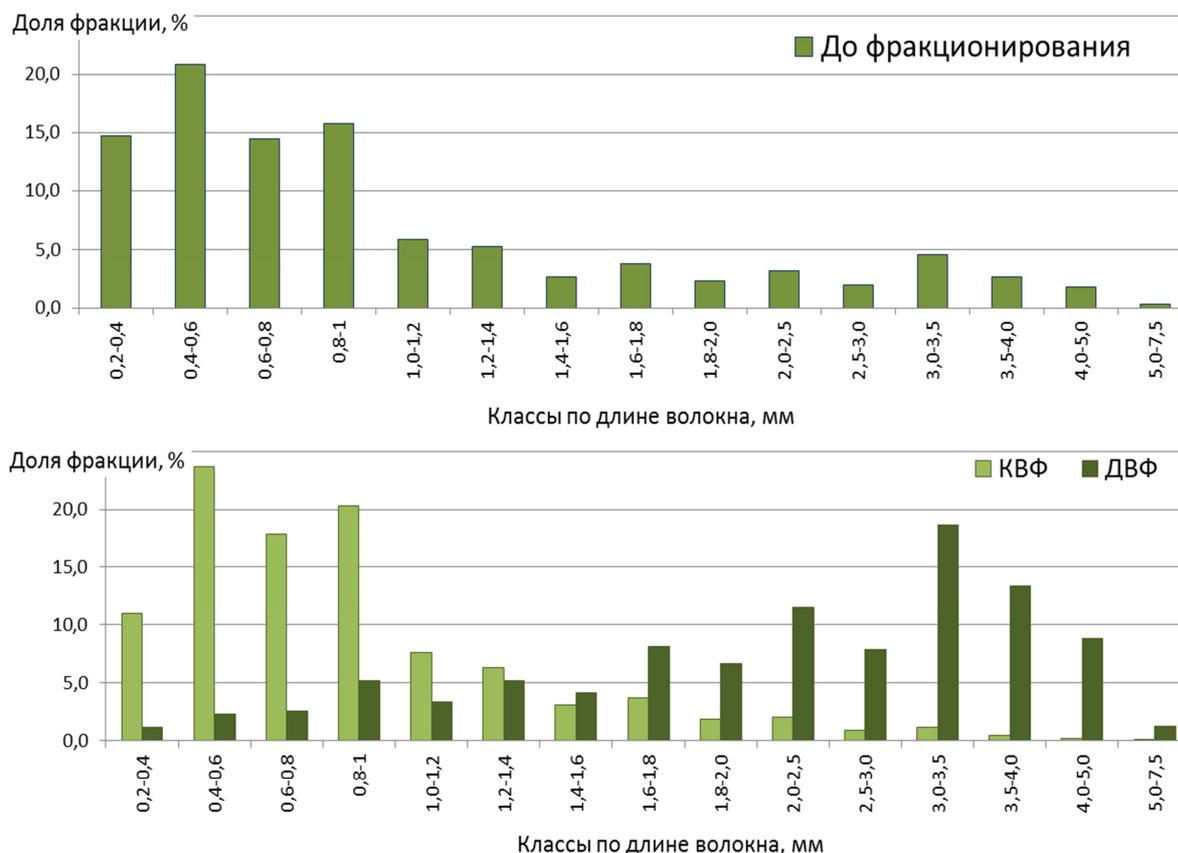
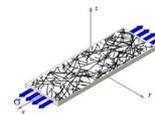


Рис. 2. Сравнение фракционного состава ДВФ и КВФ, полученных на лабораторном фракционаторе

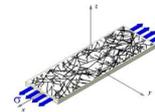
$KПЭ$  фракционирования по длиноволокнистой фракции является крайне низким (54,5 %), что является следствием слишком большого отбора данной фракции (57 % от общего объема пробы), в то время как фактическое количество условно длинного волокна в макулатурной массе не превышает 28 %.  $KПЭ$  по коротковолокнистой фракции является достаточно высоким (95,5 %), что обусловлено низким количеством КВФ, отделяемой в технологическом потоке. Для обеспечения более качественного разделения необходимо увеличить отбор коротковолокнистой фракции и осуществить подбор более эффективного ротора и сита, возможно, с уменьшением диаметра отверстий перфорации. Альтернативным вариантом повышения эффективности узла фракционирования может служить



повторное фракционирование коротковолокнистой фракции с целью улавливания дополнительного количества (до 22 % от объема потока) условно длинного волокна.

### Список литературы

1. Дулькин Д.А., Ковернинский И.Н., Комаров В.И., Спиридонов В.А. Мировые тенденции в развитии техники и технологии переработки макулатуры. Архангельск, 2002. 108 с.
2. Дулькин Д. А., Спиридонов В. А., Комаров В. И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2007. 1118 с.
3. Дулькин Д.А., Южанинова Л.А., Миронова В.Г., Блинущова О.И. Интенсификация процессов разволокнения макулатуры и последующего размола полученной массы // Лесн. журн. 2005. №1–2. С.172–177. (Изв. высш. учеб. заведений)
4. Жирнов Д.Н., Дулькин Д.А., Дьякова Е.В., Канарский А.В. Оценка эффективности работы оборудования бумажной фабрики. // Вестник казанского технологического университета. 2015. Т.18. №4. с. 130–133.
5. Жирнова И.М., Блинущова О.И., Дулькин Д.А., Севастьянова Ю.В. Основные тенденции изменения качества макулатуры марки МС-5Б. / Матер. и докл. 16-й Междун. науч.-технич. конфер. // М.: ФГБОН ВПО МГУЛ, 2015. С.61–66.
6. Смолин А.С. Современные направления использования вторичного волокна. / В сб. «Работа целлюлозно-бумажных предприятий в современных условиях». Матер. и докл. 16-й Междун. науч.-технич. конфер. М.: ФГБОН ВПО МГУЛ, 2015. С. 21–27.
7. Фляте Д.М. Технология бумаги. Учебник для вузов. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 440 с.



## РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СКОПА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАРТОННО-БУМАЖНОЙ ПРОДУКЦИИ В УСЛОВИЯХ ГРУППЫ ПРЕДПРИЯТИЙ «ПЦБК»

В.А. Житнюк<sup>1,2</sup>, Е.В. Белкина<sup>1</sup>, Е.А. Глезман<sup>1</sup>, Е.С. Ширинкина<sup>2</sup>, Я.И. Вайсман<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Группа предприятий «ПЦБК», Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Россия

*Изготовлены образцы картонно-бумажного полотна с добавлением в композицию бумажной массы скопа и катионной смолы с высоким зарядом, определены физико-механические свойства образцов. Установлено оптимальное соотношение скопа в композиции, обеспечивающее получение картонно-бумажной продукции без изменения физико-механических показателей.*

## RESOURCE SAVING TECHNOLOGY OF PULP AND PAPER SLUDGE USAGE IN CARDBOARD AND PAPER PRODUCTION IN GROUP OF COMPANIES “PCBK”

V.A. Zhitnyuk<sup>1,2</sup>, E.V. Belkina<sup>1</sup>, E.A. Glezman<sup>1</sup>, E.S. Shirinkina<sup>2</sup>, Ya.I. Vaisman<sup>2</sup>

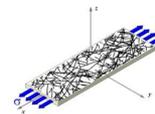
<sup>1</sup>Group of Companies “PCBK”, Perm, Russia

<sup>2</sup>Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

*The samples of cardboard and paper production with additive of pulp and paper sludge with highly cationic strength resin were produced and their physico-mechanical properties were determined. Optimal content of pulp and paper sludge in cardboard and paper composition, which provide good physico-mechanical properties were defined.*

В технологическом процессе производства картонно-бумажной продукции из макулатуры в ходе формования бумажного полотна и промывки оборудования образуются промой короткого волокна, частично использующиеся в системе оборотного водоснабжения производства. Не использованная в обороте вода поступает на очистные сооружения механической и биологической очистки, в результате чего ушедшее с подсеточной водой и промывными водами волокно выделяется в виде осадка – скопа, образование которого составляет порядка 80 кг на тонну перерабатываемой макулатуры.

В связи с тем, что скоп в среднем на 90 % состоит из макулатурного волокна [1], обладающего ресурсным потенциалом, актуальной является разработка ресурсосберегающей технологии использования скопа в виде



добавки в композицию бумажной массы для производства картонно-бумажной продукции.

В ходе анализа научно-технической информации по возможности вторичного использования скопа в производстве картонно-бумажной продукции [2,3] была установлена целесообразность получения композиций с применением катионной смолы с высоким зарядом, усиливающей прочностные свойства.

Исследования проводились на базе исследовательской лаборатории ГП «ПЦБК» и включали в себя два этапа. На первом этапе выполнялась оценка влияния катионной смолы на свойства бумажной массы без использования скопа. В ходе исследований использовалась макулатурная масса (100 % макулатуры) и целлюлозная масса (80 % целлюлоза высокого выхода и 20 % макулатуры). В качестве упрочняющего компонента использовалась катионная смола с высоким зарядом марки “Hercobond 6950 EU” производства компании Solenis, применяемая для упрочнения бумаги и картона в сухом состоянии.

Для исследований производили отбор проб с производства, осуществляющего выпуск продукции с использованием макулатурного сырья и целлюлозы. Испытания проводились на пробе макулатурной массы среднего слоя и целлюлозной массе напорного ящика. С целью удобства дозирования товарный “Hercobond 6950 EU” разбавляли в 100 раз. В ходе исследований оценивались следующие параметры: скорость обезвоживания волокна, степень удержания волокна на сетке путем определения оптической плотности подсеточной воды, образующейся в ходе обезвоживания массы на аппарате Шопер-Риглера, изменение прочностных свойств отливок картонно-бумажного полотна. Результаты исследований представлены в табл. 1 и рис.1.

Как видно из представленных данных, катионная смола не оказала существенного влияния на изменение физико-механических свойств целлюлозной массы, кроме того, удержание волокна в массе снизилось, о чем свидетельствует увеличение оптической плотности подсеточной воды. Поэтому проведение дальнейших исследований по возможности введения в массу скопа не целесообразно, в связи с очевидным снижением физико-механических свойств готовой продукции и отсутствием возможности обеспечить требуемое удержание волокна на сеточном столе бумагоделательной машины.

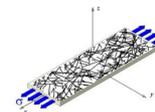


Таблица 1. Оценка влияния катионной смолы с высоким зарядом на свойства целлюлозной и макулатурной массы

Наименование показателя	Целлюлозная масса		Макулатурная масса	
	Исходная масса	Масса с добавлением "Hercobond 6950 EU"	Исходная масса	Масса с добавлением "Hercobond 6950 EU"
Степень помола, °ШР	48	48	26	18
Оптическая плотность подсеточной воды*	0,231	0,282	0,039	0,012
Скорость обезвоживания, сек				
300 мл	7,6	7,9	2,9	2,3
500 мл	31,3	31,4	10	5,4
700 мл	77,5	79,3	23,6	14,1
Физико-механические показатели				
Сопр. прод, кПа	328	347	235	295
Излом, чдп	8	9	57	99
Разр. длина, м	5500	6260	3950	4630
Сопр. торц. сжат, кН/м	366	359	—	—
Сопр. плоск. сжат., Н	2,49	2,45	—	—

\* чем ниже оптическая плотность, тем выше удержание волокна

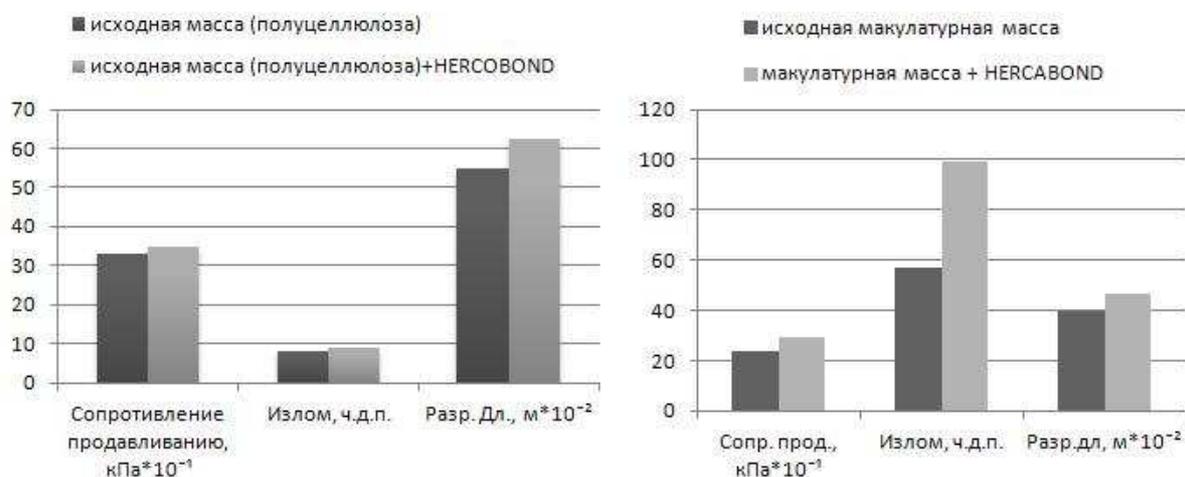
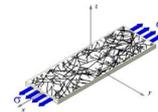


Рис. 1. Изменение механических показателей макулатурной и целлюлозной массы при дозировании катионной смолы с высоким зарядом

В ходе исследований влияния катионной смолы на свойства макулатурной массы было установлено улучшение скорости обезвоживания в среднем в 3 раза и увеличение степени удержания волокна на сетке. Кроме того, наблюдался существенный прирост физико-механических показателей.



На втором этапе исследований, с учетом эффективности применения катионной смолы в композициях макулатурной массы, изготавливали образцы суспензии с добавлением скопа и катионной смолы марки “Hercobond 6950 EU” и оценивали возможность производства из них образцов соответствующих требованиям, предъявляемым к прочностным характеристикам полуфабрикатов для изготовления картона.

В исследованиях использовалась макулатурная масса с концентрацией 0,88 % и скоп с очистных сооружений сухостью 16,8 %.

В лабораторных условиях было подготовлено 4 варианта исследуемых образцов:

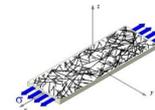
1. 100 % макулатурная масса (контрольный образец);
2. 100 % макулатурная масса, с добавлением катионной смолы “Hercobond 6950 EU”;
3. Суспензия состоящая из макулатурной массы (90 %) и скопа (10 %), с добавлением катионной смолы “Hercobond 6950 EU”;
4. Суспензия состоящая из макулатурной массы (80 %) и скопа (20 %), обработанная катионной смолой с высоким зарядом “Hercobond 6950 EU”, Дозировку Hercobond 6950 EU осуществляли непосредственно перед исследованием в количестве 12 кг/т, выдерживая в массе в течение 2 мин.

Каждый вариант подготовленных образцов исследовался на скорость обезвоживания массы на сетке, оценивалось значение оптической плотности подсеточной воды, полученного в ходе обезвоживания образцов на аппарате Шопер-Риглера, определялись механические показатели отливок картонно-бумажного полотна, выполненных на листоотливном аппарате (типа Рапид), полученных из образцов исследуемых суспензий.

Результаты исследований представлены в табл.2 и рис.2.

Как видно из представленных данных, введение катионной смолы “Hercobond 6950 EU” в макулатурную массу (образец №2) привело к снижению кажущейся степени помола до 19 °ШР, повышению скорости обезвоживания волокна на сетке до 60 %, снижению оптической плотности фильтрата в 3,3 раза по сравнению с контрольным образцом. Кроме того, улучшились механические свойства продукции.

Добавление катионной смолы с высоким зарядом к образцу №3 обусловило снижение степени помола суспензии до 20 °ШР, увеличение скорости обезвоживания до 50 %, снижение оптической плотности фильтрата в 3 раза по сравнению с контрольным образцом. Механические показатели



полученных отливок снизились незначительно, кроме показателя прочности на излом (до 71 ч.д.п.). Исследованиями образца №4 установлено существенное снижение механических показателей в сравнении с контрольным образцом, в связи с чем, дозирование скопа в макулатурную массу не должно превышать 10 %.

Таблица 2. Оценка влияния катионной смолы на свойства образцов макулатурной суспензии с добавлением скопа

Наименование показателя	Номер исследуемого образца суспензии				Нормативное значение
	1	2	3	4	
Степень помола, °ШР	32	19	20	23	–
Оптическая плотность подсеточной воды	0,057	0,017	0,009	0,018	–
Скорость обезвоживания, сек					
300 мл	3,6	2,8	3,1	3,4	–
500 мл	13,5	5,5	6,5	8,2	–
700 мл	32,1	11,5	14,0	17,3	–
Физико-механические показатели					
Сопр. продавл, кПа	284,3	283,5	266,3	242,8	225
Излом, чдп	119	184	71	44	–
Разрывная длина, м	4370	4730	4270	3840	не менее 3900
Удельный вес, г/м <sup>2</sup>	101	105	101	106	112

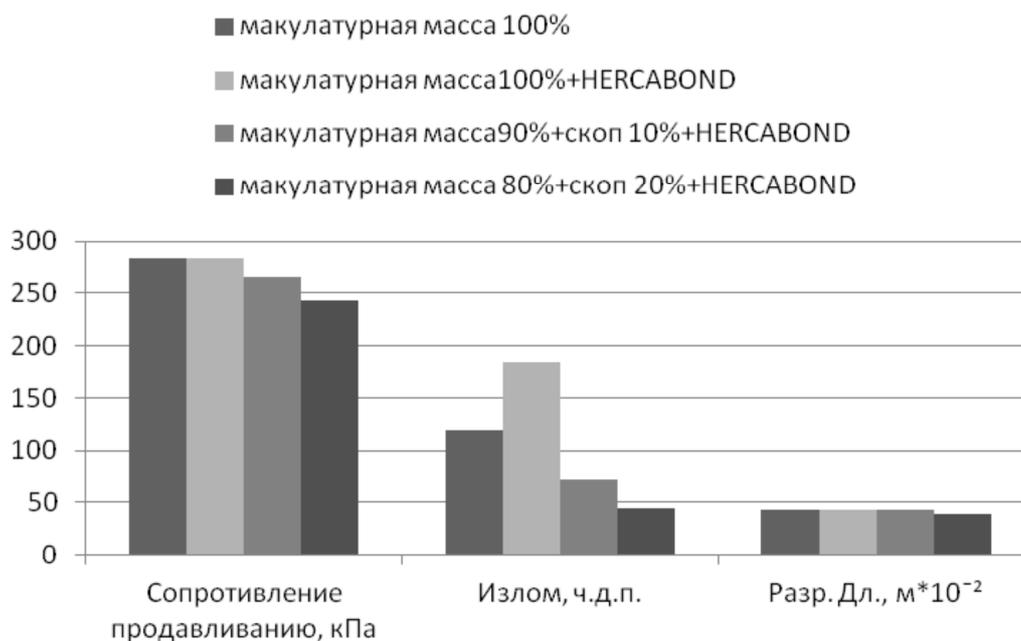
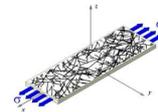


Рис. 2. Изменение механических показателей композиций на основе макулатурной массы и скопа при дозировании катионной смолы

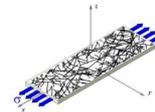


Поскольку образцы суспензии №3 и №4 были приготовлены с использованием скопа, отобранного с очистных сооружений, загрязненного механическими примесями (содержание порядка 10 % масс.), полученные отливки имели более темный оттенок по сравнению с отливками, полученными из контрольного образца и образца №2. Кроме того, в структуре полотна обнаруживались неволокнистые фрагменты. В связи с чем, использование скопа в качестве добавки к макулатурной композиции при выработке картона на производстве возможно только после стадии очистки скопа от неволокнистых частиц, что является технически сложным и экономически нецелесообразным мероприятием.

Оптимальным является создание локальных очистных сооружений, обеспечивающих аккумуляцию и механическое выделение волокна из подсеточной и промывных вод, образующихся в технологическом процессе. В результате будет получен осадок, содержащий макулатурное волокно без механических примесей, что обеспечит возможность производства картонно-бумажной продукции в соответствии с нормативными требованиями, установленными технической документацией.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Определена возможность использования скопа в композиции макулатурной массы при производстве картонно-бумажного полотна с введением упрочняющих добавок на основе катионной смолы с высоким зарядом.
2. Оптимальное содержание скопа в композиции для производства картонно-бумажной продукции не должно превышать 10% от общей массы, с дополнительным введением катионной смолы с дозировкой 12 кг/т. Дальнейшее увеличение дозировки скопа приводит к снижению прочностных показателей.
3. Несмотря на снижение прочностных показателей – предлагаемая технология позволяет повысить использование скопа, который дополнительно удерживается в макулатурной массе.
4. Для опытно-промышленных испытаний необходимо использовать скоп, с минимальным содержанием механических примесей, в связи с чем, оптимальной является организация системы локальной очистки отводимых производственных стоков.
5. Частичный возврат скопа в технологический процесс обеспечит сокращение потребления вторичного сырья (макулатуры) и снижение объ-



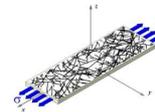
емов скопа в виде отхода, подлежащего дальнейшей переработке на производстве картона в количестве 540 т скопа/месяц.

### Список литературы

1. Глезман Е.А., Житнюк В.А., Ширинкина Е.С., Вайсман Я.И., Белкина Е.В. Повышение эффективности технологического процесса производства бумажной продукции из макулатуры путем применения систем удержания-обезвоживания волокна // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2014. №7. С. 62–68.

2. Идиатуллин А.М., Тараканова Н.А., Идиатуллина И.С., Любавина И.В. Бумагообразующие свойства различных видов вторичного сырья. //Целлюлоза. Бумага. Картон. 2013. №9. С. 52–57.

3. Осипов П.В. Совершенствование системы удержания на потоках машин применением фиксирующих полимеров //Целлюлоза. Бумага. Картон. 2001. №1–2. С.37–43.



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА РАБОТЫ РАЗМАЛЫВАЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ

**Н.А. Морозов, А.Г. Кузнецов, Л.Г. Махотина**

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, г. Санкт-Петербург, Россия*

*Исследование градуса помола вторичного волокна и физико-механических свойств готовой продукции не позволяет быстро и точно оценить качество работы размалывающего оборудования. В работе исследована взаимосвязь между изменением морфологических характеристик вторичного волокна и степенью износа размалывающей гарнитуры рафинера.*

## USE OF MORPHOLOGICAL PROPERTIES FOR EVALUATION OF QUALITY OF REFINER FUNCTIONING

**N.A. Morozov, A.G. Kuznetsov, L.G. Makhotina**

*Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Saint Petersburg*

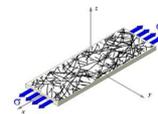
*The study of the recycled fiber freeness and mechanical properties of the finished product doesn't allow quickly and accurately estimate quality of refiner functioning. In this paper we investigated the relationship between the change of the morphological characteristics of the recycled fibers and the deterioration rate of refiner tackle.*

### **Введение**

Одной из основных тенденций развития производства бумаги и картона является увеличение использования в их композиции макулатурного волокна. Это связано с более низкой стоимостью вторичного волокна по сравнению с первичным волокном, со снижением влияния на окружающую среду, т.к. перерабатываются накапливающиеся отходы производства и потребления бумаги и картона, а также сокращается использование лесных ресурсов.

Использование вторичного волокна в Европе, начиная с 2007 г. превысило потребление первичного волокна, и по Данным СЕРПИ оно составляет 42,4 % [1].

Вторичное волокно обладает пониженными бумагообразующими свойствами в результате технологических операций (роспуск, размол, сушка, отделка и т.д.) и процессов переработки бумаги и картона [2, 3].



Основная цель переработки макулатуры – восстановление бумагообразующих свойств вторичного волокна и получение волокнистой массы, которую можно использовать в композиции при производстве бумаги и картона.

Одной из важнейших стадий переработки макулатурного сырья в волокнистые полуфабрикаты является размол, в процессе которого происходит восстановление бумагообразующих свойств вторичных волокон с приданием им определенной степени фибрилляции и гидратации. В результате размола волокна становятся гибкими, пластичными, происходит увеличение их поверхности, что обеспечивает лучший контакт и связь волокон в бумажном листе. В настоящее время для размола вторичного волокна в основном используются конические или дисковые мельницы. Основным рабочим элементом мельницы является размалывающая гарнитура, геометрия и срок службы которой зависит от вида перерабатываемого волокна [4].

Цель данной работы – исследование возможности использования морфологических характеристик вторичного волокна для выбора наиболее подходящего вида размалывающей гарнитуры и оценки срока ее службы.

#### **Методическая часть**

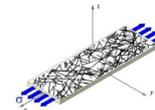
Размол вторичного волокна проводили на промышленном коническом рафинере, на котором была установлена гарнитура для размола вторичного волокна, изготовленная из специальной хромистой стали, обеспечивающая наилучшее качество размола при высокой износостойкости в условиях большого присутствия абразивного материала – песка. Массу для изучения свойств вторичного волокна отбирали до и после рафинера.

Для определения морфологических характеристик волокон использовали анализатор волокна Morfi Compact.

Производство лабораторных отливок картона и их дальнейшее исследование проводили в соответствии с международными стандартами ISO.

#### **Экспериментальная часть**

Исследование морфологии волокна и основных физико-механических показателей показало, что средневзвешенная длина в большинстве случаев незначительно снижается, индекс фибрилляции незначительно возрастает при увеличении основных физико-механических показателей отливок в результате размола. Индекс сопротивления разрыву увеличился на 33 %, индекс сопротивления раздиранию – на 15 % (рис. 1).



В результате установка гарнитуры позволила снизить удельный расход энергии на размол (УРЭ) с 35-40 кВтч/т до 25-30 кВтч/т с сохранением основных физико-механических показателей на уровне требования технических условий.

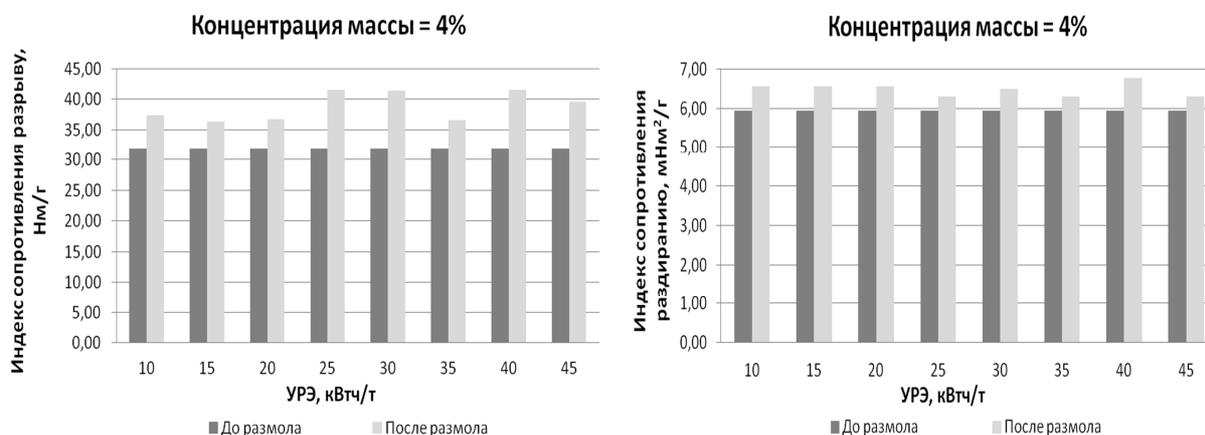


Рис. 1. Зависимость основных физико-механических свойств отливок от технологических режимов размола (новая гарнитура)

Через 3 недели после установки новой гарнитуры было замечено ухудшение физико-механических показателей продукции при работе на УРЭ 25-30 кВтч/т. Для восстановления показателей качества до необходимого уровня было принято решение повысить УРЭ до 35-40 кВтч/т.

Измерение степени помола, которое проводится на предприятии, не дало информации о качестве размола, т.к. градус помола по Шоппер-Риглеру практически не изменился (рис. 2).

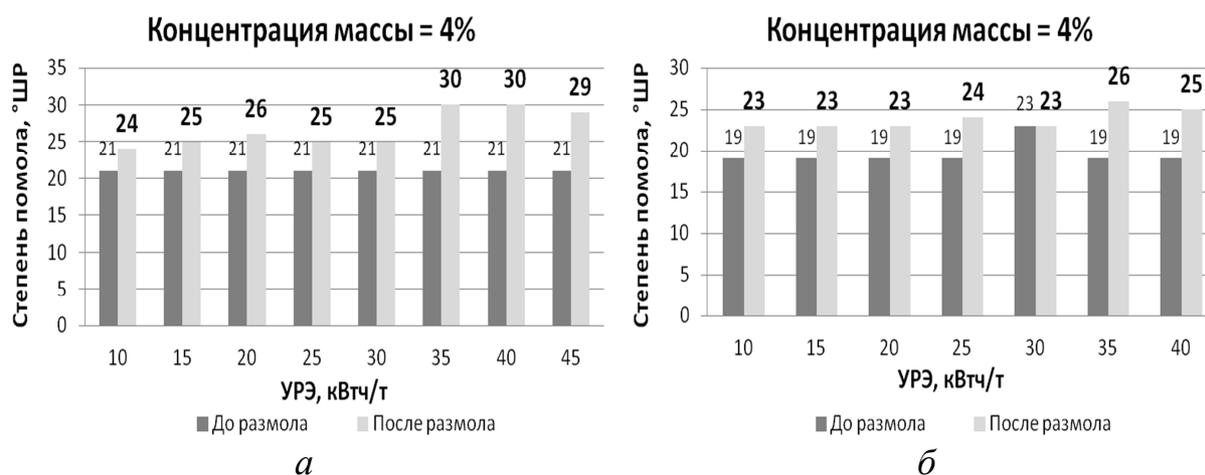
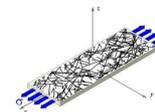


Рис. 2. Зависимость степени помола от технологических режимов размола: а – новая гарнитура; б – через 3 недели работы



Исследование морфологических характеристик волокна показало, что в процессе размола происходит незначительное уменьшение средневзвешенной длины и степени фибрилляции волокон (рис. 3).

Полученные данные, а именно, неизменность градуса помола и морфологических характеристик в процессе размола при низких значениях УРЭ 25-30 может являться признаком износа размалывающей гарнитуры.

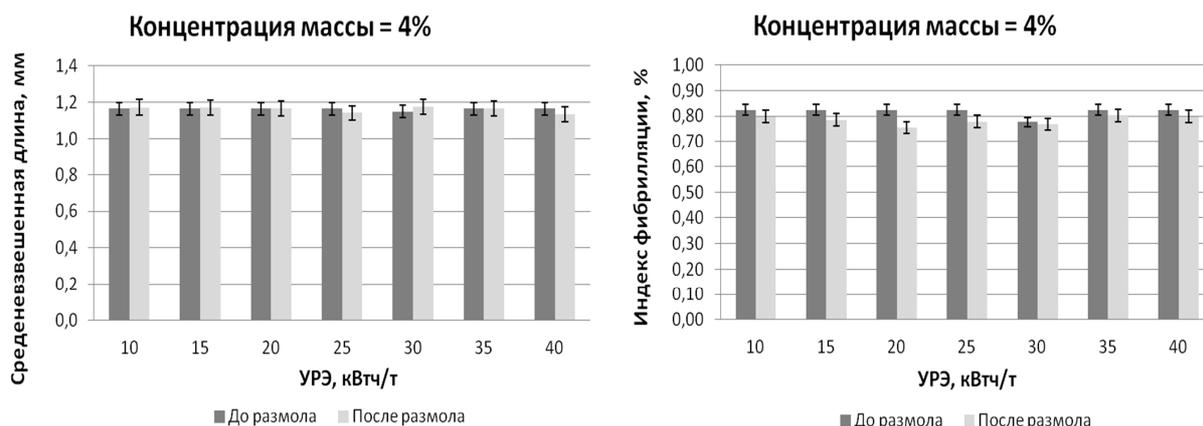


Рис.3. Зависимость средневзвешенной длины и индекса фибрилляции волокон от технологических режимов размола (гарнитура через 3 недели работы)

Исследование основных физико-механических показателей подтверждает необходимость увеличения УРЭ для сохранения показателей качества на необходимом уровне (рис. 4).

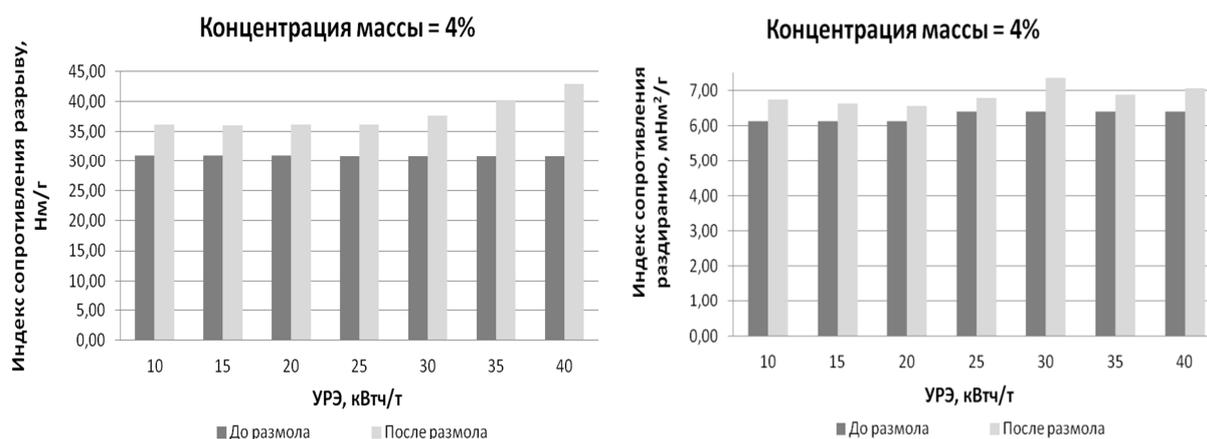
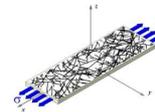


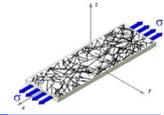
Рис. 4. Зависимость основных физико-механических свойств отливок от технологических режимов размола (гарнитура через 3 недели работы)



Таким образом, на основании проведенных экспериментов показана возможность использования морфологических характеристик вторичного волокна для выбора наиболее подходящего вида размалывающей гарнитуры и срока ее службы.

#### Список литературы

1. CEPI Sustainability report. CEPI, 2013. 102 p.
2. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2007. 1118 с.
3. Пузырев С.С., Тюрин Е.Т., Волков В.А., Ковалева О.П. Переработка вторичного волокнистого сырья. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. 467 с.;
4. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона. СПб.: Политехника, 2005. 423 с.



## ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВТОРИЧНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

И.М. Жирнова<sup>1</sup>, Ю.В. Севастьянова<sup>2</sup>, Д.А. Дулькин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ООО «Сухонский КБК», г. Сокол, Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск, Россия

*В статье представлены основные тенденции изменения электрокинетических показателей макулатурной массы в производственном потоке.*

## ELECTROKINETICAL PROPERTIES OF WASTE PAPER

I.M. Zhirnova<sup>1</sup>, Y.V. Sevastyanova<sup>2</sup>, D. Dulkin<sup>1,2</sup>

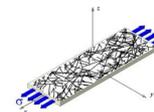
<sup>1</sup>LLC «Suhonsky BPM», Sokol, Russia

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

*This article is about the major tendency of changes of electrokinetical properties of waste paper stock in the production process.*

Современная технология бумаги и картона из макулатуры немыслима без химических вспомогательных веществ (ХВВ), используемых для проклейки, обезвоживания бумажной массы и удержания ее компонентов, повышения механических свойств, обесцвечивания и обеззараживания макулатурной массы, пеногашения, обработки оборотных и сточных вод и других целей [8].

Одним из главных факторов, влияющих на производительную работу машины, является концентрация мешающих (апродуктивных) веществ в бумажной суспензии, не только снижающих и даже полностью нивелирующих эффективность применения химических добавок, но и вызывающих затруднения в нормальном функционировании машин. Состав и происхождение мешающих веществ может быть самым разнообразным; к ним относятся вещества, которые могут изменять состояние дзета-потенциала и заряда поверхности частиц суспензии в нежелательном направлении. Эти вещества имеют различную адсорбционную способность и полностью не исключаются из цикла водооборота вместе с бумагой. Наоборот, они могут накапливаться при замыкании цикла водооборота до концентраций, превышающих порог коагуляции, и выпадать в осадок, образуя отложения на оборудовании и одежде машины [2, 3, 5-8].



Данные по электрокинетическим показателям массы позволяют принимать решение об эффективности работы катионных химикатов и об общем уровне загрязненности системы.

В статье приведены статистические данные изменения электрокинетических характеристик массы из макулатуры марки МС 5Б за 2012-2014 г.г., используемой для производства флютинга и лайнера на одном из предприятий отрасли. Исследуемая точка отбора проб представляет собой приемный бассейн макулатурной массы после роспуска, т.е. в самом начале технологической цепочки. Макулатура марки МС-5Б подразделяется на подсорта в соответствии с внутренним стандартом предприятия по степени загрязненности. Электрокинетические показатели массы определялись на аппаратах Mutek PCD-04 и Mutek SZP-06 фирмы BTG. Изменения основных показателей – электропроводности, дзета-потенциала и катионной потребности фильтрата массы за исследуемый период представлены на рис. 1-3.

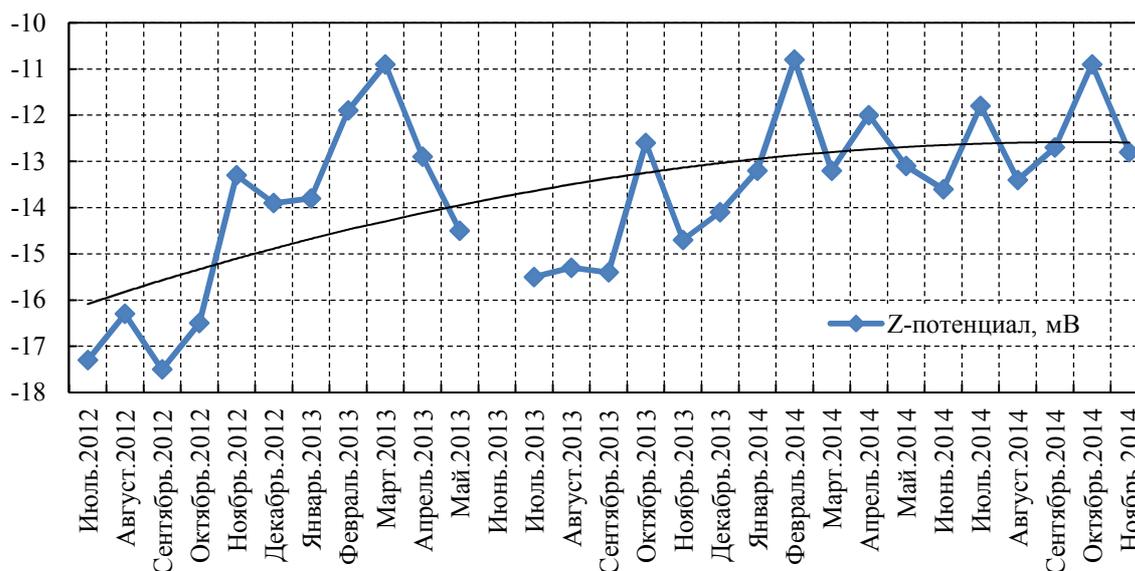
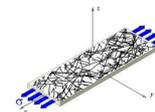


Рис. 1. Изменения дзета-потенциала макулатурной массы после роспуска в приемном бассейне

Данные рисунка 1 наглядно показывают постепенное увеличение дзета-потенциала массы с июля 2012 г. по ноябрь 2014 г. При этом стоит обратить внимание на то, что анализируемая точка производственного потока расположена достаточно далеко от точек подачи катионных химикатов. Увеличение дзета-потенциала говорит о постепенном росте загрязнения поверхности волокна, связанном с увеличением рециклинга макулатуры.

Изменения электропроводности макулатурной массы не имеют четкой тенденции (рис. 2). Снижение электропроводности наблюдается непо-



средственно после паводка, в результате которого в технической воде снижается содержание солей и минералов. Затем, в середине лета – июнь-июль, наблюдается максимальное увеличение данного показателя. Диапазон колебания электропроводности составляет 750-1400 мкСм/см.

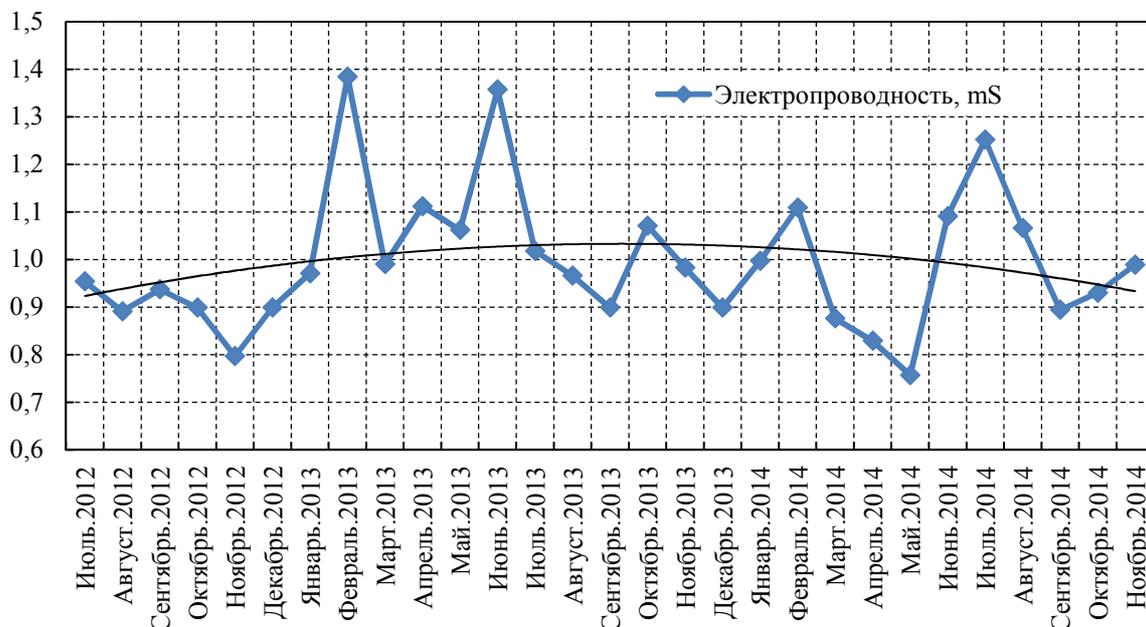


Рис. 2. Изменение электропроводности макулатурной массы

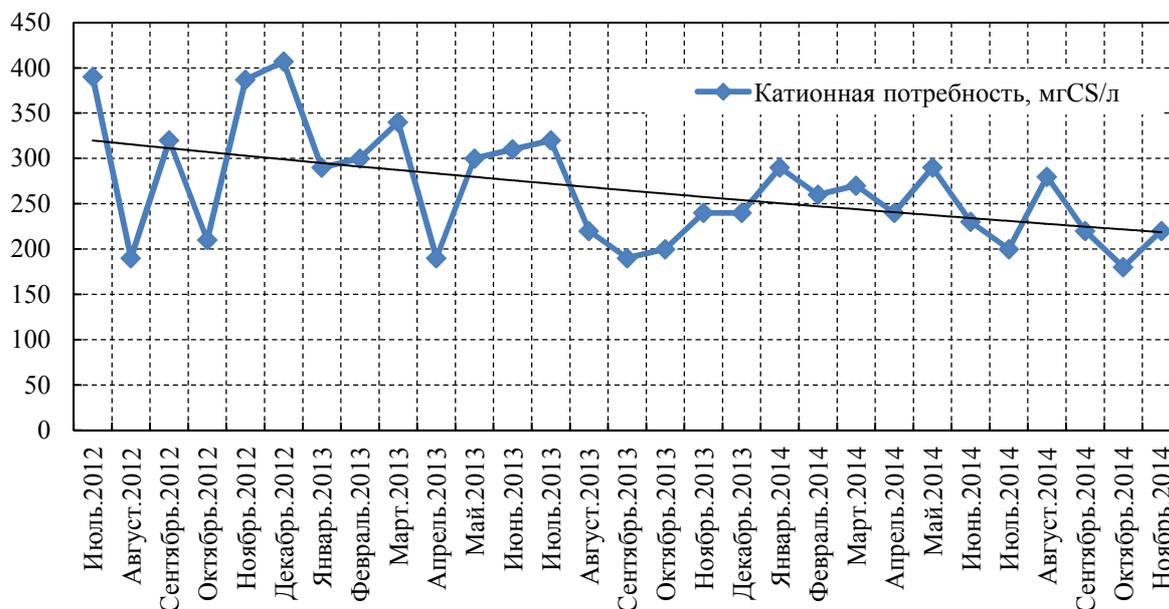
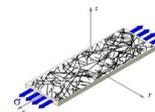


Рис. 3. Снижение катионной потребности фильтрата макулатурной массы

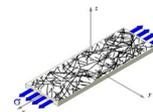


В изменении катионной потребности фильтрата массы наблюдается устойчивая тенденция снижения. Это связано с тем, что на предприятии внедряется система контроля анионных загрязнений, которая приводит к снижению катионной потребности макулатуры при последующем рециклинге [3].

Таким образом, за исследуемый период изменились только электрокинетический потенциал и катионная потребность макулатурной массы. Уменьшение дзета-потенциала (по абсолютной величине), возможно, в ближайшем будущем может привести к изменению заряда процессных химикатов или применения анионных вспомогательных химикатов для увеличения их адсорбции.

### Список литературы

1. Дулькин Д. А., Спиридонов В. А., Комаров В. И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2007. 1118 с.
2. Осипов П.В. Совершенствование системы удержания на потоках машин применением фиксирующих полимеров // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2001. № 1–2. С. 37–43.
3. Осипов П.В., Вадкерти Т. А., Мюнх Д. Оптимизация производства бумаги и картона с использованием средств удержания и фиксации // Сб. 4-ой МНТК «РАPFOR-1996». СПб.: 1996. С. 115–130.
4. Шабиев Р.О., Смолин А.С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учеб. пособие / СПб.: СПб ГТУРП, 2012. 80 с.
5. Linhart F., Auhorn W.J., Degen H.J., Lorz R. Anionic Trash: Controlling Detrimental Substances. // TAPPI, 1987. vol. 70. № 10.
6. Lorenčak P., Auhorn W.J., Baumann P. Fabrikationsprobleme durch Harz und Holzextraktstoffe – ihre Bewältigung mit kationischen Polymeren. // Wöchenblatt für Papierfabrikation, 1994. № 9/10.
7. Papermaking Science and Technology. Book 4: Papermaking Chemistry. / Neilo L. Fapet Oy, 1999. 330 p.
8. Skott W.E. Principles of Wet End Chemistry. TAPPI PRESS, 1996. 186 p.



## АНАЛИЗ ОТДЕЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИ НОЖЕВОМ И БЕЗНОЖЕВОМ СПОСОБАХ РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

**В.И. Шуркина<sup>1</sup>, Р.А. Марченко<sup>1</sup>, Ю.Д. Алашкевич<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»,  
г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

*Основной задачей данной работы является сравнительный анализ влияния ножевого способа размола с использованием гарнитуры криволинейной формы и безножевого способа на изменение отдельных бумагообразующих показателей волокнистой полуфабрикатов.*

## ANALYSIS OF SELECTED PARAMETERS IN KNIFE AND WITHOUT KNIFE METHOD OF PULPS BEATING

**V.I. Shurkina<sup>1</sup>, R.A. Marchenko<sup>1</sup>, Yu.D. Alashkevich<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>FGBOU IN Siberian State Technological University, Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup>FGBUN Institute of Chemistry and Chemical Technology, Krasnoyarsk, Russia

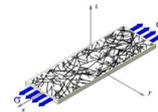
*The main objective of this study is a comparative analysis of the impact of knife grinding method using a curved set and without knife way to modify individual papermaking pulps parameters.*

### **Введение**

Свойства изготавливаемой бумаги зависят как от вида исходных волокон, так и от способов их обработки на всех стадиях производства бумаги, а также процесса размола.

Размалывающее оборудование предназначено для разделения различных полуфабрикатов на волокна, измельчение волокон и сообщения им определенных свойств. В зависимости от способов производства волокнистых полуфабрикатов, исходного состояния сырья и с учетом переработки вторичного сырья применяются различные виды ножевого и безножевого размалывающего оборудования.

Наибольшее распространение в настоящее время получили ножевые размалывающие машины, такие как конические и дисковые мельницы [1]. Однако в таких машинах волокна подвергаются сильным рубящим воздействиям и раздавливанию, что в конечном итоге приводит к снижению прочностных показателей готовой продукции и значительно затрудняет



использование в производстве коротковолокнистых листовых пород древесины и оборотного брака.

Безножевой же размол, по сравнению с ножевым, обеспечивает более мягкий, щадящий режим обработки, что особенно важно для волокнистой суспензии из оборотного брака, которая уже однажды претерпевала стадию размола. При разработке волокнистой суспензии в установках данного типа волокнистая суспензия получается более длиноволокнистой (по сравнению с ножевой обработкой), обладает более высокими бумагообразующими свойствами и физико-механическими характеристиками готовой бумаги [2].

Существует множество способов интенсификации процесса размола волокнистой суспензии в дисковых мельницах. Одним из таких направлений является модификация рабочих органов размалывающих машин – ножевой гарнитуры.

Использование гарнитуры дисковых мельниц с прямолинейной формой ножей широкомасштабно в производстве, но не всегда дает ожидаемый результат. Задачу повышения качества обработки волокнистого полуфабриката, повышения производительности и снижения энергозатрат решает использование размалывающей гарнитуры с криволинейной формой ножей [3].

#### **Экспериментальная часть**

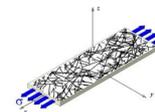
В лаборатории кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» Сибирского государственного технологического университета (МАПТ СибГТУ) решаются вопросы размола волокнистого сырья, с целью повышения доли использования вторичного сырья при производстве различных видов бумаг.

Основной задачей данной работы является сравнительный анализ влияния безножевого и ножевого способов размола на изменение бумагообразующих показателей волокнистой массы.

В качестве размалываемого материала использовали сульфатную блененую целлюлозу концентрацией массы 1 %, полуфабрикат ОАО «Братский ЛПК».

При безножевом способе размола использовали установку «струя – преграда», а ножевого – полупромышленную дисковую мельницу [4].

Процесс размола вели в дисковой мельнице с использованием гарнитуры криволинейной формы спроектированной на кафедре МАПТ СибГТУ



при зазоре между дисками ротора и статора  $\delta = 0,1$  мм; частота вращения ротора  $n = 2000$  об/мин. [5].

Для предварительной подготовки суспензии перед экспериментами использовался лабораторный гидроразбиватель с мешалками вертикального и наклонного типа.

### Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные показывают, что способ воздействия на волокно оказывает большое влияние на продолжительность размола.

На основании экспериментальных данных построена графическая зависимость прироста степени помола по шкале Шоппер Риглера от времени размола волокнистого полуфабриката при различных способах размола (рис. 1).

Как видно из рис. 1, качественные зависимости прироста степени помола носят идентичный характер. Количественные значения изменения степени помола зависят от вида гарнитуры и от вида воздействия на волокно (ножевое и безножевое). Мы видим, что для гарнитуры с криволинейными ножами наблюдается более интенсивный прирост степени помола. Отсюда можно сделать вывод что, гарнитура с криволинейными ножами имеет более высокую производительность, чем гарнитура с прямолинейной формой ножей.

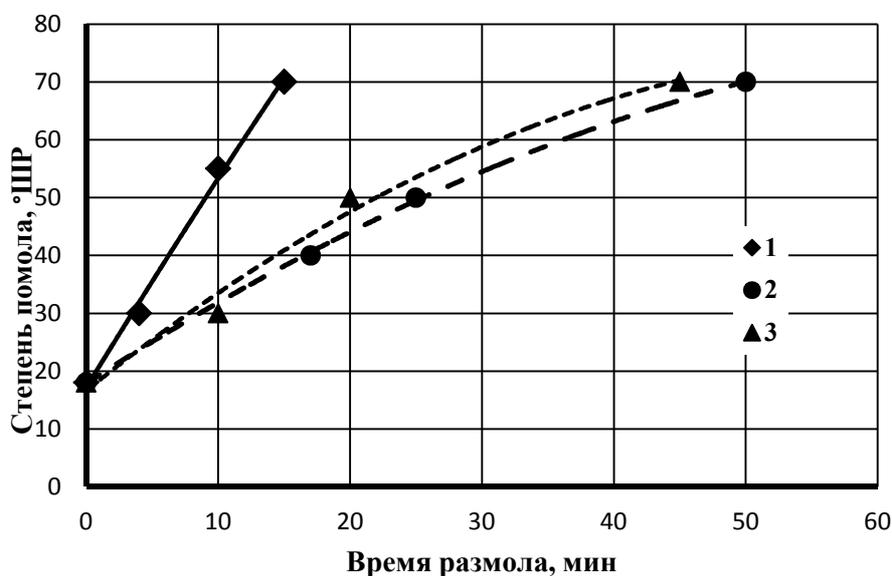
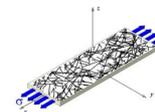


Рис. 1. Зависимость степени помола, °ШР, от продолжительности размола волокнистого полуфабриката: 1 – в ножевой установке (с криволинейной формой ножей); 2 – в безножевой установке; 3 – в безножевой установке (с прямолинейной формой ножей)



Также из графика видно, что время затрачиваемое на обработку ножевым способом с прямолинейной формой ножей сравнима с временем, затрачиваемым на размол безножевым способом. Это положительный эффект, так как мы знаем, что обычно время, затрачиваемое на обработку ножевым способом, меньше чем при безножевом. Этого эффекта мы достигли, подобрав режимы работы безножевой установки (скорость истечения струи, расстояние от насадки до преграды и др.) позволившие приблизиться к ножевым установкам по производительности и приросту градуса помола.

Зависимости средней длины волокна от градуса помола °ШР представлены на рис. 2. Из графика видно, что с увеличением градуса помола длина волокна уменьшается, что не противоречит данным представленным в специальной литературе [2]. Вид кривых не зависимо от концентрации волокнистой суспензии и вида ножевой гарнитуры носит одинаковый качественный характер, и представляют собой параболические кривые. Разница количественных значений изменяется в пределах ошибки эксперимента.

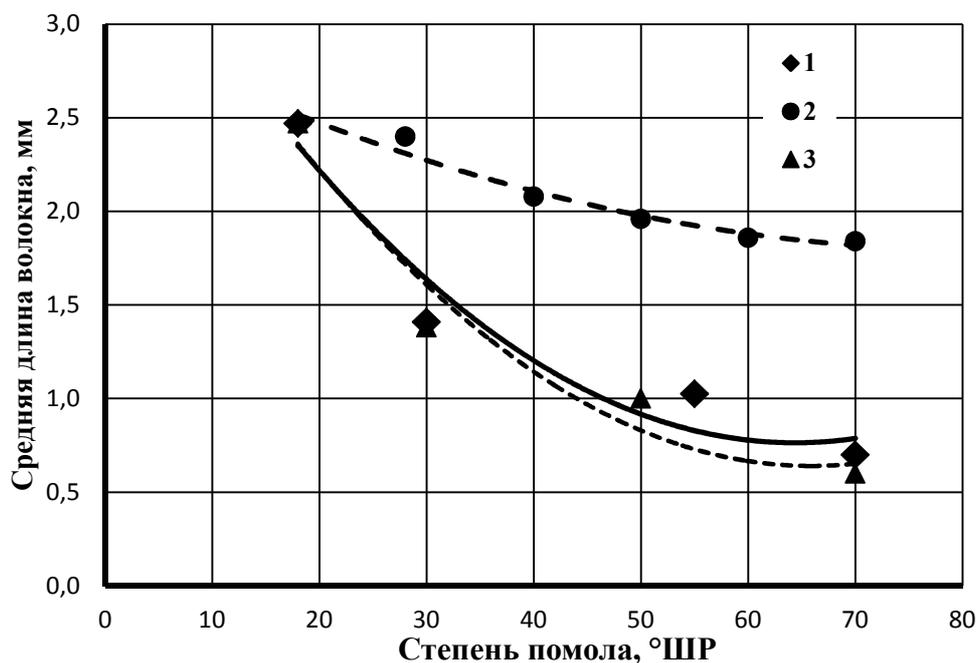
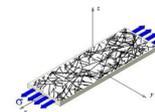


Рис. 2. Зависимость средней длины волокна от степени помола, °ШР, при размоле волокнистого сырья: 1 – в ножевой установке (с криволинейной формой ножей); 2 – в безножевой установке; 3 – в безножевой установке (с прямолинейной формой ножей)



Показатель сопротивления бумаги разрыву является одним из важнейших показателей качества. Как видно из графика (рис. 3), качественные зависимости изменения разрывной длины при размоле волокнистого сырья при ножевом и безножевом способах обработки имеют тенденцию роста с увеличением степени помола до 50 °ШР, дальнейшая ножевая обработка приводит к снижению разрывной длины, а при безножевом размоле продолжается повышение данного показателя.

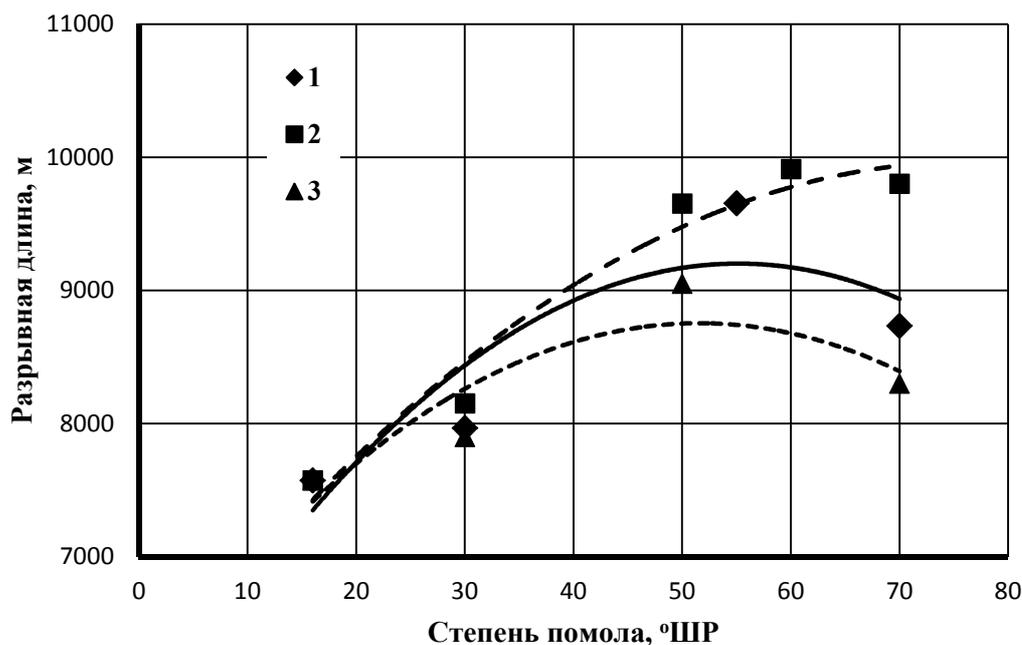
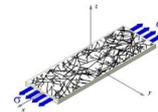


Рис. 3. Зависимость разрывной длины от степени помола при размоле волокнистого сырья: 1 – в ножевой установке (с криволинейной формой ножей); 2 – в безножевой установке; 3 – в безножевой установке (с прямолинейной формой ножей)

### Выводы

1. Продолжительность размала волокнистого сырья безножевым способом при прочих равных условиях сравнима с временем, затрачиваемым на размол ножевым способом. Это объясняется подбором оптимальных параметров работы безножевой установки (скорость истечения струи, расстояние от насадки до преграды и др.) позволившим приблизиться к ножевым установкам по производительности и приросту градуса помола. Однако, если использовать ножевую гарнитуру с криволинейной формой ножей, то безножевая установка проигрывает по времени размала (рис. 1).

2. Качественные показатели процесса размала при безножевом способе размала более высокие по сравнению с размолем ножевым способом. Так как в ножевых размалывающих машинах волокна подвергаются силь-



ному рубящему воздействию без значительного фибриллирования, что в конечном итоге приводит к снижению прочностных показателей готовой продукции.

3. При определенных параметрах работы безножевой размольной установки (скорость истечения струи, расстояние от насадки до преграды, диаметр насадки, вид и форма преграды и др.) удельный расход электроэнергии может быть приближен к ножевому размолу.

4. Использование гарнитуры с криволинейной формой ножей позволяет получить хорошо разработанную длиноволокнистую массу и при этом сократить время размола, по сравнению с гарнитурой с прямолинейными ножами, примерно на 40 %. Также использование данной гарнитуры позволяет получить массу, в которой содержится значительно меньше мелкой фракции, следовательно, меньше мелкого волокна попадает в бассейн реки.

#### Список литературы

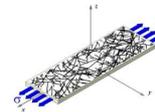
1. Алашкевич Ю.Д. Оборудование для подготовки бумажной массы: Курс лекций для студентов специальностей 170404, 030528 и 260304 всех форм обучения. Красноярск: СибГТУ, 2000. 248 с.

2. Алашкевич Ю.Д. Гидродинамические явления при безножевой обработке волокнистых материалов. Красноярск, 2004. 80 с.

3. Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Набиева А.А. / Патент на изобретение № 2314381. Размалывающая гарнитура для дисковой мельницы МПК D21D1/30 (2006.01)B02C7/12 (2006.01).

4. Марченко Р.А., Решетова Н.С., Алашкевич Ю.Д. Сравнительная оценка показателей размола при ножевом и безножевом способах // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 191–198.

5. Шуркина В.И., Алашкевич Ю.Д., Воронин И.А. Отдельные бумагообразующие свойства волокнистой массы при ее размолу в дисковой мельнице с использованием гарнитуры с криволинейной формой ножей / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. VI Всерос. конфер. 22-24 апреля 2014 г./ под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. Барнаул: 2014. С. 394–395.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЩЕПЫ НА СВОЙСТВА ХВОЙНОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Ю.В. Севастьянова, Н.Н. Фетюкова**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия*

*Физико-механические показатели для сухостойной и нормальной древесины отличаются не значительно. Это дает возможность использовать поврежденную древесину (сухостойную) в качестве сырья для получения бумаги и картона в производственных масштабах.*

## STUDY OF THE INFLUENCE OF THE QUALITY OF WOOD CHIPS ON THE PROPERTIES OF SOFTWOOD KRAFT PULP

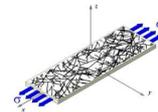
**Yu.V. Sevastyanova, N.N. Fetyukova**

*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*

*Physical and mechanical properties for dry and normal timber is not significantly different. This allows the use of dead wood as raw material for paper and paperboard production.*

В настоящее время объектом пристального внимания ученых факультета лесоводства Хельсинкского университета и Архангельского Северного научно-исследовательского института лесного хозяйства стал процесс усыхания ельников, начавшийся на междуречье Северной Двины и Пинеги и распространившийся уже на значительную территорию. Кроме Архангельской области рассеянные очаги усыхания ели в массовом количестве встречаются в Ленинградской и Новгородской областях, отмечены они также в Карелии, Вологодской и Псковской областях. Усыхание ельников началось в соседней Белоруссии и приняло катастрофический характер, по своим экономическим и социальным последствиям оно сравнимо с процессом, происходящим в Архангельской области [2]. Сплошное усыхание ельников произошло на площади более 73 тыс. гектаров. В Польше отмечается рост площадей пораженных ельников, плохое санитарное состояние ельников характерно и для Чехии.

Сухостойная древесина, в определенной мере, является нетрадиционным сырьем со многими неизвестными параметрами (дифференцированность сортовых характеристик деревьев в зависимости от давности усыхания, диаметра и других параметров; размерно-количественные ха-



рактеристики сортообразующих пороков), которая, может использоваться в тех же целях, что и здоровая древесина, в том числе для получения волокнистых полуфабрикатов [1,3]. При этом качество сырья, используемого в ЦБП, зависит от таких факторов, как влажность, плотность, химический состав и морфология волокна, которые являются определяющими для свойств, получаемой целлюлозы. Профильные исследования бумагообразующих свойств различных волокнистых материалов, в том числе полученных из низкокачественной и фаутной древесины являются одним из основных научных направлений Северного Арктического федерального университета им. М.В. Ломоносова (г. Архангельск), в котором ЦКП «Арктика» и Инновационно-технологический центр «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (ИТЦ САФУ) [4].

Объектами исследования в проведенной работе являлись: образцы щепы производственного изготовления ОАО «Архангельский ЦБК», а также образцы щепы, полученные самостоятельно, с помощью рубки плашек на ноже из нормальной и сухостойной древесины ели; лабораторные образцы сульфатной целлюлозы.

Цель проводимой в течение 3<sup>-х</sup> лет работы – комплексная оценка сухостойной древесины ели, пораженной вредителями, как сырья для получения сульфатной целлюлозы, предназначенной для бумажного производства. Задачей эксперимента являлось сравнение показателей прочности сульфатной целлюлозы, полученной из здоровой и усыхающей древесины ели.

На основании анализа литературных данных были приняты следующие параметры режима сульфатной варки: гидромодуль варки 3,0:1,0; конечная температура варки – 165 °С, продолжительность нагрева до конечной температуры – 2 часа; продолжительность стоянки на конечной температуре – 2 часа. Варку образцов целлюлозы производили на автоклавной автоматизированной системе CAS 420.

Для комплексного исследования физико-механических свойств полученных образцов сульфатной целлюлозы, были изготовлены лабораторные отливки с массой 1 м<sup>2</sup> – 75 и 100 г. Для оценки влияния степени помола на исследуемые характеристики целлюлозы образцы изготавливались при разной степени помола массы: 30 и 40 °ШР. Результаты исследования стандартных физико-механических характеристик – разрывной длины ( $L$ ), сопротивления продавливанию ( $\Pi$ ) представлены в табл. 1.

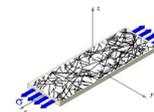


Таблица 1. Основные показатели прочности еловой целлюлозы из древесины различного качества

Технологическая щепка	СП, °ШР	Физико-механические показатели прочности	
		$L$ , м	$\Pi$ , кПа
Нормальная древесина	30	10200	480
	40	9300	380
Сухостойная древесина	30	6250	410
	40	8650	420

Установлено, что целлюлоза из фаутной древесины, имеет меньшие показатели прочности. Необходимо отметить, что при повышении степени помола целлюлозы из здоровой древесины, происходит снижение показателей прочности. Повышение степени помола целлюлозы из сухостойной древесины приводит к росту этих показателей.

Далее было рассмотрено влияние степени помола на деформационные характеристики образцов. Результаты представлены на рис. 1.

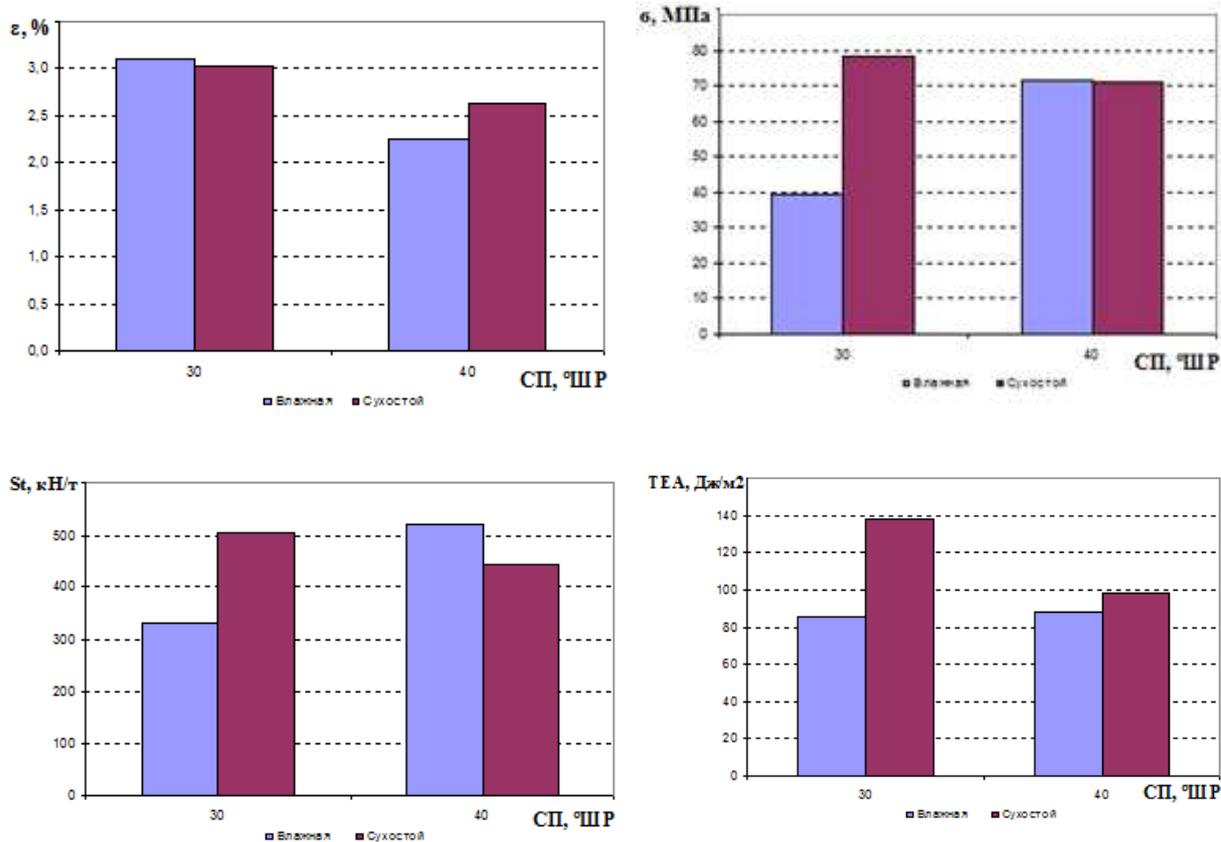
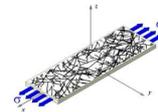


Рис. 1. Влияние степени помола на деформационные характеристики

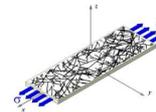


Жесткость при растяжении ( $S_t$ ) ведет себя, так же, как и разрывная длина при 30 °ШР. При дальнейшем размоле данный показатель для нормальной древесины значительно увеличивается, а для сухостойной древесины снижается. Аналогичная зависимость наблюдается и для показателя разрушающего напряжения.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что для использования сухостойной и усыхающей древесины ели в производственных условиях необходимо оптимизировать условия варки, поскольку процессы делигнификации в перестойной древесины протекают медленнее и получаемая целлюлоза обладает меньшими показателями механической прочности.

### Список литературы

1. Коротаев Г.Е., Севастьянова Ю.В., Фетюкова Н.Н. Исследование структурно-размерных и фундаментальных свойств сульфатной небеленой целлюлозы, полученной из нормальной, усыхающей и сухостойной древесины ели // Лесн. журн. 2013. №1. С. 146–151. (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Ларина Ю.А., Блинцов А.И., Хвасько А.В., Ермохин М.В. Изменение механических свойств древесины усыхающих и сухостойных деревьев ели Европейской // Труды БГТУ. Лесное хозяйство. 2014. №1. С. 221–224.
3. Севастьянова Ю.В. Использование сухостойной древесины в ЦБП. Часть 2. Исследование фракционного состава технологической щепы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. №5. С. 58–59.
4. Севастьянова Ю.В., Фетюкова Н.Н., Невзорова И.М. О возможности использования древесины усыхающей древесины ели для производства бисульфитной целлюлозы высокого выхода // Лесн. журн. 2014. №1. С. 133-139. (Изв. высш. учеб. заведений).



## ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЛИСТВЕННОЙ БЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКИ ПЕРЕД РАЗМОЛОМ

**М.А. Холмова, К.Ю. Терентьев, Я.В. Казаков, Е.В. Новожилов**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова*

*В работе рассмотрены закономерности изменения деформационных свойств лиственной сульфатной беленой целлюлозы в процессе размола при модификации ее ферментами целлюлазного комплекса. Показано, что использование обработки целлюлозы ферментным препаратом при расходе до 0,005 АФБ/г приводит к повышению прочности и растяжимости полуфабриката и улучшению деформационных свойств на 9...53 %.*

## FEATURES OF THE DEVELOPMENT OF THE DEFORMATION PROPERTIES OF HARDWOOD BLEACHED PULP USING ENZYMATIC TREATMENT BEFORE GRINDING

**M. Holmova, K. Terentiev, Y. Kazakov, E. Novozhilov**

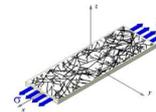
*Northern (Arctic) Federal University named by M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia.*

*The paper discusses the regularities of changes in deformation properties of hardwood kraft bleached pulp in the refining process by modification its cellulase enzyme complex. It has been found that the use of enzyme preparation processing of cellulose with charges up to 0,005 FPU/g leads to an increase in strength and elongation and improved deformation properties of 9...53 %.*

Одним из современных направлений развития целлюлозно-бумажной промышленности является применение ферментных технологий на различных стадиях производства. Использование ферментов как биокатализаторов обусловлено рядом преимуществ:

- мягкие условия протекания ферментативных процессов позволяют использовать несложное широко доступное оборудование;
- реакции с участием ферментов легко управляемы, их можно остановить на той стадии, когда будет достигнута желаемая степень превращения субстрата;
- снижение объемов потребления электроэнергии, химических реактивов, а также количества отходов.

В производстве бумаги и картона ферменты могут выполнять разнообразные задачи. Например, ускорять процесс размола волокнистой массы; улучшать однородность полотна бумаги и картона; интенсифицировать



процесс обезвоживания на формующих устройствах, обеспечивая экономию энергии, требуемую на сушку бумаги, и повышая производительность БДМ, регулировать ряд важных свойств конечной продукции (плотность, впитываемость, мягкость и т.д.) [2].

При оценке свойств целлюлозно-бумажной продукции всё большее применение находят показатели, характеризующие деформационные свойства. Оценить деформационные свойства целлюлозно-бумажных материалов можно при испытании их на растяжение [1].

Цель настоящего исследования – изучение деформационных свойств лиственной беленой целлюлозы с использованием ферментативной обработки перед размолом.

Объектом исследования была промышленная беленой сульфатная лиственная целлюлоза марки ЛС-1. После роспуска полуфабриката в дистиллированной воде проводили ферментативную обработку, для которой использовали лабораторный ферментный препарат В1-EG2, продуцируемый микроскопическим грибом *P. verruculosum* [3]. Определяли активность препарата по отношению к фильтровальной бумаге (АФБ), расход ферментного препарата варьировали от 0,001 до 0,010 АФБ/г целлюлозы.

Массу выдерживали при концентрации 6 % в течение 120 мин при рН среды 5 и температуре 50 °С при периодическом перемешивании, затем проводили инактивацию фермента при температуре 90 °С в течение 15-20 мин. Контрольный образец целлюлозы подвергали обработке по тому же режиму, но без добавки фермента.

Размол целлюлозы проводили в мельнице Йокро при концентрации массы 6 %, продолжительность размола составляла 35 мин. После размола отбирали пробы для исследования структурно-морфологических характеристик на автоматическом анализаторе волокна FiberTester. Для изучения деформационных свойств полуфабриката изготавливали стандартные лабораторные отливки массой 75 г/м<sup>2</sup> [1]. Растяжение лабораторных образцов определяли на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину «Тестсистема 101» (г. Иваново), персональный компьютер и специально разработанное программное обеспечение [4].

Как видно из данных табл. 1, ферментативная обработка целлюлозы приводит к ускорению размола. Так, при расходе целлюлозы 0,010 АФБ/г и равной продолжительности размола (35 мин) обеспечивается повышение степени помола модифицированной целлюлозы на 4 °ШР, что связано с изменением водоудерживающих свойств волокна.

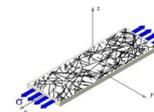


Таблица 1. Влияние расхода ферментного препарата на деформационные свойства сульфатной лиственной блененой целлюлозы

Характеристика	Расход препарата, АФБ/г				
	0	0,001	0,002	0,005	0,010
Продолжительность размола, мин	35	35	35	35	35
Степень помола, °ШР	26	27	27	29	30
Структурно-размерные свойства волокна					
средняя длина, мм	0,931	0,929	0,930	0,914	0,871
средняя ширина, мм	22,7	22,6	22,6	22,6	22,6
средний фактор формы, %	90,8	90,9	90,4	90,7	90,4
доля мелочи, %	3,5	3,4	3,5	3,6	4,2
Деформационные характеристики					
жесткость при растяжении, кН/м	600	630	620	620	580
начальный модуль упругости, МПа	6290	6480	6320	6170	5920
разрушающее напряжение, МПа	60,0	65,6	65,5	65,2	62,6
деформация разрушения, %	1,75	1,96	2,27	2,18	2,15
работа разрушения, мДж	96	121	147	137	131
энергия, поглощаемая при растяжении, Дж/м <sup>2</sup>	64,0	80,5	97,9	91,5	87,1

Анализ средних значений длины, ширины и кривизны волокна показал, что при расходе целлюлазы 0,001-0,002 АФБ/г не происходит их значительного изменения. Дальнейшее увеличение расхода фермента приводит к снижению средней длины волокна и увеличению доли мелочи. При расходе фермента 0,010 АФБ/г наблюдается укорочение волокон на 0,06 мм и увеличение доли мелочи на 0,7 % (табл. 1), что свидетельствует об ослаблении клеточной стенки волокна в результате ферментативной обработки и увеличении доли обрывков волокон в процессе размола.

Совместное воздействие на волокно ферментного препарата и механической обработки приводит к повышению прочности и растяжимости полуфабриката (рис. 1 и 2). При расходе ферментного препарата 0,005 АФБ/г достигается увеличение разрушающего напряжения на 9 %, энергии, поглощаемой при растяжении и работы разрушения на 53 %, деформации разрушения на 30 % по сравнению с аналогичными показателями для исходной целлюлозы.

Чрезмерное увеличение расхода ферментного препарата (до 0,010 АФБ/г) не приводит к дальнейшему улучшению деформационных свойств, по всей видимости, за счет ослабляющего воздействия целлюлазы на клеточную стенку волокна и последующего усиленного механического повреждения волокон при размоле (рис. 2).

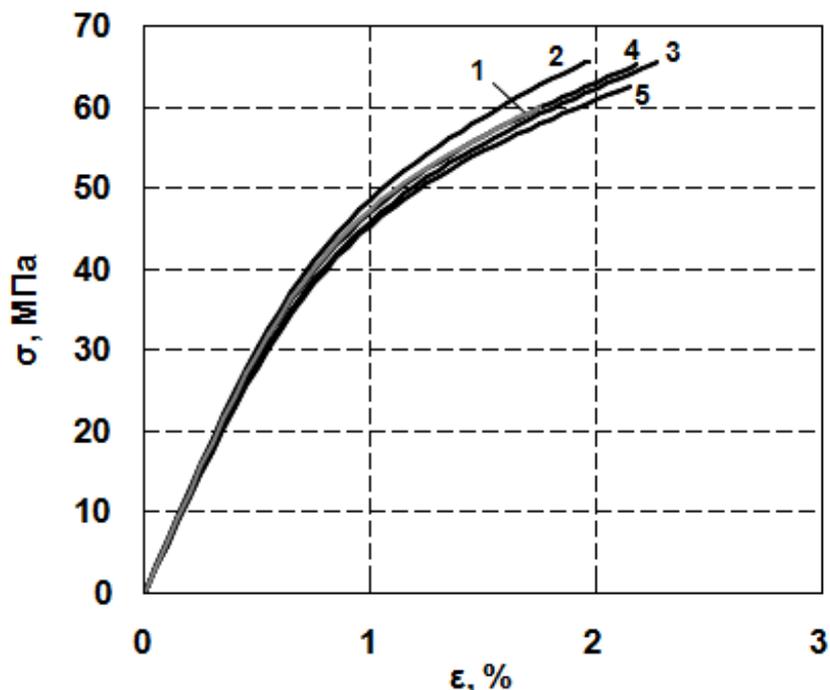
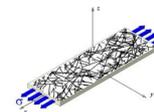


Рис. 1. Влияние расхода ферментного препарата на ход кривой «напряжение – деформация» для сульфатной лиственной беленой целлюлозы: 1 – 0 АФБ/г, 2 – 0,001 АФБ/г, 3 – 0,002 АФБ/г, 4 – 0,005 АФБ/г, 5 – 0,010 АФБ/г

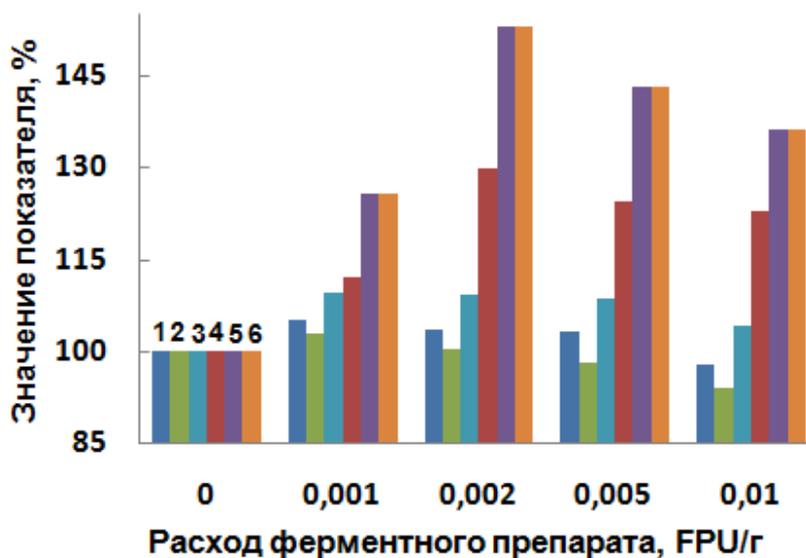
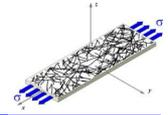


Рис. 2. Влияние расхода ферментного препарата на деформационные свойства сульфатной лиственной беленой целлюлозы: 1 – жесткость при растяжении, 2 – начальный модуль упругости, 3 – разрушающее напряжение, 4 – деформация разрушения, 5 – энергия, поглощаемая при растяжении, 6 – работа разрушения



Однако необходимо отметить, что при увеличении расхода целлюлазы до 0,010 АФБ/г уровень характеристик деформативности превышал значения аналогичных характеристик, полученных для целлюлозы, не подвергавшейся ферментативной обработке.

### ВЫВОДЫ

1. Проведение ферментативной обработки лиственной бленой целлюлозы перед размолом препаратом В1-EG2 позволяет повысить прочность и растяжимость полуфабриката.

2. Использование обработки лиственной бленой целлюлозы ферментным препаратом В1-EG2 при расходе 0,001-0,005 АФБ/г приводит к ускорению размола при сохранении размеров волокна и улучшению деформационных свойств на 9...53 %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Грант 14-04-98825) на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова).*

*Авторы выражают благодарность профессору А.П. Сеницыну (МГУ имени М.В.Ломоносова) за предоставленный препарат целлюлазы В1-EG2.*

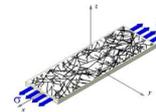
### Список литературы

1. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов // Архангельск: Изд-во АГТУ, 2002. 440 с.

2. Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: монография // Сев. (Арктич.) федер. ун-т. Архангельск: ИПЦ САФУ, 2013. 364 с.

3. Чекушина А.В., Доценко Г.С., Кондратьева Е.Г., Сеницын А.П. Ферментные препараты *Penicillium verruculosum* для биоконверсии растительного сырья – альтернатива коммерческим препаратам, полученным с помощью грибов рода *Trichoderma* // Биотехнология. 2013. № 3. С. 69-80.

4. Свид. № 2001610526 Российская федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Программное обеспечение лабораторного испытательного комплекса для оценки деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов (КОМПЛЕКС). / Я.В. Казаков, В.И. Комаров; заявитель и правообладатель ГОУ ВПО АГТУ (RU). № 2001610250; заявл. 11.03.2001; опубл. 10.05.2001, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.



## ВЛИЯНИЕ ПАРОВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ НА ЕЕ ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А.А. Сейтмагзимов<sup>1</sup>, Г.М. Сейтмагзимова<sup>1</sup>, Ю.В. Севастьянова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Казахстан

<sup>2</sup>Северный Арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия

*Показано, что паровзрывная технология извлечения целлюлозы из соломы пшеницы позволяет получать целлюлозу без существенной собственной деструкции. Качественные и прочностные свойства полученной бумаги свидетельствуют, что она может быть использована как альтернативное сырье для получения бумаги.*

## INFLUENCE OF STEAM EXPLOSIVE TREATMENT OF WHEAT STRAW AT ITS STRENGTH CHARACTERISTICS

A.A. Seitmagzimov<sup>1</sup>, G.M. Seitmagzimova<sup>1</sup>, Yu.V. Sevastyanova<sup>2</sup>

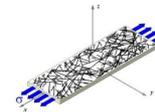
<sup>1</sup>South Kazakhstan State University named after M. Auezov, Shymkent, Kazakhstan

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

*It is shown that the steam explosive technology for extraction of cellulose from wheat straw produces pulp without their substantial degradation. Quality and strength properties of the paper show that it can be used as an alternative raw material for paper.*

Современное индустриальное развитие человечества привело к мощной вырубке лесов в связи с широким использованием древесной целлюлозы для изготовления тары и упаковки (гофротара). В связи с этим ученые многих стран стараются вовлечь в производство бумаги альтернативное сырье – однолетние культуры и травы, причем сделать это по безотходным схемам с полной утилизацией всех образующихся отходов [1,2], например, с использованием парового автогидролиза [3-5]. Это особенно актуально для Казахстана, где образуются колоссальные запасы такого сырья, как солома пшеницы, а своих лесных запасов практически нет.

С другой стороны стебли соломы по анатомическому строению состоят из растительных клеток различного строения, формы и размеров: сравнительно длинных и тонкостенных лубяных волокон, похожих на волокнистые клетки либриформа листовенной древесины, но более тонких; тонкостенных очень коротких, но широких клеток паренхимной ткани; сравнительно коротких и широких сосудистых клеток; мелких одревесневших прозенхимных клеток; клеток эпидермиса (кожицы) и некоторых других мелких клеток, не имеющих волокнистого строения.



Средняя длина лубяных волокон соломы равна 1,3 мм при ширине 13 мк, тогда как средняя длина паренхимных и других клеток, не имеющих волокнистого строения, составляет только 0,4 мм при ширине около 75 мк. Таким образом, первые имеют отношение длины к ширине, равное 100, а вторые только 5 и потому не являются волокнами и могут выполнять лишь роль наполнителя в бумажном листе.

Процентное содержание длинных волокнистых клеток (по весу) в стеблях соломы составляет не более 50 %. Наличие мелких клеток в этих волокнистых материалах значительно снижает средневзвешенную длину волокна и ухудшает их свойства. Фактическая средняя длина целлюлозного волокна соломы равна 0,7 мм.

Было интересным проследить – насколько условия парового взрыва соломы пшеницы могут влиять на прочностные свойства целлюлозного волокна и бумаги из нее.

Для исследований использовали солому пшеницы, произрастающей в Казахстане. По результатам анализа определен состав пшеницы (масс. %): зольность – 4,52; лигнин – 32,9, целлюлоза – 53,05, влага – 4,9.

Паровой взрыв осуществляли по простой периодической схеме: в интервале температур 160-210 °С и давлении насыщенного пара от 1 до 2 МПа. Продукты реакции выстреливали в циклон, после чего влажное сырье подвергали делигнификации в 2 %-ном растворе щелочи при температуре 80 °С в течение 1 часа, либо просто отмывали в воде при 90 °С в течение 1 часа.

Микрофотографии образцов соломы пшеницы свидетельствуют о том, что паровой взрыв приводит к высвобождению основной массы волокон, рис. 1 и 2.

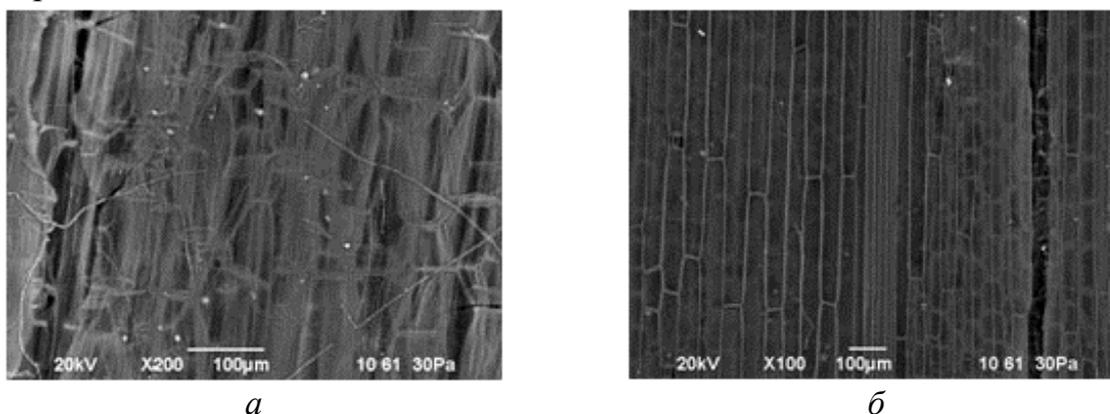


Рис. 1. Морфология поверхности и структура целлюлозы соломы пшеницы до взрыва: *а* – внутренние крупные волокна толстого стебля; *б* – внутренние тонкие волокна

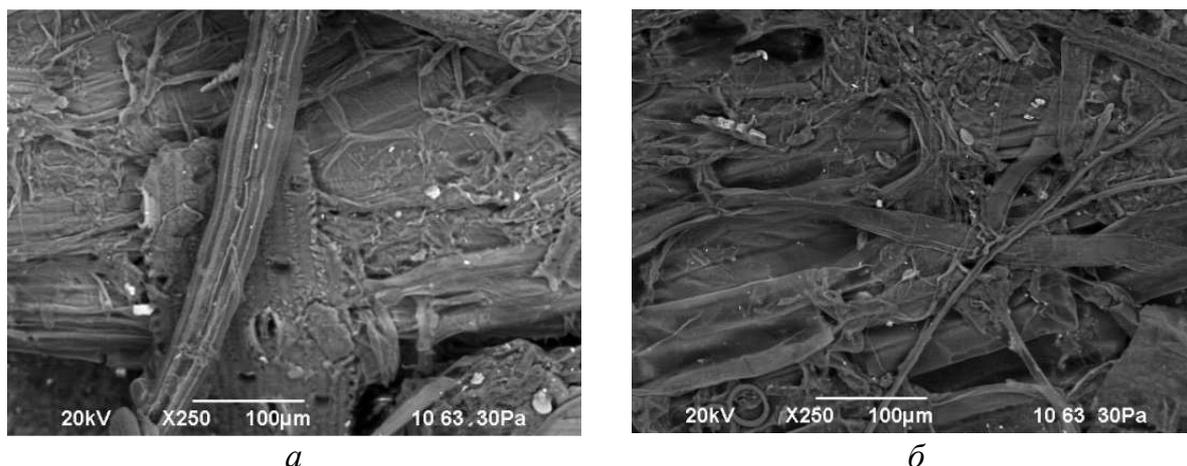
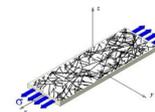


Рис. 2. Морфология поверхности и структура соломы пшеницы после парового взрыва: *а* – внутренние крупные волокна толстого стебля; *б* – внутренние тонкие волокна

Из рис. 1 и 2 можно видеть, что паровой взрыв действительно приводит к существенной дефибриляции волокон соломы и в основной массе они высвобождены после взрыва. Тем не менее, говорить о полном высвобождении волокон после взрыва говорить рано. Поэтому требуется дополнительная отмывка «взорванного сырья» с целью более полного выделения целлюлозных волокон.

Было интересным при этом проследить – как может повлиять паровой взрыв на длину волокон и их механическую прочность? С этой целью были определены структурно-размерные характеристики и показатели механической прочности волокон целлюлозы, отмытых после взрыва в слабой щелочи (2 %) двух образцов на автоматическом анализаторе L&W FiberTester.

Из микрофотографий волокон, рис.3, можно видеть множественность структурных единиц соломы, где представлены различные части соломы и составляющие ее «кирпичики» целлюлозы.

Результаты прочностных измерений «взорванного» сырья представлены в табл.1 и 2, где для сравнения приведены значения аналогичных измерений для макулатуры и древесины специального назначения [6]. Кроме того, определена белизна образцов.

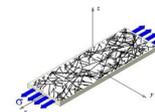


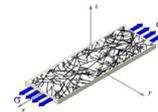
Рис. 3. Микрофотографии отдельных волокон соломы пшеницы

Таблица 1. Сравнение показателей качества лабораторных образцов и лиственной сульфатной беленой целлюлозы

Образец №	Структурно-размерные характеристики бумаги			Показатели прочности			
	Белизна, % ISO	Средняя толщина образца, (δ), мкм	Плотность, (ρ), г/см <sup>3</sup>	Разрывная длина, (L), м	Сопротивление продавливанию, (Π), кПа	Прочность на излом при многократных перегибах (N)	Сопротивление раздирающему (R), мН
1	23,95	94,3	0,731	6550	345	450	406
2	28,70	90,0	0,753	7300	283	425	381
По ГОСТ 14940-96	от 82 до 86	—	—	от 6200 до 7800	—	—	290 и более
По ГОСТ 28172-89	от 80 до 89	—	—	6000 и более	-	300 (и не нормируется)	300 (и не нормируется)
Небеленая ЛСФаЦ	22,0	—	0,820	6900	350	800	310

Таблица 2. Сравнение деформационных характеристик лабораторных образцов и лиственной сульфатной беленой целлюлозы

Образец №	Характеристики деформативности			
	Жесткость при растяжении (S <sub>t</sub> ), кН/м	Работа разрушения (TEA), Дж/м <sup>2</sup>	Разрушающее напряжение, (σ), МПа	Разрушающая деформация, (ε), %
1	395	102	48,0	2,81
2	475	104	55,1	2,28
По ГОСТ 14940-96	—	—	—	—
По ГОСТ 28172-89	—	—	—	—
Небеленая ЛСФаЦ	540	115	68,7	2,80

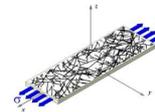


Результаты анализа волокон свидетельствуют о том, что представленные образцы целлюлозы обладают хорошим прочностным потенциалом и в связи с этим бумагообразующие свойства сопоставимы образцами сульфатной небеленой целлюлозы из осиновой древесины. Основные потребительские показатели бумаги, полученной по предлагаемой технологии, практически не отличаются от показателей бумаги из лиственной древесины, полученной по сульфатной технологии, и удовлетворяют требованиям ГОСТ на лиственную целлюлозу. Можно видеть, что показатели механической прочности, такие, как разрывная длина, сопротивление продавливанию и раздиранию, работа разрушения имеют близкие показатели. Как свидетельствует рис. 3, целлюлоза из соломы значительно отличается от традиционной повышенным содержанием мелочи, почти на порядок. Это вполне может сказаться на влаговпитывающих свойствах бумаги, что необходимо проверить в дальнейшем.

Таким образом, можно сказать, что паровзрывная технология извлечения целлюлозы из соломы пшеницы позволяет получать целлюлозу без существенной собственной деструкции, что подтверждается качественными показателями волокна. Прочностные свойства полученной бумаги свидетельствуют о том, что солома пшеницы удовлетворяет требованиям ГОСТ на лиственную целлюлозу и может быть использована как альтернативное сырье для получения бумаги.

#### Список литературы

1. Вураско А.В. Минакова А.Р., Дрикер Б.Н., Сиваков В.П., Косачева А.М. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья // Химия раст. сырья, 2010. №2. С. 165–168.
2. Rousu P., Rousu P., Anttila J. Sustainable pulp production from agricultural waste. // Resources, Conservation and Recycling, 2002 N35. pp. 85–103.
3. Кузнецова С.А., Александрова Н.Б., Кузнецов Б.Н. Состав и превращения основных компонентов автогидролизованной древесины сосны, ели и осины // Химия в интересах устойчивого развития, 2001. №9. С.655–665.
4. Putnina A., Kukle S., Gravitis J. Steam Explosion as the Pretreatment Method of Lignocellulosic Biomass // Material Science: Textile and Clothing Technology, 2012. N7. pp. 80–83.
5. Способ получения микрокристаллической и порошковой целлюлозы Патент SU 1792942. опубл 07.02.93, Бюл. № 5.
6. Карманова Т.Е., Комаров В.И., Миловидова Л.А. Сравнение степени воздействия факторов сульфатной варки на химический состав и вязкость лиственной и хвойной целлюлозы. Сообщение 1. Влияние температуры и продолжительности варки // Химия растительного сырья, 2010. №4. С. 37–40.



## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ

**Н.А. Онохина, Н.В. Сысоева**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск, Россия*

*Исследования позволили сделать заключение об отличии состава комплексов алюминия образующихся при щелочном гидролизе, от существующих теоретических представлений. Экспериментально подтверждено наличие в составе комплексов лигандов кислотных остатков представленных сульфатными группами.*

## COMPLEXATION OF ALUMINUM COMPOUNDS

**N.A. Onohina, N.V. Sysoeva**

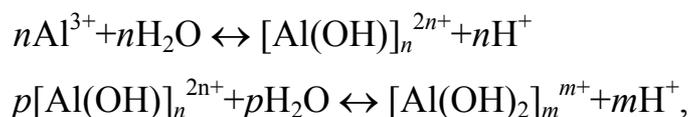
*Northern (Arctic) federal university named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*

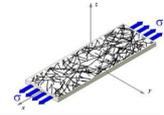
*Researches have shown difference in the composition of the aluminum complexes which are formed during alkaline hydrolysis, the existing theoretical concepts. Experimentally confirmed the presence in the complex ligands of acid residues sulfate groups.*

Алюминий является активным комплексообразователем и можно предположить, что при щелочном гидролизе его соединений образуются полигидрохсокомплексы, состав внутренней координационной сферы которых весьма не постоянен. Известно, что активность лигандов по отношению к алюминию зависит от величины рН среды [5,8].

Многие исследователи полагают, что гидролитические реакции алюминия ведут к образованию соединений определенной степени полимеризации. Д. Фишер считает, что при гидролизе солей алюминия в растворах с концентрацией более 0,01М образуются димеры. П.И. Кондратов и Л.С. Кондратова обнаружили димер алюминия состава  $[Al_2(OH)_m]^{6-m}$  и гексамер  $[Al_6(OH)_m]^{18-m}$  [6]. В других работах [1,2,9] указывается на существование комплексов состава  $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ ,  $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ ,  $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$  и  $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ ,  $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$  и т.д.

В настоящее время предложено несколько схем процесса полимеризации. Одна из схем, предложенная Лагелом [10] рассматривает гидролиз солей алюминия как двухстадийный процесс:





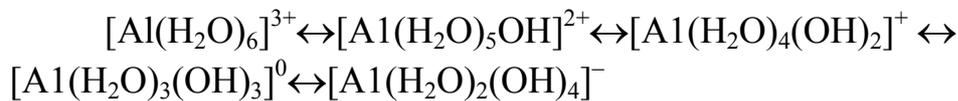
где коэффициенты "n" и "m = pn" не являются постоянными и зависят от возраста растворов, температуры и других факторов.

Непостоянство коэффициентов "n" и "m", по мнению Лагела, свидетельствует о существовании разнообразных промежуточных форм гидроксида алюминия с различной степенью полимеризации.

К.А. Бурков и Л.С. Лилич [3,7] предложили обобщенное уравнение, описывающее состав продуктов гидролиза соединений алюминия:



Из работ [5,8] известно, что гидролиз соединений алюминия сопровождается увеличением концентрации гидроксильных ионов. Судя по уравнению, гидроксильные ионы из раствора расходуются на замещение молекул воды.



Обобщая теоретический материал, авторы не нашли подтверждения о содержании в комплексах алюминия лигандов кислотных остатков.

Проведенные авторами исследования показали, что комплексы полученные в области щелочных значений рН имеют более отрицательный заряд, подтвержденный значениями ζ-потенциала, рис. 1.

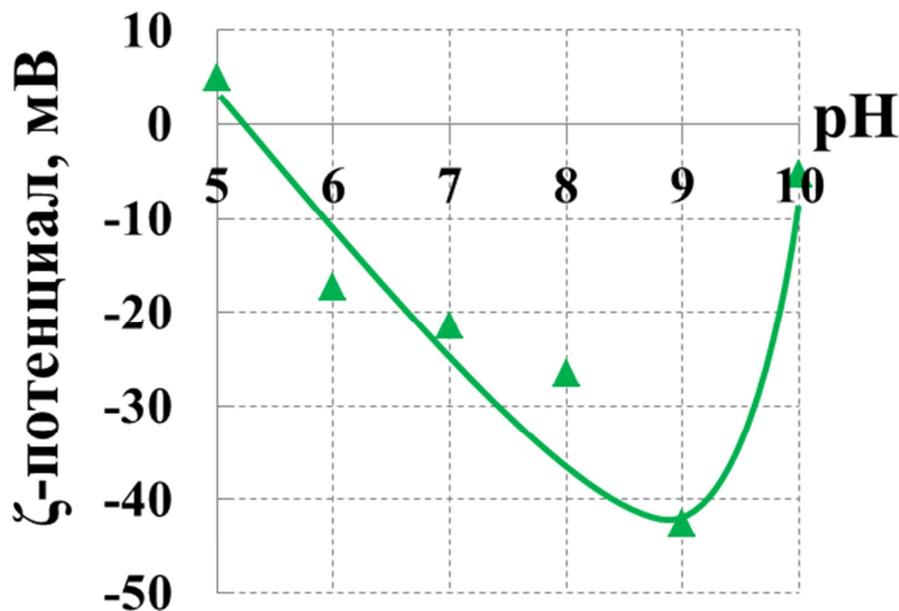
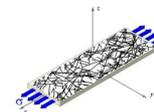


Рис. 1. Влияние рН среды комплексообразования на ζ-потенциал



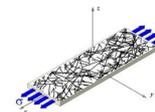
Более отрицательные значения заряда комплексов, при рН 9 можно объяснить замещением молекул воды в комплексном ионе не только лигандами гидроксильных анионов, но и анионами кислотных остатков, в данном случае речь идет о сульфат-ионах. При рН среды 10, предполагается, что повышение  $\zeta$ -потенциала обусловлено частичным растворением комплекса и изменением его состава.

Для доказательства высказанного предположения был проведен химический анализ по определению состава комплексов алюминия, полученных при варьировании рН в диапазоне 7-9, с шагом 0,5 ед. Анализ результатов исследований показал, что независимо от рН катионы алюминия связываются в комплексы практически полностью на 85 %, табл. 1. Гравиметрический метод определения сульфат ионов по сере позволил установить присутствие в комплексе сульфат ионов удерживаемых в количестве 37–40 %, от содержащихся в исходном растворе.

Таблица 1. Состав комплексов алюминия, полученных при различных рН

рН	Концентрация раствора по $Al^{3+}$ , моль/л	Содержание $Al^{3+}$ в комплексе, %	Масса гравиметрической формы, г	Содержание $SO_4^{2-}$ в комплексе, %
исходный раствор	0,05	–	0,059	–
7,0	0,0071	85,8	0,035	39,3
7,5	0,0073	85,4	0,035	39,3
8,0	0,0072	85,6	0,036	37,9
8,5	0,0071	85,8	0,036	37,9
9,0	0,0072	85,6	0,037	36,9

Подтверждение данных, представленных в табл. 1 было получено при проведении ИК-спектроскопического анализа исследуемых комплексов. В результате измерений установлено, что в спектрах всех проб присутствуют полосы поглощения  $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний гидроксильных групп, при этом интенсивность пиков полосы поглощения  $1600\text{ см}^{-1}$  не высокая. Наблюдаются полосы в диапазоне  $680\text{--}570\text{ см}^{-1}$ , что говорит о наличии сульфатных групп. Полосы в диапазоне  $1200\text{--}1050\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о присутствии гидросульфатных и сульфатных групп. Для сульфат ионов очень сильное поглощение наблюдается при  $1130\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ . Для гидросульфат ионов – среднее в области  $1050\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , т.е. происходит существенное перекрытие полос погло-

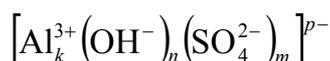


щения, что затрудняет их разделение [4]. Т.к. присутствие сульфат ионов доказываемся дополнительно полосой поглощения  $680\text{--}570\text{ см}^{-1}$ , в составе брутто-формулы идёт речь только о наличии сульфат ионов.

Таблица 2. Анализ ИК-спектров поглощения комплексов алюминия, полученных при различных рН

рН	Содержание функциональных групп, в ед. оптической плотности		
	$\text{SO}_4^{2-}; \text{HSO}_4^-$ (1200-1050 $\text{см}^{-1}$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ (680-570 $\text{см}^{-1}$ )	$\text{OH}^-$ (3400-3600 $\text{см}^{-1}$ )
7,0	0,11	0,25	0,05
7,5	0,10	0,24	0,04
8,0	0,09	0,25	0,04
8,5	0,07	0,20	0,03
9,0	0,06	0,21	0,03

Комплекс проведенных исследований позволил выдвинуть предположение о брутто-формуле образующихся в результате щелочного гидролиза, комплексов:

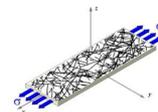


$$p^- = 3k - n - 2m$$

Обобщая представленные выше результаты исследований, можно сделать заключение о составе комплексов алюминия образующихся при щелочном гидролизе. Экспериментально подтверждено наличие в составе комплексов алюминия лигандов кислотных остатков сульфатных групп.

#### Список литературы

1. Безлаковский А.И. Основы технологии бумагоподобных минерально-волоконистых композитов повышенной прочности: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Безлаковский Антон Игоревич. Архангельск: АГТУ, 2009. 162 с.
2. Безлаковский А.И., Дубовый В.К. Связеобразование в минерально-волоконистых композитах повышенной прочности // Лесн. журн. 2009. № 6. С.125–130. (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Бурков К.Н., Лилич Л.С. Полимеризация гидроксокомплексов в водных растворах // Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: ЛГУ, 1988. с. 134–158.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник Химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976. 541 с.



5. Дубовый В.К. Бумагоподобные композиционные материалы на основе минеральных волокон: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / Дубовый Владимир Климентьевич. Санкт-Петербург, 2006. 370 с.

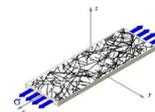
6. Кондратов П.И., Кондратова Т.С. Влияние различных факторов на гидролитическое поведение солей алюминия // Химия и химическая технология: Известия вузов / Воронежский технический институт. Воронеж: 1978. Т. 21, № 2. С. 236–238.

7. Лилич Л.С., Бурков К.Н. Влияние температуры на состояние компонентов в водных растворах электролитов // Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: ЛГУ, 1974. с. 90–144.

8. Чижов Г.И. Соединения алюминия в производстве бумаги: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / Чижов Георгий Иванович. Л.: ЛТА, 1987. 448 с.

9. Хованский В.В., Дубовый В.К., Иваненко А.Д. Влияние композиции и вида связующего на свойства фильтровального материала из минеральных волокон / Химия и технология бумаги: межвуз. сб. науч. тр. СПб.: 2001. С. 17–23.

10. Lagelly P., Lagelly H. Improved paper Strength by active aluminium hydroxide // TAPPI. 1959. V.42, № 11. P. 888–899.



## ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА СВОЙСТВА МЕМБРАННОГО ФИЛЬТРА

Н.А. Вальчук<sup>1</sup>, Н.В. Сысоева<sup>2</sup>, О.С. Бровко<sup>1</sup>, Т.А. Бойцова<sup>1</sup>, И.А. Паламарчук<sup>1</sup>,  
В.К. Дубовый<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт экологических проблем Севера УрО РАН, г. Архангельск, Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск, Россия

*Показаны возможные области использования разрабатываемых мембран, в соответствии с сегментами рынка в России. Изучено влияние методов нанесения мембранного слоя на качество мембранного фильтра. Экспериментально подтверждено преимущество валкового нанесения мембранного слоя, позволяющее повысить механическую прочность фильтра при сохранении фильтрующих свойств.*

## INFLUENCE METHOD OF COATING POLYELECTROLYTE COMPLEX ON THE PROPERTIES OF THE MEMBRANE FILTER

N.A. Valchuk<sup>1</sup>, N.V. Sysoeva<sup>2</sup>, O.S. Brovko<sup>1</sup>, T.A. Boitsova<sup>1</sup>, I.A. Palamarchuk<sup>1</sup>,  
V.K. Dubovy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Environmental Problems of the North, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia

<sup>2</sup>Northern Arctic Federal University named by M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

*The possible uses developed by membranes in accordance with market segment of the membrane in Russia. The study influence of methods roll and knife coating membrane layer on the quality of the membrane filter. Experimentally validated advantage roll coating allowing to increase the mechanical strength of the filter while maintaining the filtering properties.*

Мембранные технологии в последние десятилетие показывают устойчивую тенденцию к развитию, обусловленную растущими темпами роста рынка мембран для очистки жидких и газовых сред. Лидерами в развитии мембранной индустрии являются США, Германия, Япония и другие страны Европы, в сегменте мембраной водоочистки третье место в мире занимает Южная Корея (SAEHAN). Мировое использование мембранных технологий ежегодно растет в среднем на 5 % в разных сферах деятельности. Российский рынок мембран в настоящее время остается не сформированным, в условиях импортозамещения это дает преимущества и актуализирует работу отечественных исследователей и разработчиков мембранных технологий. Выделенные сегменты российского рынка представлены в табл. 1, указаны классы мембран и перечислены отрасли, нуждающиеся в разработке мембранных технологий.

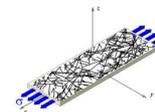
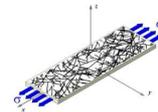


Таблица 1. Сегментирование мембранного рынка в России [2]

№	Наименование сегмента	Задачи мембранных технологий	Виды мембран	Отрасли-потребители
1	Водоподготовка			
1.1	Получение сверхчистой воды	Удаление органических и микробных загрязнений	ОО, МФ	Энергетика, медицинская техника, микроэлектроника
1.2	Получение обессоленной и умягченной воды	Удаление гетерогенных загрязнений, снижение солесодержания воды	ОО, НФ	Тепловые сети, малая энергетика, химическая и пищевая промышленность
2	Получение питьевой воды			
2.1	Централизованное водоснабжение, локальная доочистка	Удаление токсичных загрязнений, контроль солесодержания	НФ, УФ	Водопроводные станции, ЖКХ, строительные и торговые организации
2.2	Опреснение воды	Снижение солесодержания	ОО	ЖКХ
3	Водоотведение (очистка муниципальных стоков)			
3.1	Отделение активного ила	Выведение очищенной воды из аэротенков	МБР	ЖКХ
3.2	Доочистка воды	Удаление остаточной биомассы	УФ	Агропромышленный комплекс
4	Очистка промышленных стоков. Российский рынок не сформирован.			
4.1	Стоки, содержащие красители	Выделение и утилизация красителей, рецикл очищенной воды	НФ, УФ	Легкая промышленность, производство искусственного волокна, ЦБП
4.2	Стоки, содержащие цветные металлы	Концентрирование и утилизация металлов	ОО, НФ, УФ	Гальванические производства, металлургия, горная добыча
4.3	Стоки, содержащие органические соединения	Вывод и утилизация нефтепродуктов, рецикл очищенной воды	ОО, НФ, УФ	Нефтеперерабатывающая, химическая промышленность, биотехнология, металлургия
4.4	Стоки, содержащие жиры и белки	Вывод жиров и белков, рецикл очищенной воды	УФ, МФ	Пищевая промышленность (мясо, рыба, масла и т.п.)
4.5	Переработка радиоактивных жидких отходов	Отделение, концентрирование радионуклидов	ОО, УФ	Атомная энергетика
5	Применение МТ в различных технологиях. Российский рынок не сформирован.			
5.1	Биотехнология	Отделение биомассы, очистка белков, культивирование и др.	УФ, МФ, МБР	Производство витаминов, ферментов, органических кислот, БАВ, углеводов и т.п.
5.2	Медицина	Очистка и разделение крови, управляемая регенерация тканей и др.	МФ, УФ, ГР	Медицинские учреждения, производство медицинской техники.
5.3	Пищевая промышленность	Разделение и очистка компонентов молока, пива, водки, вин, соков	ОО, УФ, НФ	Молочные, ликеро-водочные, производства, соки и напитки и др.
5.4	Химическая и нефтяная промышленность	Разделение и очистка продуктов химического синтеза, нефтепродуктов	ОО, УФ, НФ, МФ	Химические предприятия, нефтяная промышленность
6	Разделение газовых смесей			
6.1	Разделение воздуха, Выделение водорода Обогащение газов	Получение чистых газов, сероудаление, газоразделение	ГР	Газодобывающая, нефтяная, химическая промышленность, рыбозаведение и т.п.



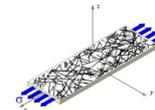
В таблице приняты обозначения: ОО – обратный осмос; НФ – нано-фильтрация; УФ – ультрафильтрация; МФ – микрофильтрация; МБР – мембранный биореактор; ГР – газоразделение [1-3].

Проведенные ранее исследования показали эффективность использования разрабатываемых авторами мембранных фильтрующих материалов на основе минеральных волокон и биополимерного комплекса для очистки сточных вод от фенольных загрязнений за счет иммобилизации ферментов (оксидоредуктаз), а также возможность использования данных мембран в агрессивных средах [4,5]. Разрабатываемые мембраны по степени очистки и размеру удаляемых частиц можно отнести к ультрафильтрационным, таким образом, сегменты возможного применения разрабатываемых мембранных фильтров не ограничиваются только очисткой сточных вод, как свидетельствуют данные, представленные в табл. 1.

В ходе исследований был определен оптимальный состав подложки и тип полиэлектrolитного комплекса (ПЭК), позволяющий получать высокую эффективность фильтрации ( $T \geq 95\%$ ). Мембранный фильтр при этом представляет собой двухслойный листовый материал, состоящий из подложки из стеклянных волокон номинальным диаметром не превышающим 0,4 мкм, с массой одного метра квадратного 80 г и поверхностного мембранного слоя на основе полиэлектrolитного комплекса альгинат-хитозан эквимолярного состава ( $Z = 1,0$ ).

В технологии получения мембранных фильтров большое значение имеет техника нанесения мембранного слоя на подложку. Традиционно в производстве бумаг при невысокой массе наносимого покрытия, не превышающей 6 г/м<sup>2</sup>, применяют методы шаберного и валкового нанесения. Выбор метода зависит от свойств наносимого покрытия (вязкость, концентрация), определяет равномерность, целостность мембранного слоя и, как следствие, качество мембранного фильтра в целом.

Для отработки методов поверхностного нанесения мембранного слоя в лабораторных условиях моделировали процессы шаберного и валкового нанесения ПЭК на подложку из стеклянных волокон. Вид и соотношение компонентов в подложке и ПЭК оставался постоянным, как описано выше. Во избежание впитывания мембранного слоя в подложку использовали гидрофобизирующие добавки. На первом этапе исследования, использовали гидрофобизирующую добавку кремнийорганической природы, вводимую в массу в количестве 1 % при изготовлении подложки. Это привело к повышению сопротивления продавливания ( $\Pi$ ) в 1,5 раза, прочности (разруша-



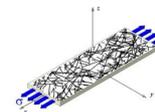
ющее напряжение,  $\sigma$ ), жесткости (жёсткость при растяжении,  $S_t$ ) и упругости (модуль упругости,  $E$ ) при растяжении более чем в три раза, по сравнению с подложкой без использования этой добавки. Такой прирост механических свойств закономерен, кремнийорганические добавки имеют средство со стеклянным волокном и могут образовывать не только слабые водородные связи, но и более прочные связи типа кремний – кислород. Неожиданным оказалось резкое падение прочности образцов после нанесения на них мембранного полиэлектролитного слоя альгинат-хитозан. При этом масса наносимого слоя не превышала  $3 \text{ г/м}^2$ , а прочность при продавливании и растяжении упала в 1,5 – 2 раза, независимо от метода нанесения. Отметим, что толщина образцом при этом оставалась на одном уровне, табл. 2.

Таблица 2. Влияние метода нанесения мембранного слоя на механическую прочность мембранного фильтра

Метод нанесения мембранного слоя	Тип гидрофобизатора	Масса мембранного слоя, $\text{г/м}^2$	Свойства мембранного фильтрующего материала					
			$\delta$ , мкм	$P$ , кПа	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$S_t$ , кН/м	$E$ , МПа
Этап I								
Подложка		0	980	65	1,80	0,92	150	253
валковый шаберный	Кремний органика*	2,5	990	41	0,92	0,81	149	151
		2,7	980	40	0,81	0,76	136	136
Этап II								
Подложка		0	945	43	0,58	1,24	54,1	58
валковый	ПМС5	3,2	780	60	1,50	1,07	130	166
	ПМС100	3,5	840	60	1,23	1,07	113	135
	ПМС200	3,5	825	57	1,99	1,07	176	213
шаберный	ПМС5	3,8	840	46	1,24	0,84	143	170
	ПМС100	3,8	790	55	1,04	0,88	108	137
	ПМС200	3,9	830	67	1,97	1,15	170	205

\* – модифицированная кремнийорганическая добавка в массу, при изготовлении подложки.

На втором этапе, для сохранения прочности мембранного фильтра решено было не использовать гидрофобизирующую добавку при изготовлении подложки, прочность подложки при этом значительно уменьшилась, но в целом соответствовала уровню механических характеристик присущих данным материалам. В связи с тем, что полный отказ от гидрофобизирующих добавок при нанесении ПЭК на поверхность подложки, без его



пропитки в структуру невозможен, решено было использовать полидиметилсилоксаны, выпускаемые под маркой ПМС с цифровым индексом, характеризующим величину кинематической вязкости в  $\text{мм}^2/\text{с}$  (сСт), соответственно 5, 100 и 200 [6]. Гидрофобизаторы наносили на поверхность подложки перед нанесением мембранного слоя ПЭК. Расход гидрофобизаторов поддерживали  $2 \text{ г}/\text{м}^2$ .

Полученные данные при исследовании образцов мембранных фильтров свидетельствуют об уплотнении материалов на 11 и более %, после нанесения слоя ПЭК как валковым, так и шаберным способом. Принцип валкового нанесения продемонстрирован на рис.1. Механические характеристики мембранных фильтров



Рис.1 Принцип валкового нанесения поверхностного слоя: 1 – вал; 2 – мембранный слой ПЭК; 3 – подложка

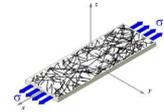
возрастают по сравнению с характеристиками подложки без ПЭК. Данное явление можно объяснить как уплотнением материала, так и повышением сил поверхностного сцепления при последовательном нанесении на подложку гидрофобизатора и ПЭК. В целом валковое нанесение позволило получить более равномерное покрытие ПЭК на подложке, что привело к по-

вышению механических показателей, по сравнению с образцами с шаберным нанесением. Тип гидрофобизирующей добавки также оказывает влияние на прочность мембранных фильтров, наилучшие результаты получены при использовании ПМС 200, независимо от метода нанесения ПЭК.

Таким образом, в ходе исследований были апробированы два метода нанесения поверхностного мембранного слоя, полученные результаты позволили выявить лучшее качество нанесения мембранного слоя ПЭК при использовании валкового метода покрытия. Экспериментально показано, что последовательное поверхностное нанесение гидрофобизатора и мембранного слоя повышает механические свойства мембранного фильтра в целом в 1,5 – 3 раза без снижения его фильтрующих свойств.

### Список литературы

1. Новые горизонты применения мембран обратного осмоса и нанофильтрации. / А.Г. Первов, А.П. Андрианов, Д.В. Спицов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.abok.ru/for\\_spec/articles.php?nid=3851](http://www.abok.ru/for_spec/articles.php?nid=3851) .



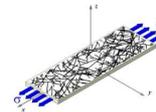
2. Мировой и российский мембранный рынок. Текст лекций / Уч.-метод. материалы для слушателей. Приложение 43. к отчету № 1 по договору № 03/2011 от 24.02.2011 г. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://rmnanotech.ru/other\\_fotos/prilozhenie\\_43\\_membrannyj\\_rynok.doc](http://rmnanotech.ru/other_fotos/prilozhenie_43_membrannyj_rynok.doc).

3. Проектная компания РОСНАНО «РМ Нанотех» приступила к производству мембранных фильтров. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.nanonewsnet.ru/news/2013/proektnaya-kompaniya-rosnano-rm-nanotekh-pristupila-k-proizvodstvu-membrannykh-filtrov>. Открытый доступ.

4. Русанова Н.О., Бровко О.С., Сысоева Н.В., Дубовый В.К., Дранишников О.Н. Влияние композиции по волокну на свойства мембранных фильтров на основе минерально-волоконистых материалов / В сб. «Макулатура как основополагающее сырье в развитии производства бумажно-картонной, гофрированной продукции. Новые технологии, оборудование, экология на производствах ЦБП»: матер. и докл. 14-й Межд. науч.-техн. конф. М.: ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2013. С.54–57.

5. Русанова Н.О., Бровко О.С., Сысоева Н.В., Дубовый В.К. Фильтрующие материалы на основе минеральных волокон с полимерным слоем / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. II Междунар. науч.-техн. конф. Архангельск: САФУ им. М.В. Ломоносова, 2013. С.118–123.

6. Сайт ОАО «Силан». Технические характеристики ПМС. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.silan.ru/pms.htm> Открытый доступ.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ВЫСОКОГО ВЫХОДА

**В.Н. Иванова, Т.Н. Мамчур, Д.Ю. Уварова, Л.Г. Махотина**

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, СПб, Россия*

*Вопросами научных исследований разработки технологии наноцеллюлозы (НЦ) занимаются примерно с 60х годов XX века. Основные факторы, определяющие размер и структуру НЦ, это исходный материал и условия обработки волокнистых полуфабрикатов. В данной работе исследовали возможность получения наноцеллюлозы из волокнистых полуфабрикатов высокого выхода.*

## INVESTIGATION OF POSSIBILITY OF OBTAINING NANOCELLULOSE FROM HIGH YIELD PULPS

**V.N. Ivanova, T.N. Mamchur, D.U. Uvarova, L.G. Makhotina**

*Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, Saint Petersburg, Russia*

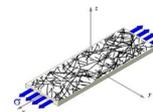
*The questions of research of development the technology of nanocellulose (NC) were studied since the sixties of the twentieth century. The main factors that determine the size and structure of the NC are the raw material and the conditions of treatment of fibrous semi-finished products. The possibility of obtaining nanocellulose from fibrous semi-finished products of high yield was investigated in this research work.*

### **Введение**

Научными исследованиями в области разработки технологии наноцеллюлозы (НЦ) занимаются примерно с 60х годов XX века, а в последнее десятилетие её производство за рубежом осуществляется и в промышленных масштабах. Разработка технологий НЦ ведётся на основе данных, полученных по результатам исследований, связанных с технологией микрокристаллической целлюлозы (МКЦ).

МКЦ – это продукт химической деструкции целлюлозы, отличающийся высокой степенью чистоты и высоким содержанием упорядоченной части целлюлозы с кристаллографической ориентацией макромолекул [1].

Основное отличие наноцеллюлозы от микрокристаллической заключается в размерах высококристаллических агрегатов и степени кристалличности, что в свою очередь приводит к появлению специфических свойств. В сравнении с МКЦ, структура НЦ является более упорядоченной и высококристаллической. Данные по размерам наноцеллюлозных волокон варьируются в широком диапазоне. Целлюлозные нанокристаллы пред-



ставляют собой стержни длиной 50-2000 нм и диаметром 3-40 нм [2-4]. Основные факторы, определяющие размер и структуру НЦ, это исходное сырье, условия его обработки и методы получения наноразмерных кристаллитов [5].

В качестве природных волокнистых полуфабрикатов для производства НЦ в основном используют древесную и хлопковую целлюлозу, а также целлюлозу из жома однолетних растений.

Одним из перспективных видов древесных волокнистых полуфабрикатов в целлюлозно-бумажной промышленности является белёная химико-термомеханическая масса (БХТММ), выход которой составляет свыше 85 %. В отличие от технических целлюлоз, БХТММ содержит большее количество лигнина и гемицеллюлоз.

Анализ литературных данных показал, что исследования в области получения НЦ из товарных видов БХТММ практически отсутствует. В связи с этим исследование возможности получения НЦ из товарных видов БХТММ представляется актуальным.

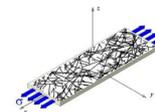
#### **Методическая часть**

В качестве сырья использовали товарные виды БХТММ, полученные из древесины ели и осины по технологии фирмы Metso. Обработку исходных образцов БХТММ осуществляли механическим, химическим и химико-механическим способом.

Обработку механическим способом осуществляли на мельнице PFI PTV508 (A) фирмы PTA. Обработку химическим способом проводили путем воздействия на 8 %-ную водную суспензию БХТММ 64 %-ной серной кислотой при гидромодуле 1:10 и температуре 45 °С в течение 1 часа с последующей промывкой водой [6]. При обработке химико-механическим способом соединили два предыдущих способа – обработка серной кислотой с последующим размолотом на мельнице PFI.

Для определения морфологических характеристик волокон использовали анализатор Morfi Compact, который позволяет определить длину и ширину волокна, количество мелкого волокна (длиной меньше 200 мкм), индекс фибрилляции, долю рубленных волокон и др.

Химические свойства образцов определяли в соответствии с методиками по анализу древесины и целлюлозы, основанными на классических методах органической химии [7].



### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

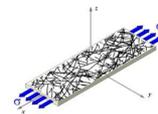
Морфологические свойства обработанных образцов БХТММ из ели и осины в сравнении с исходными представлены в табл. 1.

Таблица 1. Морфологические свойства БХТММ и продуктов ее переработки

Морфологические свойства	Способ обработки							
	БХТММ из ели				БХТММ из осины			
	без обработки	механический	химический	химико-механический	без обработки	механический	химический	химико-механический
Средневзвешенная длина, мкм	1150	354	507	310	800	349	715	382
Ширина, мкм	31	28	37	41	29	26	27	30
Доля рубленых волокон, %	44	52	62	72	34	50	35	50
Содержание мелочи, % к площади	14	59	31	76	13	62	8	57
Индекс фибрилляции, %	1,57	3,30	0,60	1,28	1,19	2,98	0,75	1,01

Как видно из представленных данных после механической обработки БХТММ из ели и осины морфологические свойства изменились следующим образом: средневзвешенная длина и ширина уменьшилась, а доля рубленых волокон, содержание мелочи увеличилась вследствие механического разрушения и рубки волокон. Причем в ходе размола волокно претерпевает не только рубку, но и фибрилляцию о чём свидетельствует увеличение индекса фибрилляции.

При химическом способе обработки БХТММ из ели средневзвешенная длина и индекс фибрилляции уменьшается, а ширина, доля рубленых волокон и содержание мелочи увеличивается. Такой характер изменения, вероятно, объясняется процессами частичной деструкции целлюлозных волокон и фибрилл, растворением гемицеллюлоз в результате кислотного гидролиза.



При анализе полученных данных по обработке химическим способом БХТММ из осины средневзвешенная длина и индекс фибрилляции уменьшаются, но в меньшей степени, чем при обработки БХТММ из ели. Так для БХТММ из ели длина волокна уменьшилась в 2,3 раза, а для БХТММ из осины в 1,1. Ширины волокна и доля рубленых волокон практически не изменилась, а содержание мелкой фракции значительно снизилось в процессе гидролиза.

Различие в динамике изменения морфологических показателей БХТММ из осины и ели, вероятно, связано с анатомическими особенностями и химическим составом хвойных и лиственных пород древесины. В лиственных породах древесины проводящими элементами являются сосуды, занимающие примерно 30 % объёма древесины, в хвойных породах проводящую функцию выполняют пористые трахеиды, занимающие 90-95 % от объёма спелой древесины [8].

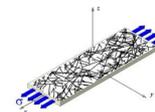
Определение количества веществ, экстрагируемых органическими растворителями (смола и жиры) [7] в исходных образцах БХТММ показало, что в БХТММ из ели их содержится 0,1 %, а в БХТММ из осины в 5 раз больше (0,5 %). Известно, что в кислой среде смолы не растворяются. Предполагается, данный фактор также повлиял на процесс гидролиза.

Характер изменения морфологических свойств для обоих видов БХТММ при размоле волокон, подвергнутых обработке серной кислотой (химико-механический способ) аналогичен – снижение средневзвешенной длины и увеличение индекса фибрилляции, ширины, доли рубленых волокон и содержание мелочи, свидетельствует об одновременно протекающих процессах рубки, фибрилляции и гидратации волокна.

Данные по химическому анализу образцов БХТММ из ели и осины и продуктов ее переработки, представлены в табл. 2.

Степень полимеризации (СП) целлюлозы определялась по вязкости ее медно-аммиачного раствора; содержание лигнина определялось сернокислым методом Класона; содержание легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП) определялось методом Макэна и Шоорля; для определения общего содержания целлюлозы использовался азотно-спиртовой метод Кюршнера.

Анализ полученных данных показал, что в результате механической обработки СП снижается незначительно. В результате кислотного гидролиза СП целлюлозы снизилась для БХТММ из ели в 3 раза, а для БХТММ из осины примерно в 2 раза. Процентное содержание лигнина для обоих



видов БХТММ практически не изменяется при всех способах обработки, за исключением случая механической обработки БХТММ из осины.

Таблица 2. Химические свойства БХТММ

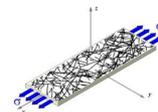
Химические свойства	Способ обработки							
	БХТММ из ели				БХТММ из осины			
	без обработки	механический	химический	химико-механический	без обработки	механический	химический	химико-механический
СП* целлюлозы	600	500	180	180	654	500	340	177
Содержание лигнина, %	33	36	33	32	21	28	20	20
Содержание ЛГП, %	4	8	9	9	12	11	15	16
Общее содержание целлюлозы, %	67	58	75	71	60	56	67	62

\* СП определялась на целлюлозе Кюршнера, поэтому полученные значения СП целлюлозы несколько занижены

Количество ЛГП растёт после механической обработки БХТММ из ели и практически не меняется после механической обработки БХТММ из осины. После обработки кислотой количество ЛГП растёт для обоих видов БХТММ, т.к. вследствие кислотного гидролиза происходит частичное разрушение аморфной части целлюлозы с образованием более низкомолекулярной фракции, которая легче подвергается гидролизу, чем целлюлоза в исходных образцах БХТММ. Увеличение процентного содержания целлюлозы для обоих образцов БХТММ после обработки кислотой вероятно связано с тем, что в результате изменения морфологии волокна в процессе кислотного гидролиза целлюлоза стала более доступна для извлечения.

### Выводы

1. На основании проведенного исследования показана принципиальная возможность использования волокнистых полуфабрикатов высокого выхода для переработки в наноцеллюлозу.



2. Проведение обработки химико-механическим способом приводит к уменьшению длины волокна БХТММ из ели на 74 %, БХТММ из осины на 52 % и уменьшению СП БХТММ на 70-73 %.

3. Проведение обработки БХТММ химико-механическим способом обеспечивает получение продукта с морфологическими характеристиками, подобными микрокристаллической целлюлозе.

4. Для получения НЦ из БХТММ необходимо специальное оборудование тонкого рафинирования, способное разрушить целлюлозные микрокристаллы до наноразмеров.

#### Список литературы

1. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013, №3. С.33–41.

2. Захаров А.Г., Воронова М.И., Радугин М.В., Лебедева Т.Н., Трутнев Н.С. Целлюлоза, выделенная из водной дисперсии «whiskers» методом сублимационной сушки: структура и свойства // Химия растительного сырья. 2010. №1. С.13–19.

3. Battista O.A., Smith P.A. Microcrystalline cellulose // Industr. Eng. Chem. 1962. V. 54. p. 20–29.

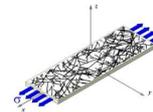
4. Battista O.A. Colloidal macromolecular phenomena // Amer. Scientists. 1965. V. 53, N2. p.151–173.

5. Guan Gong, Aji P. Mathew, Kristiina Oksman. Preparation of nanocellulose with high aspect ratio from wood – division of Manufacturing and Design of Wood and Bionanocomposites, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Lulee University of Technology, Sweden, 2009.

6. Arthur J. Ragauskas, Yunqiao Pu, Jianguo Zhang. A Nano Perspective of Cellulose – School of Chemistry and Biochemistry Institute of Paper Science and Technology. Georgia, Institute of Technology, USA, 2009.

7. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учеб. пособие для вузов. М.: Экология, 1991. 320 с. ISBN 5–7120–264–7.

8. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.



## АНИЗОТРОПИЯ ПРОЧНОСТИ МИНЕРАЛЬНО-ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

**А.В. Дю**

*ООО «ЭсСиЭй Хайджин Продактс Раша», Светогорск, Россия*

*Проведено исследование корреляционных зависимостей анизотропии структуры с характеристиками прочности фильтровальных бумаг. Выявлена корреляция и установлены зависимости модуля упругости и жесткости при растяжении от показателей TSI. Определена возможность прогнозирования прочностных характеристик фильтровальных минеральных материалов по значениям TSI.*

## STRENGTH ANISOTROPY OF MINERAL FIBER MATERIALS

**A.V. Dyu**

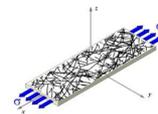
*JCP SCA Hygiene Products Russia, Svetogorsk, Russia*

*Researching of correlation dependence of strength parameters on anisotropy characteristics had been performed. Dependences of coefficient of elasticity and tension stiffness on parameter TSI had been determined. Capability of prediction of strength parameters of mineral fiber materials with TSI amounts had been proved.*

Потребление минерально-волокнистых материалов возросло с увеличением спроса на фильтровальную продукцию в области очистки воздуха: как индивидуальные средства, так и коллективные объекты защиты. Материалы на основе минеральных волокон исполняют поставленную задачу в соответствии с нормами и в конкретных условиях выполняют лучше аналогов из природных волокон [1].

Особенность материала заключается в уникальности минеральных волокон: термо-устойчивость, инертность, устойчивость к агрессивным средам. Однако существуют проблемы подготовки данного сырья для формирования готового материала заданного качественного уровня.

Минеральные волокна обладают отличительными геометрическими показателями от природных волокон. Длина минеральных волокон стократно превышает диаметр, что является причиной высокого флокулообразования и происхождения затруднений при формировании равномерного бумажного полотна [2]. Данная особенность является причиной отличия ориентированности волокон в минерально-волокнистых материалах и, как следствие их своеобразного поведения при прочностных нагрузках.



В настоящий момент неизвестно о проведении испытаний определения показателей «направление максимальной эластичности волокон» (TSO) и «индекс модуля упругости» (TSI) производителями фильтровальных материалов на основе минеральных волокон.

Поэтому была поставлена задача изучить свойства анизотропии ориентированности минерально-волокнистых материалов. Выявить их влияние на качественные характеристики исследуемых объектов.

Для оценки анизотропии ориентированности волокон был проведен анализ профиля угла TSO,  $TSI_{MD}$ ,  $TSI_{CD}$  и  $TSI_{MD/CD}$ . Измерения проводились на тестере L&W TSO SE 150, основной принцип работы которого заключается в считывании ультразвукового импульса 60 Гц подаваемого вдоль образца [3].

В качестве объектов исследования использовались минерально-волокнистые образцы промышленного изготовления на основе стеклянного и базальтовых волокон массой  $1 \text{ м}^2 100 \pm 15 \text{ г/м}^2$ . Материалы были разделены на группы композиций. Первая группа образцов состояла из композиций на основе нескольких марок стеклянных волокон МТВ-0,25, МТВ-0,4 и УТВ-0,6, с увеличением в ряду номинального диаметра и средней длины волокна [1]. Вторая – на основе стеклянных и базальтовых волокон марки БУТВ. Выборка первой группы состояла примерно из 300 образцов, второй группы – 30.

Как известно по ранним исследованиям длины минеральных волокон [4], чем меньше средняя длина минерального волокна в массе, тем выше равномерность образца, оцениваемая по индексу формования. Поэтому оценка изменения показателей TSO и TSI проводилось по изменению доли МТВ-0,25, наиболее короткого и придающего равномерность.

Для большинства видов бумаги и картона значения угла TSO должно находиться в диапазоне  $\pm 5^\circ$  [3]. Ориентация волокон в структуре бумаги оказывает максимальное влияние на величину угла TSO. Оптимизация профиля угла TSO, прежде всего, обеспечивается возможностью оперативного управления работой напорного ящика и формованием полотна для обеспечения требуемой ориентации волокон по ширине [3].

Изменение доли марки стеклянных волокон МТВ-0,25 в исследованных материалах на их профиль угла TSO представлено на рис. 1.

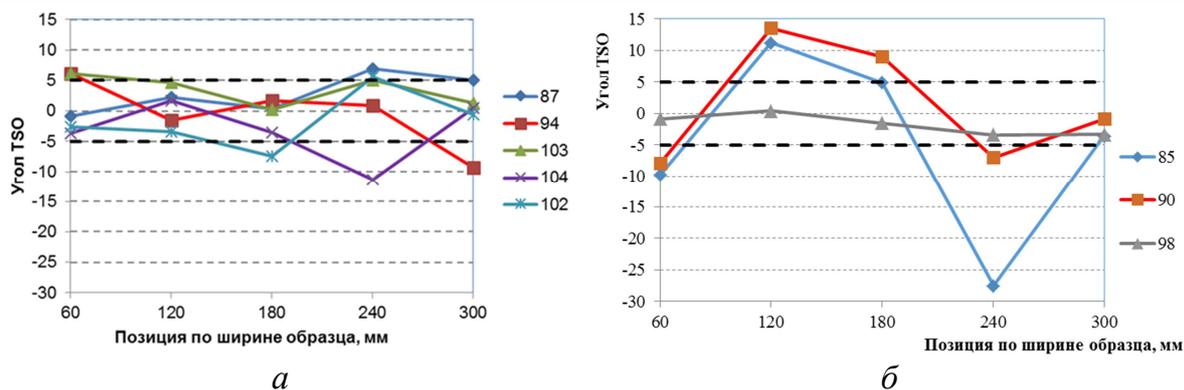
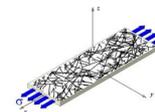


Рис. 1. Влияние доли МТВ-0,25 на изменение профиля угла TSO по ширине образцов разной массой 1 м<sup>2</sup>: а – доля 14,3 %; б – 0 %

Как видно по диаграммам профиля угла TSO, поведение минерально-волоконистых материалов укладывается в принятые закономерности границы. Однако при снижении в массе короткого волокна посредством снижения доли МТВ-0,25 профиль выходит за рамки и теряет очертания правильного профиля бумажного полотна.

Далее оценивалось изменение доли марки МТВ-0,25 на профиль TSI<sub>MD</sub> в структуре бумаги (рис. 2).

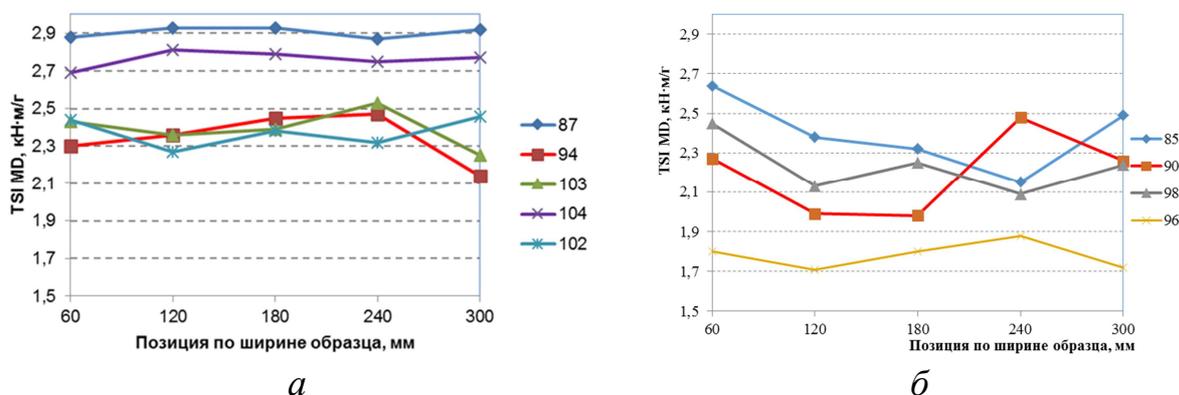
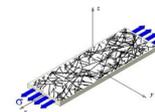


Рис. 2. Влияние доли МТВ-0,25 на изменение профиля TSI<sub>MD</sub> по ширине образцов разной массой 1 м<sup>2</sup>: а – доля 14,3 %; б – 0 %

Анализ и корректировка TSI<sub>MD</sub> позволяет решать проблемы провисания кромок при переработке, а так же было установлено, что если обеспечить хорошую настройку БДМ, то отклонение между минимальными и максимальными значениями будут лежать в интервале 5-10 % [3]. Однако здесь может сыграть роль равномерность структуры материала, зависящая от длины волокна [4].

В результате анализа TSI<sub>MD</sub> получен график профиля данного показателя (рис. 2 а), по которому видно, что отклонение профиля по TSI<sub>MD</sub>



укладывается в принятые границы. При снижении доли МТВ-0,25 и соответственно увеличении средней длины волокна в материале значения  $TSI_{MD}$  по профилю ниже, т.е. уровень анизотропии в МН с увеличением средней длины волокна снижается (рис. 2 б).

Затем оценивалось изменение доли марки МТВ-0,25 на профиль  $TSI_{CD}$  в структуре бумаги (рис. 3).

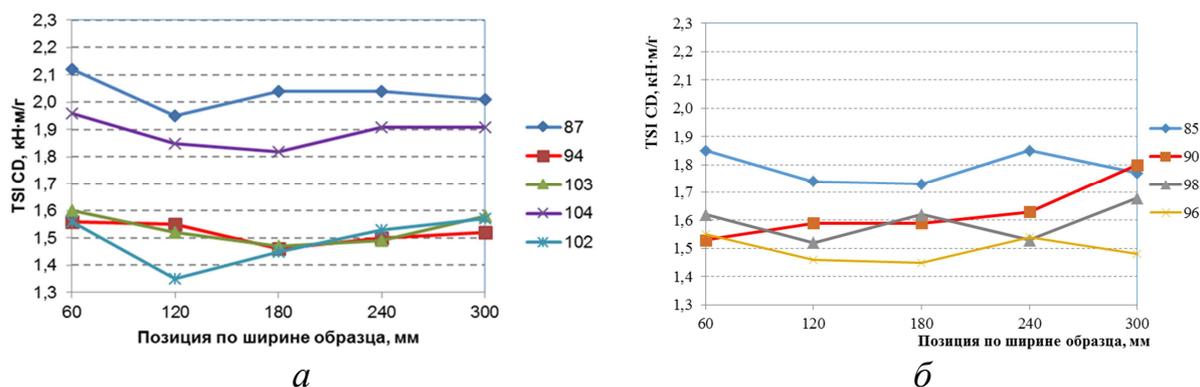


Рис. 3. Влияние доли МТВ-0,25 на изменение профиля  $TSI_{CD}$  по ширине образцов разной массой 1 м<sup>2</sup>: а – доля 14,3 %; б – 0 %

Параметр  $TSI_{CD}$  характеризует упругость структуры бумаги и картона в поперечном направлении. Обычно различие между минимальным и максимальным значениями этой характеристики составляет 10-20 % [3]. В данном случае исследование показало так же положительное влияние равномерности структуры за счет увеличения доли МТВ-0,25 на показатель  $TSI_{CD}$ , т.к. его отклонения минимальны. При максимальном содержании МТВ-0,25 значения  $TSI_{CD}$  чуть выше, чем при отсутствии более короткого волокна в материале.

Последний оцениваемый профиль был  $TSI_{MD/CD}$  (рис. 4).

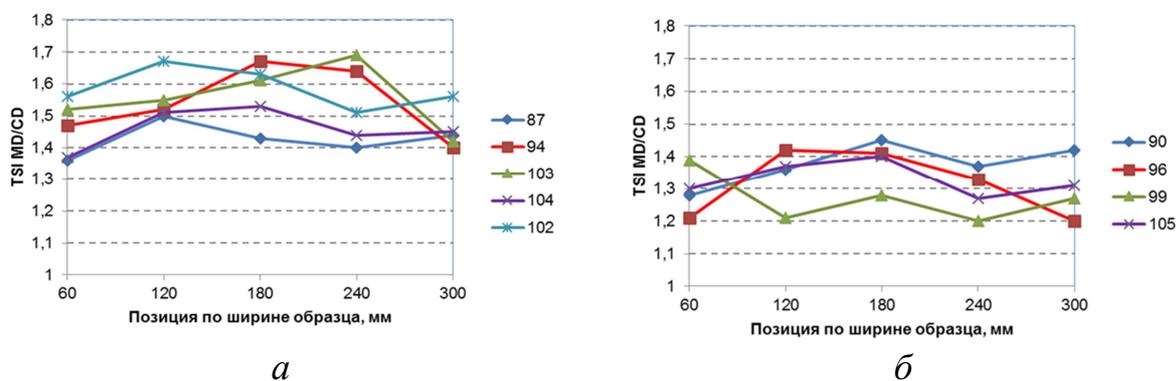
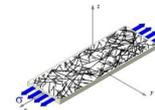


Рис. 4. Влияние доли МТВ-0,25 на изменение профиля  $TSI_{MD/CD}$  по ширине образцов разной массой 1 м<sup>2</sup>: а – доля 14,3 %; б – 0 %



Данный показатель анизотропии определяет соотношение двух профилей  $TSI_{MD}$  к  $TSI_{CD}$ . Отношение  $TSI_{MD/CD}$  используется при анализе настройки БДМ, решение проблем с сопротивлением расслаиванию, разносторонностью и скручиваемостью [3].

По данным графика, представленных на рис. 4, можно судить о том, что профиль  $TSI_{MD/CD}$  по ширине образца уменьшается с 1,5 до 1,3 при уменьшении средней длины волокна (снижении доли МТВ-0,25).

Сравнивая полученные данные с данными материалов из растительных волокон [3], анизотропия фильтровальных бумаг меньше, что объясняется особенностями технологии получения минеральноволокнистых материалов и подтверждается абсолютными значениями показателями  $TSI$  и угла  $TSO$ . А так же видно выраженное влияние средней длины волокна на равномерность структуры исследованных материалов, и, следовательно, на анизотропию свойств.

Корреляционный анализ показал линейную зависимость значений  $TSI$  от характеристик прочности материалов (рис. 5, 6).

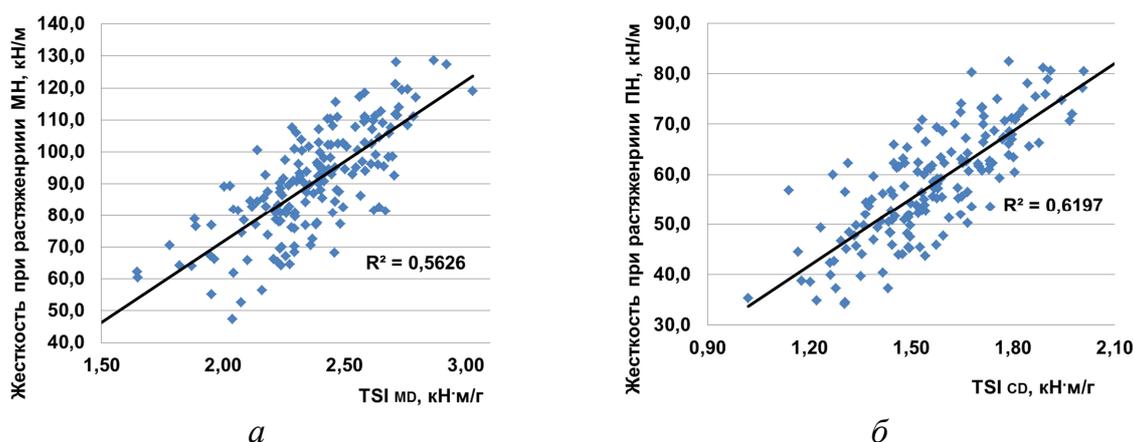


Рис. 5. Зависимости значимых коэффициентов корреляции жесткости при растяжении от показателя  $TSI$ : *а* –  $St$  в МН от  $TSI_{MD}$ ; *б* –  $St$  в ПН от  $TSI_{CD}$

Выявлена зависимость значений жесткости при растяжении от значений показателей  $TSI$  в МН и ПН (рис. 5). Необходимо отметить высокий уровень значимости коэффициентов корреляции, что говорит о достоверности линейности рассматриваемых зависимостей.

Другая выявленная зависимость это влияние показателя  $TSI$  на модуль упругости в МН и ПН (рис. 6).

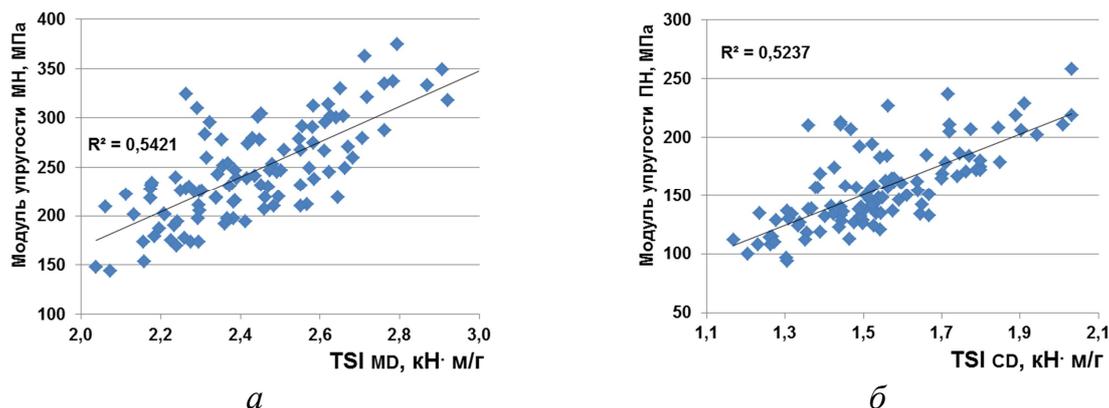
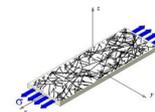
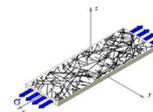


Рис. 6. Зависимости значимых коэффициентов корреляции модуля упругости от показателя TSI: *a* –  $E_t$  в МН от  $TSI_{MD}$ ; *б* –  $E_t$  в ПН от  $TSI_{CD}$

Данное явление кажется закономерным, т.к. в первую очередь модуль упругости коррелирует с жесткостью при растяжении. Однако существование зависимостей такого уровня значимости предполагает возможность прогнозирования прочностных показателей упругости и жесткости минерально-волокнистых материалов показателями TSI, как результаты разрушающего метода результатами неразрушающего.

#### Список литературы

1. Дубовый В.К. Стекланные волокна. Свойства и применение / СПб.: Изд-во «Нестор». 2003. 130 с.
2. Дю А.В., Сысоева Н.В. Оптимизация компонентного состава капиллярно-пористого композита для специальной техники // Матер. докл. II Всерос.(XVII) молодежн. научн. конфер. «Молодежь и наука на Севере». Сыктывкар. 2013. С. 18.
3. Белоглазов В.И., Гурьев А.В., Комаров В.И. Анизотропия деформативности и прочности тарного картона и методы ее оценки. Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та. 2005. 252 с.
4. Сысоева Н.В., Коваленко В.В. Влияние критической длины стекланных волокон на качество бумагоподобных материалов фильтровального назначения // Лесн. журн. 2013. №6. С. 132–136. (Изв. высш. учеб. заведений).



## **ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ВИДОВ БУМАГИ ИЗ ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ**

**Н.В. Жолнерович, И.В. Николайчик, Н.В. Черная**

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь»*

*Статья посвящена изучению особенностей применения модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров в композиции бумажной массы из вторичного волокна. Показана практическая целесообразность их применения в сочетании с процессными и функциональными химикатами для повышения физико-механических свойств бумаги.*

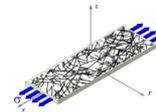
## **IMPROVING THE APPLICATION OF UREA FORMALDEHYDE OLIGOMERS IN THE PRODUCTION OF TECHNICAL PAPER FROM RECYCLED CELLULOSE MATERIALS**

**N.V. Zholnerovich, I.V. Nikolaichik, N.V. Chernaya**

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

*Article is devoted to studying the characteristics of the application of urea-modified oligomers in the composition of the pulp from recycled fibers. It is shown practicality to use their in combination with process and functional chemicals to improve the physical and mechanical paper properties.*

Низкие физико-механические показатели технических видов бумаги являются следствием использования вторичного волокна (макулатуры) в их композиционном составе. Поэтому в настоящее время применение вспомогательных химических веществ для придания прочности стало необходимой составляющей технологического процесса производства бумаги из вторичного волокна. Широкое применение для этого находят различные классы соединений. Известны и широко применяются для этих целей вещества на основе карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО). Основными преимуществами их по сравнению с другими синтетическими веществами являются высокая скорость отверждения, низкая вязкость при высокой концентрации, стабильность при хранении, бесцветность, невысокая стоимость и богатая сырьевая база. Однако КФО характеризуются недостаточной растворимостью в воде, некоторой токсичностью и недостаточно высокой адгезионной прочностью. Устранить указанные недостатки



возможно путем их модификации. При выборе модифицирующей добавки необходимо учитывать: химическую природу, позволяющую участвовать в реакциях химического взаимодействия с олигомерами, водорастворимость, нетоксичность и доступность сырьевой базы. Лактам  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты ( $\epsilon$ -капролактамам) удовлетворяет вышеуказанным требованиям, а именно: хорошо растворяется в воде, имеет реакционноспособные группы, является неканцерогенным и нетоксичным веществом.

Эффективность применения новых химикатов функционального назначения обусловлена необходимостью рационального дозирования вспомогательных химических веществ и получения продукции со стабильными свойствами, а также общей экономией сырья и энергии, ужесточением экологического законодательства. Это требует от производителей бумаги новых современных научно обоснованных подходов при оценке параметров технологического процесса. Неотъемлемой частью современного производства бумаги стал постоянный мониторинг и оперативное управление электрокинетическими параметрами бумажной массы. Возникающий при контакте растительных волокон с водой электрокинетический потенциал, или,  $\zeta$ -потенциал, а также количество интерферирующих веществ в волокнистом полуфабрикате – показатель катионной потребности, и характер изменения этих параметров при подготовке бумажной массы определяет эффективность взаимодействия растительных волокон между собой и с химическими вспомогательными веществами. Это существенным образом влияет на эффективность работы мокрой части БДМ и направленность процессов обезвоживания и удержания.

В этой связи повышение эффективности применения новых модифицированных КФО требует оценки их влияния на изменение электрокинетического потенциала вторичных волокон и ионной потребности водно-волокнуистой суспензии.

В работе были исследованы КФО, модифицированные  $\epsilon$ -капролактамом. Полученные продукты, свойства которых представлены в табл. 1, отличались массовым соотношением  $\epsilon$ -капролактама к карбамиду.

Для оценки влияния модифицированных КФО на свойства бумажных масс были получены образцы водно-волокнуистой суспензии из макулатуры МС-5Б, содержащие в композиции проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов (АКД) (Hydrores 225YP) в количестве 0,16 % от а.с.в. в сочетании с катионным крахмалом (Hi-Cat C 323A) 0,8 % от а.с.в.

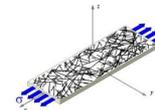


Таблица 1. Свойства исследуемых образцов КФО

Наименование показателя	Исследуемые образцы модифицированных КФО					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Мольное соотношение карбамид : формальдегид	1 : 2					
Массовое соотношение карбамид : ε-капролактам	1 : 0,5	1 : 0,33	1 : 0,25	1 : 0,20	1 : 0,16	1 : 0
Коэффициент рефракции	1,4455	1,4430	1,4380	1,4475	1,4500	1,4530
pH	8,1	7,8	8,0	8,0	7,5	7,8
Вязкость, с	21	20	20	25	34	34
Содержание свободного формальдегида, %	0,43	0,54	0,67	0,78	0,85	1,3

Дозирование 1 %-ного рабочего раствора исследуемого олигомера осуществлялось после последовательного дозирования катионного крахмала и проклеивающего компонента. Содержание исследуемого олигомера в композиции водно-волокнистой суспензии варьировали от 0 до 2 % от массы а.с.в.

Введение в композицию КФО модифицированной добавки, имеющей в своем составе карбонильные и карбоксильные функциональные группы должно отразиться на заряде макромолекул полученных образцов смол. Для изучения этого обстоятельства с использованием стандартного титранта poly-DADMAC с известной концентрацией 0,001 н определена катионная потребность растворов модифицированных КФО с концентрацией 0,1 %. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Установлено, что исследуемые смолы носят слабоанионный характер (рис. 1). Показано, что уменьшение катионной потребности олигомеров от 23,6 до 8,0 мл/л происходит при возрастании содержания ε-капролактама в их композиции. Это свидетельствует об уменьшении анионного характера олигомеров и, следовательно, об уменьшении их электроотрицательности, что отражается на электрокинетическом потенциале волокон дисперсной системы (рис. 2).

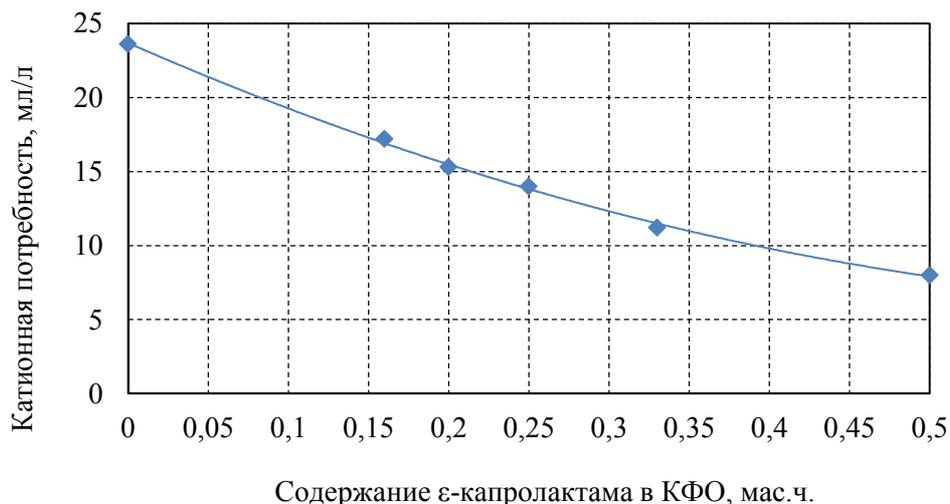
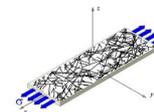


Рис. 1. Влияние содержания  $\epsilon$ -капролактама в композиции олигомеров на их катионную потребность

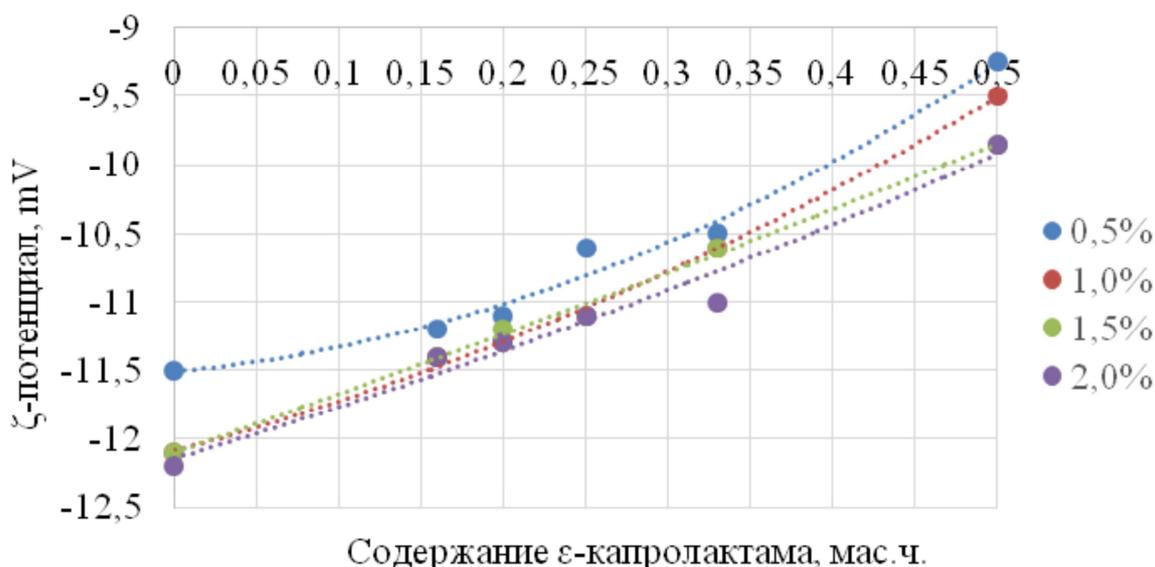
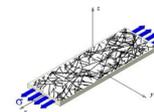


Рис. 2. Зависимость влияния содержания  $\epsilon$ -капролактама в композиции олигомеров на изменение  $\zeta$ -потенциал водно-волокнистой суспензии

Как видно из рис. 2, увеличение содержания  $\epsilon$ -капролактама в композиции КФО приводит к уменьшению отрицательного значения  $\zeta$ -потенциала водно-волокнистой суспензии во всем исследуемом диапазоне расходов олигомеров. Это свидетельствует об уменьшении электроотрицательности дисперсной системы в присутствии модифицированных КФО. Аналогичная картина наблюдается при совместном использовании исследуемых КФО в сочетании с химикатами для проклейки бумаги (рис. 3).



Как видно из рис. 3, к изоэлектрическому состоянию (от  $-10$  до  $+10$  мВ) система приближается при содержании КФО №1 в количестве  $0,5\%$  от а.с.в. ( $\zeta$ -потенциал достигает значения  $-9,25$  мВ), при этом катионная потребность бумажной массы уменьшается и составляет  $51,9$  мл/л. Аналогичное влияние наблюдается при использовании в композиции КФО №2 с содержанием  $0,5\%$  от а.с.в.,  $\zeta$ -потенциал составляет  $-9,5$  мВ, катионная потребность –  $58,5$  мл/л. Вероятно, наблюдающееся снижение электроотрицательности макромолекул олигомера при увеличении массового соотношения карбамида к  $\epsilon$ -капролактаму создает предпосылки для повышения эффективности взаимодействия модифицированных КФО с компонентами водно-волокнистой суспензии.

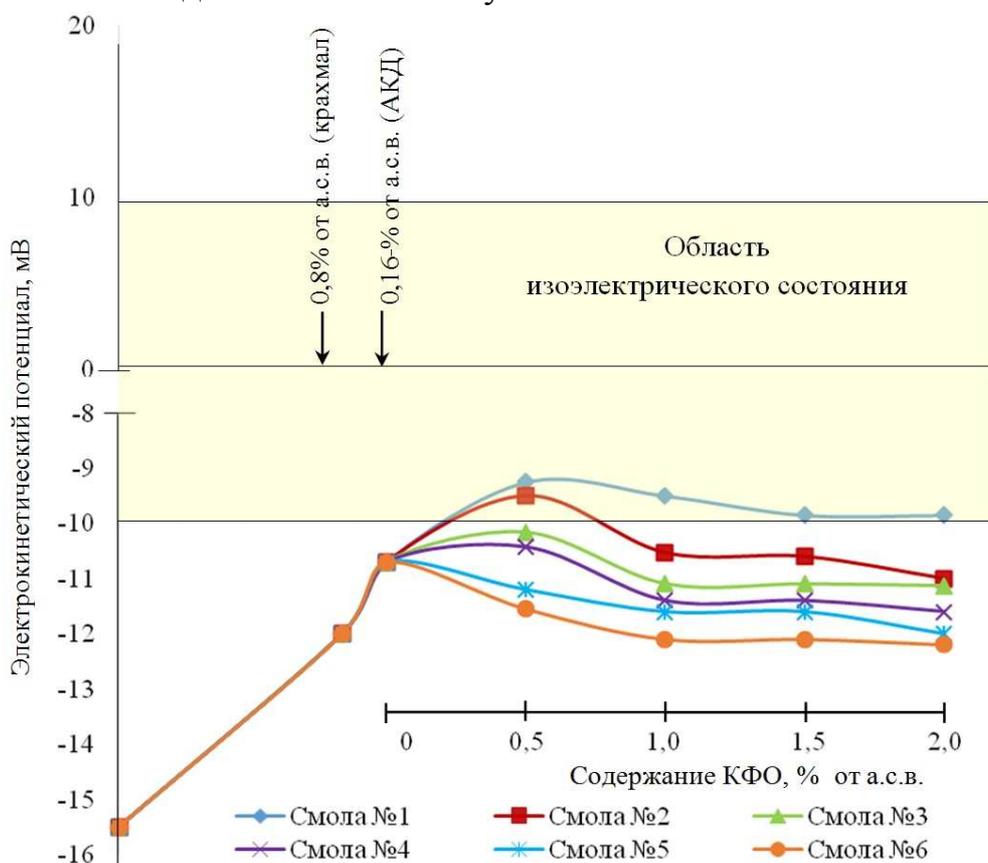
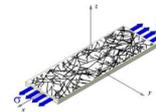


Рис. 3. Зависимость влияния расхода смол на  $\zeta$ -потенциал водно-волокнистой суспензии

Сопоставительный анализ полученных результатов показал, что добавление модифицированных КФО вызывает уменьшение электроотрицательного значения  $\zeta$ -потенциала вторичных волокон, хотя применение вспомогательных химических веществ анионного типа в композиции с отрицательно заряженными волокнами в целом должно приводить к повы-

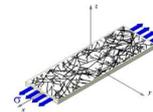


шению электроотрицательности системы. Взаимодействие модифицированных КФО с целлюлозными волокнами можно отнести к совместному действию адсорбционных и электростатических сил [1]. Вероятно, природа заряда модифицированных КФО (карбонильные и карбоксильные группы) слабее природы заряда целлюлозных волокон. Отрицательно заряженные макромолекулы модифицированных КФО блокируют гидроксильные группы целлюлозы, вносящие в целом больший вклад в величину  $\zeta$ -потенциала, что обуславливает стремление водно-волокнистой суспензии к изоэлектрическому состоянию.

Таким образом, показано, что  $\epsilon$ -капролактам, выступающий в роли модификатора карбамидоформальдегидных олигомеров, уменьшает анионный характер олигомеров, при этом катионная потребность и отрицательное значение электрокинетического потенциала водно-волокнистой суспензии уменьшаются, что свидетельствует о стремлении системы к изоэлектрической точке. При таком состоянии системы наблюдается ускорение обезвоживания бумажного полотна [2], улучшается удержание компонентов на сеточном столе бумагоделательной машины и обеспечивается эффективное использование химических вспомогательных веществ в производственном цикле. Это способствует повышению и стабилизации качественных показателей бумаги и технологичности производственного процесса.

#### Список литературы

1. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. Киев: Наук. думка, 1986. 204 с.
2. Жолнерович Н.В. Николайчик И.В., Черная Н.В. Влияние состава карбамидоформальдегидных олигомеров на свойства технических видов бумаги // Труды БГТУ. №4 (160), Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2014. С. 137–139.



## РАСЧЕТ НАПРЯЖЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ИЗГИБЕ В СТРУКТУРЕ ГОФРОКАРТОНА

**Е.Ю. Ларина, Я.В. Казаков**

*Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск, Россия*

*Приведен алгоритм расчета напряжения в структуре трехслойного гофрированного картона при изгибе образца. Определены величины напряжений, которые возникают в наружных слоях лайнеров при испытании гофрокартона на изгиб.*

## CALCULATIONS OF BENDING STRESS AND DEFORMATION IN STRUCTURE OF CORRUGATED BOARD

**E.Yu. Larina, Y.V. Kazakov**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

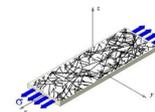
*An algorithm for calculating the stresses in the structure of the singlewall corrugated cardboard flexural sample is described. The values of the stresses which arise in the outer layers of corrugated cardboard liners at bending test.*

Гофрированный картон относится к анизотропным конструкциям и обладает неодинаковыми свойствами в различных направлениях. При приложении сил в направлении, перпендикулярном гофрам, гофрокартон работает как амортизирующий материал за счет малой жесткости в этом направлении волнистого слоя. При приложении сил вдоль направления гофров гофрокартон проявляет высокую плоскостную и торцевую жесткость благодаря большой жесткости в этом направлении волнистого слоя. Плоские слои гофрированного картона фиксируют положение волнистых слоев, поэтому воспринимают сжимающие, растягивающие и продавливающие нагрузки [1].

Напряжения, которые испытывает гофрированный картон в процессе переработки и эксплуатации, существенно меньше предельных напряжений.

Проведенные ранее исследования на образцах картона-лайнера и флютинга показали сложность явлений, происходящих при изгибе волокнистых целлюлозно-бумажных материалов [2,3] и важную роль масштабного фактора.

Для измерения жёсткости гофрокартона при изгибе в настоящее время рекомендуется применять 4-х точечный метод, реализованный в современных приборах. При проведении измерений по 4-х точечному методу с использованием специальных передвижных пневматических зажимных



устройств исключается влияние коробления, кручения и волнистости листа гофрокартона, что позволяет провести точное измерение чистой жёсткости при изгибе [4].

Цель данной работы – провести анализ развития напряжений и деформации трехслойного гофрированного картона при изгибе.

В Инновационно-технологическом центре САФУ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» для определения сопротивления образцов гофрокартона изгибу установлен и функционирует четырехточечный прибор «Lorentzen&Wettre 4-point Bending Stiffness Tester SE 108», рис.1. Данный прибор оценивает сопротивление образцов гофрокартона, обеспечивая постоянный изгибающий момент в области упругой деформации рис. 2 [5].



Рис. 1. Внешний вид прибора L&W 4-point Bending Stiffness Tester SE108 для определения жесткости при изгибе по 4-х точечному методу

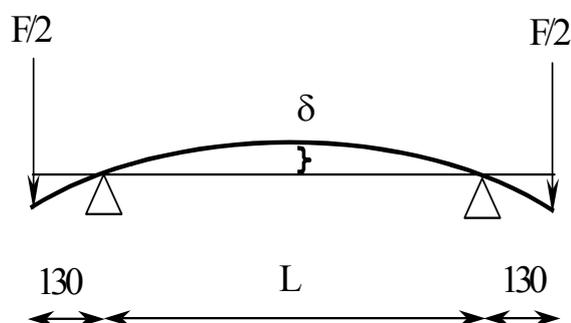


Рис. 2. Принцип приложения нагрузки при 4-х точечном методе испытания на изгиб

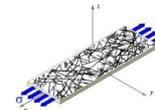
Алгоритм расчета напряжений в структуре гофрокартона состоит в следующем. Схематически образец гофрированного картона можно представить в виде прямоугольника, рис. 3.

У многослойных видов бумаги и картона наблюдается изменение упругих свойств в  $Z$  – направлении.

Определим реальные напряжения, возникающих в крайних слоях при испытании образцов на изгиб. Принимая, что гипотеза плоских сечений справедлива и при изгибе целлюлозно-бумажных материалов, для расчета напряжений используем уравнение Навье [6]:

$$\sigma = \frac{M_{из}}{I_{yоб}} \cdot Z_0; \quad \text{при } Z_{max} = \frac{h}{2},$$

Следовательно, напряжение равно



$$\sigma = \frac{M_{и}}{I_{уоб} \cdot \frac{h}{2}} = \frac{M_{и}}{W_y}$$

где  $M_{и}$  – изгибающий момент, Н·м;  $W_y$  – момент сопротивления поперечного сечения образца, м<sup>3</sup>;  $h$  – высота образца гофрокартона, м;  $I_{уоб}$  – общий момент инерции, м<sup>4</sup>.

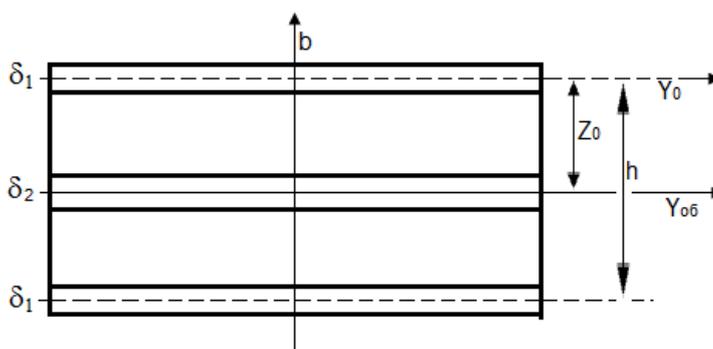


Рис. 3. Схема расположения слоев в трехслойном гофрокартоне в MD-направлении:  $b$  – ширина образца гофрокартона, м;  $\delta_1$  – толщина лайнера, м;  $\delta_2$  – толщина гофрированного слоя (флутинга), м;  $Z_0$  – расстояние от нейтральной плоскости до поверхности гофрированного слоя, м;  $h$  – высота образца гофрокартона, м

Момент сопротивления сечения образца равен:

$$W_y = \frac{I_{уоб}}{h/2}$$

В машинном (MD) направлении общий момент инерции выражается как:

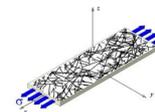
$$I_{уоб} = 2I_{у_{крайн}} + I_{у_{центр}}$$

$$I_{у_{крайн}} = I_{у_{крайн0}} + A \cdot Z_0^2$$

где  $I_{у_{кр.0}}$  – момент инерции, относительно собственной оси, т.е. слоя;  $A \cdot Z_0^2$  – площадь поперечного сечения крайнего слоя бумаги, м<sup>2</sup>.

Момент инерции прямоугольника с шириной  $b$  и высотой  $h$  относительно центральной оси  $I_{у_{центр}}$ , параллельной основанию рассчитывается по уравнению:

$$I_{у_{центр}} = \frac{b \cdot \delta_2^3}{12}$$



В поперечном (CD) направлении общий момент инерции выражается через момент инерции полукруга, рис.4.

$$I_{\text{yоб}} = \frac{\pi R^4}{2}$$

За радиус полукруга принимаем высоту гофра  $h$ .

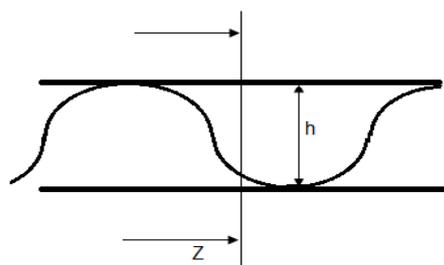


Рис. 4. Расположение гофрированного слоя в CD-направлении

Для эксперимента использовались образцы гофрокартона марок Т22–Т25 из первичного волокна на основе целлюлозы высокого выхода (ЦВВ) и полуцеллюлозы (ПЦ), с профилем гофры С, соответствующего ГОСТ Р 52901-2007с высотой гофра 3,5 мм и шагом гофра 6,5 мм [7].

Расчет напряжений и деформаций, возникающих в структуре гофрокартона при испытании на изгиб, проведен на образцах с различной испытуемой длиной, от 100 до 200 мм. В каждом испытании масса груза варьировалась от 70 до 220 г. Деформация изгиба измерялась датчиком прибора. Расчет напряжений выполнен по приведенной методике.

Полученные зависимости напряжение-деформация « $\sigma$ – $\varepsilon$ » полученные при испытании образцов на изгиб для гофрокартона марок Т-22 и Т-25 представлены на рис.5.

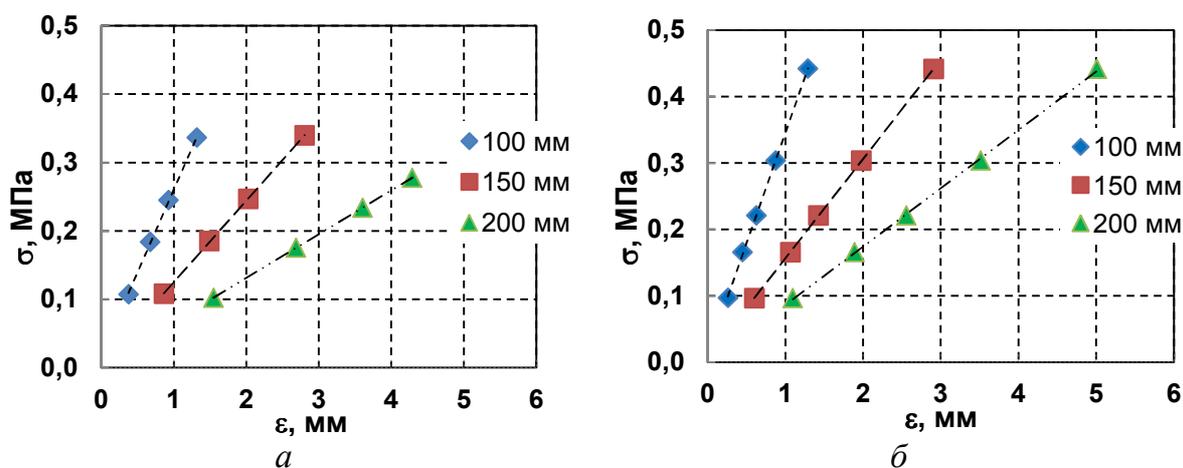
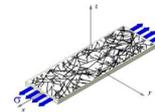


Рис. 5. Зависимость « $\sigma$ – $\varepsilon$ » при испытании гофрокартона с различной длиной на изгиб:  $a$  – марки Т-22;  $b$  – марки Т-25



Из данных рис.5 следует, что с увеличением напряжения, деформация остается в упругой области до момента, пока образец способен выдерживать напряжение без разрушения. При увеличении нагрузки на образец, превышающей предел прочности, происходит слом гофрокартона.

Образцы с меньшей массой  $1 \text{ м}^2$ , (нижней марки Т-22) имеют большие значения деформации и напряжения, при одинаковой величине изгибающего груза по сравнению с образцами повышенной марки гофрокартона Т-25. Образцы с низкой массой  $1 \text{ м}^2$  характеризуются меньшей жесткостью в упругой области.

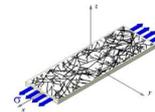
Увеличение длины образца приводит к меньшему углу наклона кривой « $\sigma$ – $\varepsilon$ », и, следовательно, уменьшению жесткости гофрокартона.

Таким образом, в результате расчета напряжения в структуре гофрокартона при изгибе установлено, что при линейной зависимости между деформацией и напряжением, слом образца происходит при величинах изгибающих напряжений, примерно на порядок меньших, чем разрушающее напряжение при растяжении.

*Работа выполнена в Инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России».*

#### Список литературы

1. Смолин А.С., Комаров В.И., Дубовый В.К., Белоглазов В.И. Технология гофрокартона: Учеб. пособие. СПбГТУРП. СПб.: 2014. Ч.1. 146 с.
2. Комаров В.И., Ларина Е.Ю. Расчет жесткости при изгибе волокнистых целлюлозно-бумажных материалов с учетом пластической деформации в сжатой зоне в плоскости листа // Лесн. журн. 2009. №4. с. 106–110. (Изв. высш. учеб. заведений)
3. Ларина Е.Ю., Комаров В.И. Влияние пластических деформаций по толщине и в плоскости листа, возникающих при испытании на изгиб, на величину измеряемой характеристики // Лесн. журн. 2010. №4. с. 89–95. (Изв. высш. учеб. заведений)
4. Markstrom, H. Testing Methods and Instruments for Corrugated Board. – Elanders Tofters AB, 1999. 103 p.
5. Прибор L&W 4-point Bending Stiffness Tester SE 018 для определения сопротивления образцов изгибу. Руководство по эксплуатации. Lorentzen & Wettre. 1999. 27 с.
6. Маркеев А.П. Теоретическая механика: Учеб. пособие для мех.-мат. спец. ун-тов. М.: Наука, 1990. 414 с.
7. ГОСТ Р 52901–2007. Картон гофрированный. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2008. 12 с.



## ОЦЕНКА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ДЕСТРУКЦИИ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЧНОСТИ

**И.А. Хадыко, Е.В. Новожилов, Я.В. Казаков**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия*

*Установлено, что ферментативный гидролиз крахмала пленки Mater-Bi и полилактида пленки Ecovio соответствующими ферментными препаратами существенно уменьшает прочность материала. Показано влияние на степень биоразлагаемости пленок таких факторов как время и температура.*

## ASSESSMENT OF THE INITIAL STAGE OF ENZYMATIC DEGRADATION OF BIODEGRADABLE PACKAGING MATERIALS BASED ON THE STRENGTH CHARACTERISTICS

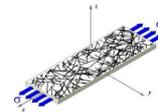
**I. Khadyko, E. Novozhilov, Y. Kazakov**

*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*

*It is established that the enzymatic hydrolysis of starch of Mater-Bi film and of polylactide of Ecovio film by corresponding enzymes significantly reduces the strength of the film. It is experimentally shown the influence of factors such as temperature and time on the degree of biodegradability of the films.*

В настоящее время особое внимание уделяется созданию биоразлагаемых материалов. Одно из направлений получения биоразлагаемых материалов является получение композиций с использованием биodeградируемых полимеров, получаемых из сырья растительного происхождения. Существенную долю на рынке биоразлагаемых материалов занимают композиции на основе крахмала и полилактида.

Определение пригодности материалов к биоразложению в естественных условиях является достаточно продолжительным процессом. В этой связи актуальна разработка экспресс-методов определения биоразлагаемости материалов. Перспективным биотехнологическим направлением в этой области являются ферментные технологии, поскольку в природных условиях именно ферменты играют решающую роль при разложении материалов. Особенностью эффективной работы ферментных систем является относительно высокие температуры, требуемые для оптимального действия ферментов (40-70 °С). В реальных климатических условиях, осо-



бенно в северных регионах, эффективность ферментативного гидролиза, а, следовательно, и биоразложения может существенно зависеть от температуры.

Цель работы – определение возможности применения прочностных характеристик для оценки степени ферментативной деструкции биоразлагаемых упаковочных материалов.

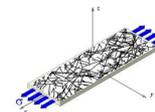
В качестве испытуемых материалов были выбраны 2 типа упаковочных материалов, различающихся полимером, лежащим в основе материала: крахмалсодержащая пленка с коммерческим названием Mater-Bi производства итальянской фирмы Novamont и полилактидсодержащий пакет производства фирмы «Гаммафлекс» произведенного из материала Ecovio – биоразлагаемый пластик компании BASF (Германия) на основе полилактида.

На первом этапе обрабатывали образцы пленки Mater-Bi. Содержание крахмала в совокупности с другими природными компонентами в данном материале составляет около 60 % [5], содержание крахмала – 16% [3].

В данной работе использовали амилолитические ферменты компании Novozymes (Дания). Применяли альфа-амилазу BAN 480L (активность 480 KNU/g), глюкоамилазу Saczyme (активность 750 AGU/g) и препарат Duozyme, в состав которого входят два фермента: альфа-амилаза и глюкоамилаза.

Изучали, как влияет длительность ферментативной обработки на показатели прочности материала. Ферментативный гидролиз образцов в лаборатории проводили в термостатируемых при 42 °С ячейках, помещенных на качалку. В ячейку вносили навески субстрата в виде полосок размером 100×15 мм, 20 мл ацетатного буфера с pH 5,0, растворы амилаз (концентрация 2,5 г/л) и 20 мкл азиды натрия для ингибирования роста микрофлоры. Параллельно ставили контрольный опыт в тех же условиях, но без внесения ферментов.

Обработку проводили 2,5; 24; 48 и 72 часа. После ферментативной обработки образцы пленки сушили до воздушно-сухого состояния. Проводили оценку механической прочности образцов [1], для этого их испытывали на разрывной машине «Тестсистема 101». Условия испытаний на растяжение: длина образца – 25 мм; ширина образца – 15 мм; скорость растяжения – 50 мм/мин. Получили диаграммы растяжения, показывающие зависимость растягивающей силы от удлинения образца. На прочностные характеристики влияет направление образцов пленки (продольное или по-



перечное), что свидетельствует о ее анизотропии. На рис. 1 представлены характерные диаграммы растяжения для более прочного продольного направления.

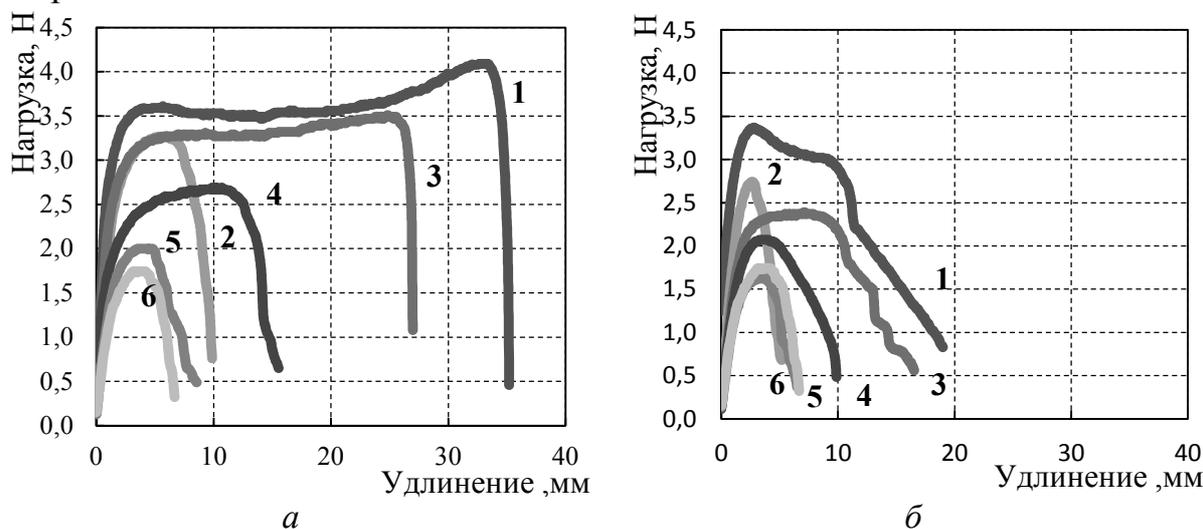


Рис. 1. Диаграммы растяжения материала Mater-Vi в продольном (а) и поперечном (б) направлении: 1 – необработанный; 2 – 24 ч. (контрольный); 3 – ферментативная обработка 2,5 ч.; 4 – 24 ч.; 5 – 48 ч.; 6 – 72 ч.

Как видно из полученных зависимостей, характер деформаций меняется при увеличении продолжительности обработки образцов. Жесткость образцов постепенно уменьшается, также снижается способность к растяжению образца.

Достаточно 2,5 часов ферментативной обработки, чтобы произошло уменьшение прочности и увеличение хрупкости пленок (рис. 2).

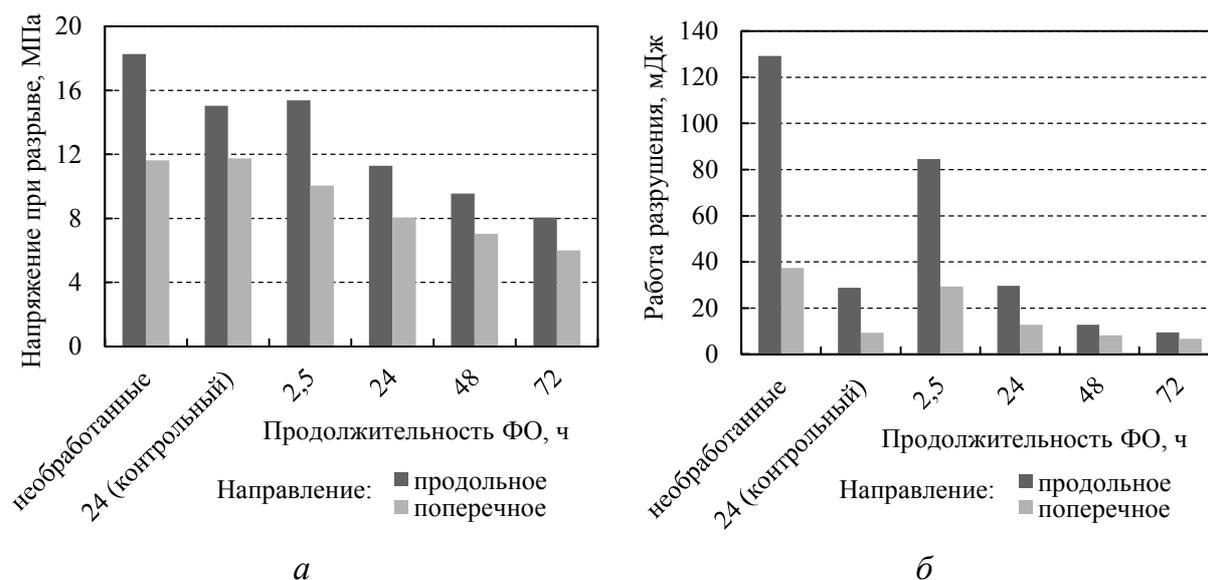
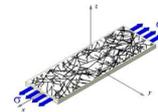


Рис. 1. Влияние ферментативной обработки на показатели прочности материала Mater-Vi: а – напряжение при разрыве; б – работа разрушения



Очевидно, что деструкция крахмала вызывает разрушение структуры пленки, после 72 часов ферментативной обработки прочность пленки уменьшается в 2 раза. Следовательно, крахмал играет существенную роль не только в придании материалу свойства биоразлагаемости, но и в обеспечении прочности, и особенно растяжимости данной полимерной пленки.

Работа разрушения является интегральной характеристикой прочности материала, поскольку учитывает и его прочность и растяжимость. Как видно из рис. 2, работа разрушения зависит главным образом от продолжительности ферментативной обработки, при обработках более 24 часов резко снижается растяжимость материала за счет исчезновения участка дополнительной вытяжки, что приводит к снижению работы разрушения. Это связано с тем, что на увеличение хрупкости пленки Mater-Bi, наряду с извлечением из нее крахмала, сильно влияет выдерживание пленки в жидкой среде при повышенной температуре, хрупкость увеличивается как при обработке ферментами, так и в контрольном опыте.

На втором этапе обрабатывали образцы полилактидсодержащего пакета производства фирмы «Гаммафлекс». Исходным сырьем для производства этого материала служит кукурузный крахмал [4]. Кроме полиэфира (содержание которого в зависимости от марки может быть от 5 до 95 %) в состав материала входят добавки (стабилизаторы, антистатики, ПАВ, размягчители и другие), неорганические и органические наполнители.

На основании предварительных опытов и с учетом известных публикаций [6] для деструкции полилактида был выбран ферментный препарат липолитического действия Resinase<sup>®</sup> A2X (компания Novozymes, Дания) [2].

Температура – один из главных факторов определяющих скорость биологического разложения материалов. Обрабатывали образцы пленки размером 15×100 мм при температуре 4 °С и 23 °С, моделирующей различные климатические условия, а также при температуре 42 °С, как оптимальной для действия фермента. Ферментативную обработку проводили в ацетатном буфере (0,1 М, рН 5,0). Концентрация фермента – 30 г/л, продолжительность обработки – 24 часа. В контрольном опыте фермент не добавляли.

Степень деградации материала была оценена по снижению механической прочности при испытании на растяжение (рис. 3).

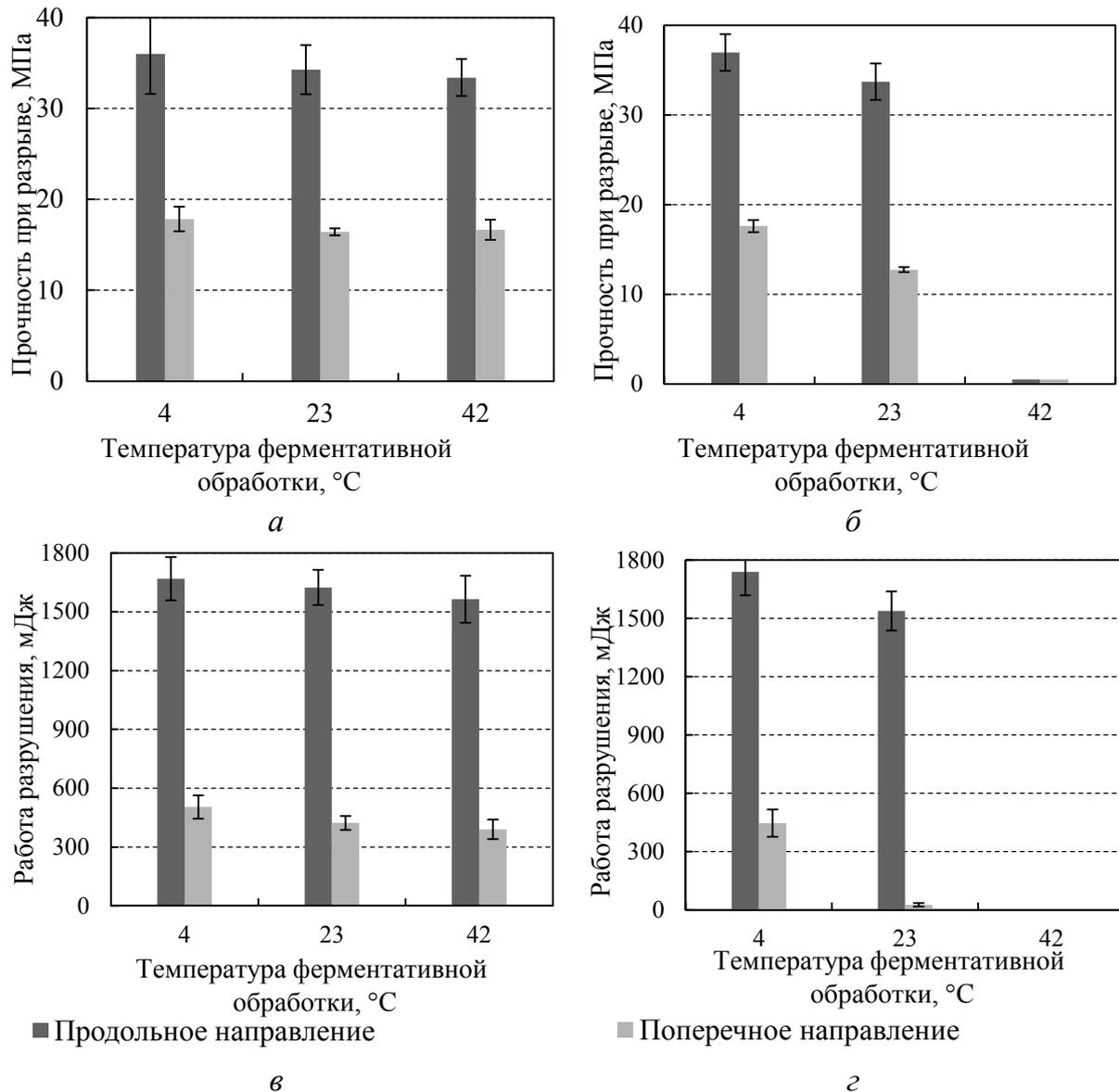
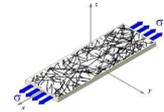
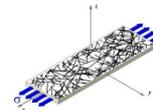


Рис. 3. Влияние температуры обработки на показатели прочности полилактидсодержащего материала: *а, в* – контрольный образец; *б, г* – ферментативно обработанный образец

При низкой температуре обработки, равной 4 °C, значение напряжения при разрыве, как для контрольного, так и для обработанного образца, ниже, чем у исходного, на 5 % в продольном и на 9 % в поперечном направлениях соответственно. Следовательно, при данной температуре влияние ферментативной обработки незначительно. При температуре 23 °C для ферментативно обработанных образцов наблюдается снижение прочности в обоих направлениях (на 9 % в продольном и на 27 % в поперечном направлении), начинают появляться разрывы материала. После обработки при температуре 42 °C пленка становится хрупкой и распадается,



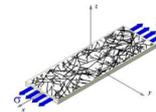
главным образом в поперечном направлении, на фрагменты размером порядка  $5 \times 15 - 20 \times 15$  мм, для этого образца определить прочность не удалось. Для контрольного образца, обработанного как при температуре  $23^\circ\text{C}$ , так и при  $42^\circ\text{C}$ , визуальных изменений, а также изменения прочности материала практически не наблюдается. Основной причиной изменения свойств пленки является разрушение полилактида на поверхности материала.

Таким образом, доступность крахмала и полилактида в пленках для действия ферментов дает возможность оценивать биоразлагаемость подобных композитных материалов. Ферментативную обработку в сочетании с контролем физико-химических и прочностных характеристик можно использовать в качестве экспрессного метода оценки биоразлагаемости упаковочных материалов на основе биodeградируемых полимеров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3620 базовой части государственного задания) с использованием оборудования инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера»*

#### Список литературы

1. ГОСТ 10354-82. Пленка полиэтиленовая. Технические условия. Введ. 1983-07-01. М.: Стандартиформ, 2007. 22 с.
2. Емельянова М.В., Чухчин Д.Г., Новожилов Е.В. Перспективы использования липазы в целлюлозно-бумажном производстве // Лесн. журн. 2007. № 1. С. 110–117.
3. Хадыко И.А., Казаков Я.В., Новожилов Е.В., Канарский А.В. Применение ферментов для оценки биodeградации материалов экспресс методом // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №13. С. 277–28.
4. Ecovio® [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/ECOVIO>
5. Vikman M., Itavaara M., Poutanen K. // Journal of Environmental Polymer Degradation. 1995. Vol. 3. P. 23–29.
6. Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // [Applied Microbiology and Biotechnology](#). 2006. Vol.72. P. 244-251.



## ПРОБЛЕМЫ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ЕСТ

**В.С. Гуцин**

ООО "ПКФ" ПерекрестокЪ"

Республика Башкортостан, г. Благовещенск

*В данной статье разобраны методики определения параметра ЕСТ гофрокартона, описаны преимущества каждой из методик, а так же дано теоретическое и практическое обоснование существенных недостатков методики ГОСТ 20683-97.*

## THE ISSUES OF MEASURING TECHNIQUES THE EDGE CRUSH TEST

**V.S. Guschin**

PCC "Perekrestok", Blagoveshchensk, Republic of Bashkortostan, Russia

*This article studies methods for determining parameters of corrugated cardboard ECT (Edge Crush Test), describes the benefits of each of the methods, as well as a theoretical and practical study of significant defects of method GOST 20683-97.*

В связи с повсеместной распространенностью и высокой значимостью показателя *ECT* в оценке эксплуатационных параметров гофрокартона, его корректное измерение является обязательным условием в ходе контроля качества гофропродукции.

На данный момент в мире существует ряд методик для измерения *ECT*, и, хотя общий их принцип схож, разница полученных значений не позволяет говорить о возможности взаимозаменяемости и синхронного анализа данных, полученных различными методами.

Идеальным критерием, характеризующим корректность измерения, это появление складки на плоском слое далеко от горизонтальных краев.

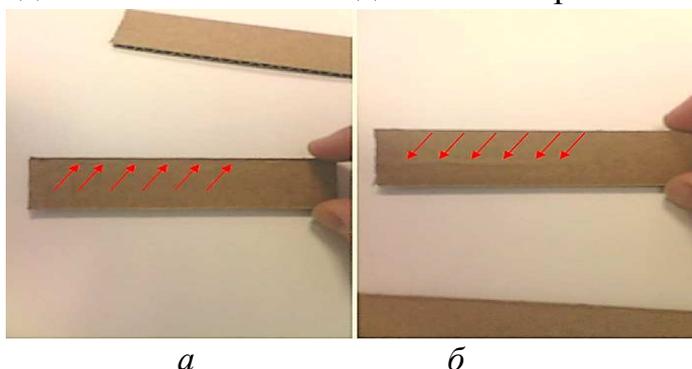
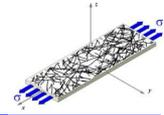


Рис. 1. Вид образца гофрированного картона после измерения показателя *ECT*:  
 а – краевое разрушение образца, б – корректное измерение



Основной проблемой при определении *ЕСТ* является краевое разрушение образца, так как в процессе эксплуатации гофротары никогда не произойдет краевого разрушения гофрокороба, в связи с тем, что соотношения приложенных нагрузок и типоразмеров короба не позволят пройти разрушению в области открытых граней гофрополотна [2].

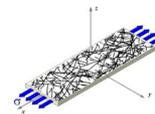
Так же, методы определения *ЕСТ*, при которых не происходит разрушения в краевых зонах, дают большее значение, что косвенно может служить подтверждением ошибочности стандартных методов определения *ЕСТ*. И, как следствие, данный фактор, который по своей сути будет показывать жесткость отдельных элементов гофрокартона, а не всей конструкции вместе взятой, является недопустимым в процессе определения жесткости гофрокартона.

С другой стороны, в некоторых исследованиях было установлено, что в результате приложения нагрузки к гофрокоробу происходит не одновременное разрушение гофрокартона, а распад на отдельные элементы в микро-зонах, и последующее разрушение отдельных элементов [3]. Но, к сожалению, если принять за норму краевое разрушение, то мы сталкиваемся с неверным толкованием соотношения жесткости на сжатие и жесткости при изгибе, так как разделенные на отдельные части элементы гофрокартона будут воспринимать нагрузку отлично от целостного полотна, и, ввиду малой толщины и значительной длины участка, возможно завышение значения сопротивления изгибу.

*ЕСТ*, как и любой метод, основанный на разрушении, критически зависит от правильности подготовки образца. Любое отклонение в геометрии образца или допущение изгиба при испытании (за счет неправильно выбранной высоты) могут привести к некорректным результатам.

Так же необходимо надлежащее состояние лабораторного оборудования. Особенно необходимо отметить устройство для вырезания образцов (дабы не допустить повреждения кромок образца) и параллельность плит испытательного пресса.

В связи с этим, главным критерием при выборе метода определения *ЕСТ* является наименьшая зависимость методики от выше перечисленных факторов. Отмечено, что при испытании гофрированного картона на сопротивление сжатию, имеет место характерный по конфигурации продольный изгиб плоского слоя (тарного картона) до достижения пиковой разрушающей нагрузки, при которой формируется складка с одновременным уменьшением нагрузки между плитами. В этих случаях критическая



(Эйлерова) сила (при продольном изгибе) плоского слоя на полосках между клеевыми линиями флюта имеет меньшее значение, чем сопротивление сжатию (compression strength), которая позволяет плоскому слою изгибаться до разрушения при сжатии [1].

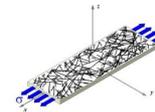
Таким образом, механизм разрушения здесь, как можно полагать, подобен тому же, что и при тестировании *BCT* (сопротивление ящика торцевому сжатию), состоящему из комбинации сжатия и разрушения при изгибе. При совместном рассмотрении сопротивления сжатию и изгибу обеспечивается прогнозирование моделей *ECT* и *BCT* с повышенной точностью.

Все методы, существующие на данный момент, можно разделить по четырем основным группам.

К первой группе стоит отнести наиболее распространенные методы, такие как ГОСТ 20683–97 и FEFCO №8. В данных методах используется образец высотой 25 мм, но, к сожалению, почти всегда сжатие происходит по граням образца, хотя в описании методов нигде не указано, что данное обстоятельство может привести к неверным результатам.

Ко второй группе относятся методы, в которых используются образцы аналогичных размеров методам первой группы для предотвращения изгиба образца, но так же применяется воск для закрепления краевых зон во избежание краевого разрушения. К таким методам относятся TAPPI–811 и TAPPI–823. К сожалению, данные методики являются достаточно сложными и трудно воспроизводимыми в промышленных условиях за счет использования расплавленного воска. Так же, точность полученных значений будет сильно зависеть от подготовки персонала и нести большой субъективный фактор. Данные методы подходят для испытания гофрокартона только в области до 15 кН, так как при больших нагрузках парафин уже не будет предохранять кромки от разрушения.

В третью группу попадают методы, где для фиксации образца используются специальные тиски. К данной категории относится метод TAPPI–839. Отличительной особенностью данного метода является не только применение тисков, но и использование образца значительно большей высотой (50 мм), что существенно отдаляет поврежденные грани от зоны испытания, и, как следствие, позволяет избежать краевой деформации. Тиски же в свою очередь позволяют фиксировать образец в плоскости воздействия силы и избежать нежелательного изгиба образца. К сожалению, данный метод несет погрешность, вызванную силой воздействия тисков на



образец. Особенно сильно это заметно при испытании гофрокартона, полученного из низкограммажных полуфабрикатов [1].

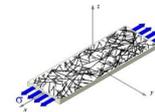
К четвертой группе относятся методы, в которых, для избежания повреждения кромок, используется образец с сужением в центре. Такими методами являются ТАРПИ–838 и JIS Z–0401. В основе JIS Z–0401 лежит сжатие образца, имеющего высоту 60 мм и двухстороннее коническое сужение к центру. К сожалению, результаты, полученные данным методом, имеют существенно более низкие значения. Объяснить данное обстоятельство пока не удалось, но есть предположения, что это вызвано сильным повреждением структуры образца в процессе приготовления.

Метод ТАРПИ–838 стоит рассмотреть более подробно. Данный метод широко известен как «метод закругленного сужения», в основе которого лежит сжатие образца высотой 50 мм с закругленным сужением в центре. Данная форма образца позволяет гарантированно избежать деформации в краевых зонах за счет концентрации давления в центре образца [2]. А так же, за счет специального устройства для изготовления образцов, данная методика может быть применима в производственных условиях.

На протяжении исследований жесткостных свойств гофрокартона многократно проводились исследования влияния выбранного метода на показатель жесткости. И на основании данных работ можно сделать вывод, что наиболее подходящими являются методы ТАРПИ–811 и ТАРПИ–838, так как в сравнении они дают не только максимальное значение на одних и тех же образцах, но и более высокую корреляцию с расчетными значениями. Однако, так как ТАРПИ–838 помимо всего, еще является и легким в исполнении и легко повторяемым, его можно назвать самым оптимальным методом для измерения истинного значения *ЕСТ* гофрокартона.

Далее рассмотрим результаты сравнения методик ГОСТ и ТАРПИ–811 измерения *ЕСТ* по трем основным критериям. Все образцы отбирались в производственных условиях. На двух основных профилях гофрокартона: "В" с высотой рифа 2,6 мм и толщиной картона 3 мм и "С" с высотой рифа 3,6 и толщиной картона 4 мм.

Первым критерием, необходимым для использования метода в производственных условиях, является возможность экспресс-анализа гофрокартона сразу после выработки на линии производства гофрированного картона. В подобной ситуации основным фактором, влияющим на значение *ЕСТ*, является состояние клеевого шва, а точнее его неполное ороже-



ние, так же необходимо время для стабилизации и перераспределения влаги внутри гофрокартона.

По данным литературных источников, время кондиционирования гофрокартона может варьироваться в зависимости от технологических режимов и видов сырья. Но на любом предприятии будет сохраняться зависимость между профилем гофрокартона и временем кондиционирования, так как отношение количества клея к массе бумаги будет увеличиваться с уменьшением шага гофра. Так гофрокартон профиля "С" возможно перерабатывать уже через час после производства, в то время как профиль "Е" необходимо кондиционировать минимум 5 часов.

На рис. 2 представлена динамика изменения *ЕСТ* образца гофрокартона профиля "В", все образцы были подготовлены в одно время и находились в помещении с температурой 23 °С и влажностью 50 %, испытания производились каждые полчаса. На графике изменения *ЕСТ* по методу ТАРПИ–811 виден скачок жесткости на участке 2-3 часа, это можно объяснить окончательным ороговением основной длины клеевого шва. Скачок по методике ГОСТ происходит несколько раньше в интервале от 30 до 90 минут, так как ороговение клея на краевых зонах образцов происходит быстрее. Из данного графика можно сделать вывод, что для наиболее быстрого измерения *ЕСТ* больше подходит методика ГОСТ, так как имеет меньшее время скачка жесткости.

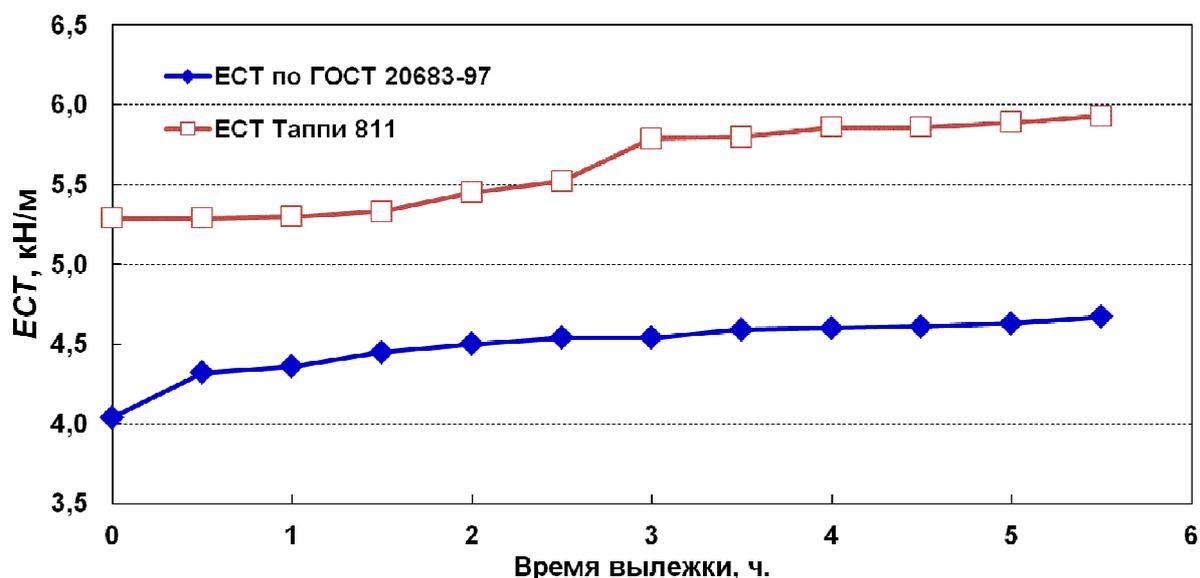
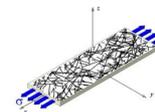


Рис. 2. Динамика изменения *ЕСТ* гофрированного картона профиля "В"

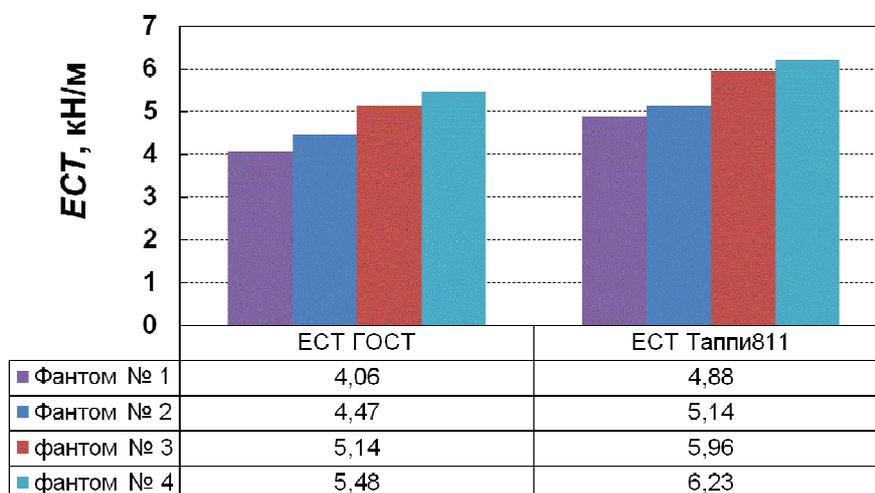
Вторым и основным параметром для выбора методики является возможность метода измерять истинное значение искомого параметра. Для



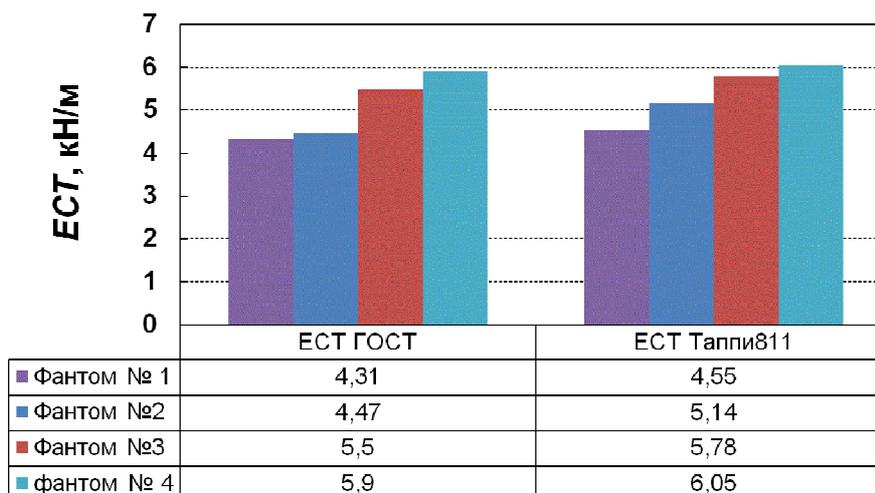
методик, основанных на разрушении образца, данный критерий определяется количественным значением искомого параметра – чем выше параметр при прочих равных условиях, тем точнее методика.

На рис. 3,а, представлены значения *ECT* гофрокартона профиля "С", измеренные по методике ГОСТ и ТАРПИ–811. В ряду фантомов от 1 к 4 происходит увеличение массы метра квадратного на 30-35 г/м<sup>2</sup>. При обоих методиках наблюдаем стабильный рост параметра *ECT* (что является закономерным), но разница значений по методикам составляет от 12 до 17 % , и зачастую относит картон к разным маркам по параметру *ECT*.

Так же, стоит отметить, что наблюдается увеличение разницы между значениями *ECT* по двум методикам, при использовании в композиции гофрокартона бумаги для гофрирования на плоские слои.

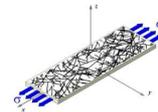


а



б

Рис. 3. Показатели *ECT* гофрированного картона:  
 а – профиль "С"; б – профиль "В"



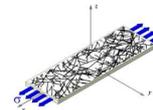
На рис. 3,б представлены данные *ЕСТ* гофрокартона профиля «В», изготовленного на сырье, идентичном образцам графика из рис. 3,а. Разбег значений *ЕСТ* по двум методикам существенно меньше и находится в диапазоне от 2,5 до 5,2 %. Данное обстоятельство объясняется количеством клеевых швов и соответственно силой краевой ламинации образцов гофрокартона, так как в гофрокартоне профиля «В» на 18 % больше клеевых соединений из-за меньшего шага гофра.

Так же стоит отметить, что по методике ГОСТ *ЕСТ* образцов картона одного состава на профиле «В» выше, чем на профиле «С». Данное обстоятельство так же является существенным минусом методики ГОСТ, так как гофрокартон профиля «С» по всем предпосылкам должен давать более высокое сопротивление сжатию за счет большего количества бумаги (большой коэффициент гофрирования), что в принципе подтверждается показателями *ВСТ* гофротары (при одинаковом составе гофроящик профиля «С» показывает более высокие значения *ВСТ*). При измерении методикой ТАРПИ–811, изменение показателя *ЕСТ* в зависимости от профиля подтверждает теоретические предпосылки.

Последним параметром для выбора методик измерения является его приспособленность к производственным испытаниям. Методика ГОСТ, несомненно, является более легкой, но стоит сказать, что использование методики ТАРПИ–811 не обязывает приобретать какое-либо специальное оборудование (сушильный шкаф является обязательным атрибутом любой лаборатории), но даже позволяет минимизировать погрешность инструмента подготовки образцов.

#### Список литературы

1. Hakan Markström. Testing Methods and Instruments for Corrugated Board / Lorentzen & Wettre. 1999. P. 104.
2. Roman E. Popil. Overview of recent studies at IPST on corrugated board edge compression strength: testing methods and effects of interflute buckling. 2012. <http://www.bioresources.com>.
3. Urbanik T.J., Catlin A.H., Friedman D.R., Lund R.C. Edgewise Crush Test Streamlined by Shorter Time After Waxing // Tappi Journal. 1994. 77 (1): 83.
4. ГОСТ 20683–97 Картон тарный. Метод определения сопротивления торцевому сжатию (метод непарафинированного торца).



## ПРОКЛЕЙКА, НАПОЛНЕНИЕ И УПРОЧНЕНИЕ БУМАГИ И КАРТОНА ПО РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ

**Н.В. Черная, Н.В. Жолнерович, Т.О. Щербакова, С.А. Гордейко, И.В. Николайчик**  
*Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, г. Минск*

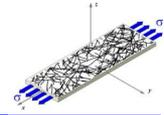
*Разработанная ресурсосберегающая технология проклейки, наполнения и упрочнения позволяет повысить от 57–68 % до 86–93 % степень удержания в структуре бумаги и картона частиц дисперсной фазы функциональных химикатов (проклеивающих, наполняющих и упрочняющих) за счет уменьшения их размеров от 6200–4200 до 175–190 нм и повышения их отрицательного дзета-потенциала до положительных значений (+35 мВ и выше).*

## SIZING, FILLING AND HARDENING PAPER AND CARDBOARD IN RESOURCESAVING TECHNOLOGY

**N.V. Chornaya, N.V. Zholnerovich, T.O. Scherbakova, S.A. Gordejko, I.V. Nikolaichik**  
*Belarussian State Technological University, Belarus, Minsk*

*A resourcesaving technology of sizing, filling and hardening can increase rate of retention by 57-68 % to 86-93 % in the structure of the paper and cardboard particles of dispersed phase functional chemicals (sizing, filling and hardening) by reducing its size from 6200-4200 to 175–190 nm and increase them negative zeta-potential to positive values (+35 mV and higher).*

Традиционная технология придания бумаге и картону гидрофобных свойств основана на последовательном введении в волокнистую суспензию проклеивающего материала (гидродисперсии модифицированной канифоли (ГМК) или стирол-акрилатной дисперсии) и электролита (раствора сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85)), имеющего рН 2,70–3,50 и содержащего такие формы гидроксосоединений алюминия, как  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$  (12–25 %) и  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  (75–85 %). Процесс электролитной коагуляции ГМК приводит к образованию крупнодисперсных, разновеликих и разнопотенциальных коагулятов, не способных равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных растительных волокон [1]. Поэтому, как правило, процесс проклейки протекает в режиме гомокоагуляции, а степень удержания образовавшихся коагулятов ( $\text{СТУ}_к$ ) в структуре бумаги и картона не превышает 68 %. Невысокие адгезионные свойства коагулятов, имеющих размеры 4500 нм и более, увеличивают их потери на стадии обезвоживания бумажной массы на сеточном столе бумагоделательной и картоноделательной машинах. Недо-



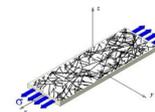
статками такого режима проклейки является ухудшение гидрофобности бумаги и картона, а присутствующие в их структуре коагуляты снижают прочностные свойства готовой продукции за счет уменьшения межволоконных связей.

Эти недостатки усиливаются при использовании наполнителя, частицы дисперсной фазы которого укрупняются из-за протекающего процесса гомокоагуляции, что диктует необходимость увеличения расходов, как наполнителя, так и проклеивающих и упрочняющих веществ. Следствием этого является повышение затрат химических веществ (наполнителя, проклеивающих и упрочняющих веществ) для придания бумаге и картону требуемого комплекса свойств.

Поэтому проблема создания ресурсосберегающей технологии получения высококачественных видов бумаги и картона, содержащих частицы проклеивающих веществ, частиц наполнителя и упрочняющего соединения, за счет снижения расходов этих функциональных химикатов является актуальной как с научной, так и с практической точек зрения.

К перспективным способам решения этой проблемы относится перевод процессов проклейки, наполнения и упрочнения из традиционного режима гомокоагуляции к более эффективному режиму гетероадагуляции, обеспечивающем не только получение мелкодисперсных и равнопотенциальных частиц, но и равномерное распределение, и прочную адгезию их на поверхности растительных волокон. Такой технологический режим получения бумаги и картона может проводиться на основе пептизации (деагрегирования) коагулятов с образованием положительно заряженных пептизированных частиц, имеющих заряд  $+35$  мВ и более и размер  $175-190$  нм. Такие частицы обладают высокой степенью удержания ( $СТУ_{п}$ ) в структуре бумаги и повышенными адгезионными свойствами. Следствием этого является улучшение качества бумаги и картона и максимальное сохранение межволоконных связей. Особую роль в формировании структуры коагулюмов, коагулятов и пептизированных частиц и придании им необходимых коллоидно-химических и адгезионных свойств играют формы гидроксосоединений алюминия  $Al(H_2O)^{3+}$ ,  $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ ,  $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ ,  $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$  и  $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$  [2].

Цель исследования – разработка ресурсосберегающей технологии получения высококачественных видов бумаги и картона за счет смещения процессов проклейки, наполнения и упрочнения из режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции пептизированных частиц.



Объектом исследования являлись образцы бумаги ( $70 \text{ г/м}^2$ ) и картона ( $340 \text{ г/м}^2$ ), полученные из бумажных масс (дисперсных систем) различного состава и отличающихся видом дисперсной фазы. Исследования проводили с дисперсными системами, содержащими постоянное количество целлюлозных волокон и частицы дисперсной фазы проклеивающего вещества, наполнителя и упрочняющей добавки. Дисперсность этих частиц изменяли добавлением к дисперсной системе растворов электролита в количестве  $R$ , % от абс. сух. волокна, отличающихся содержанием форм гидроксо-соединений алюминия ( $C_{\text{фра}}$ , %) [2]. Исследуемые 2 %-ные ГМК получали разбавлением водой пастообразных продуктов модификации канифоли; к их числу относятся ТМ (ТУ РБ 00280198-017-95), ТМВС-2 (ТУ РБ 00280198-1010-94) [3], ТМВС-2Н (ТУ РБ 002280198-029-97) [4] и стирол-акрилатная дисперсия марки «Acronal 290D». Процесс наполнения 1 %-ной волокнистой суспензии высокодисперсным сульфатом бария  $\text{BaSO}_4$  (средний размер частиц  $0,50\text{--}0,82 \text{ мкм}$ ) [5] проводили путем введения 10 %-ного раствора первого компонента  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  при осуществлении процесса диспергирования (стадия роспуска) и второго компонента  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – на стадии фибриллирования (стадия размола) волокнистой суспензии. Образованный по реакции гидроксид натрия, создающий слабощелочную среду, интенсифицирует процесс размола за счет ускорения процесса набухания волокон, позволяя, таким образом, сохранить их первоначальную прочность. В качестве упрочняющего вещества использовали карбамидо-формальдегидные олигомеры, модифицированные  $\epsilon$ -капролактамом [6]. Последние выступают одновременно как в роли процессного химиката, повышающего степень удержания компонентов бумажной массы в структуре бумаги, так и в роли химиката функционального назначения, способствующего повышению прочностных свойств бумаги и картона.

В табл. 1 представлены данные по влиянию  $R$  и  $C_{\text{фра}}$  на процессы электролитной коагуляции ГМК в первой и второй областях и пептизации коагулятов, образовавшихся в первой области коагуляции.

Образцы бумаги и картона изготавливали на аппарате «Rapid-Ketten» (Германия). Их свойства определяли на приборах фирмы «Lorentz & Wettre» (Швеция). Свойства образцов бумаги приведены в табл. 2. Аналогичные данные получены для образцов картона.

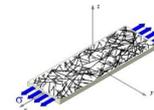
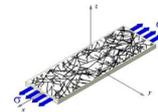


Таблица 1. Условия получения коагулятов

Получение коагулятов				Пептизация коагулятов, образовавшихся в первой области коагуляции ГМК	
Коагуляция (первая область)		Коагуляция (первая область)			
R	C <sub>фга</sub> , %	R	C <sub>фга</sub> , %	R	C <sub>фга</sub> , %
Гидродисперсия ТМ					
4,0	5% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH) <sup>2+</sup> 30% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> 65% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	5,8	60% Al(H <sub>2</sub> O) <sup>3+</sup> 35% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH) <sup>2+</sup> 5% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4,8	5% Al(H <sub>2</sub> O) <sup>3+</sup> 25% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH) <sup>2+</sup> 45% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> 25% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
Гидродисперсия ТМВС-2					
2,6	5% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> 95% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	4,2	10% Al(H <sub>2</sub> O) <sup>3+</sup> 40% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH) <sup>2+</sup> 40% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> 10% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	3,6	15% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> 85% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>
Гидродисперсия ТМВС-2Н					
1,3	3% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> 95% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> 2% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,4	5% Al(H <sub>2</sub> O) <sup>3+</sup> 25% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH) <sup>2+</sup> 45% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> 25% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	2,1	45% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> 25% Al(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>

Таблица 2. Свойства образцов бумаги, содержащих коагуляты (числитель) и пептизированные частицы (знаменатель)

Наименование параметра	Значение параметра для образцов бумаги, содержащих ГМК		
	ТМ	ТМВС-2	ТМВС-2Н
СТУ <sub>к</sub> / СТУ <sub>п</sub> , %	57 / 86	63 / 90	68 / 93
Степень проклейки по штриховому методу, мм	2,0 / 2,4	2,2 / 2,4	2,2 / 2,4
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м <sup>2</sup>	20 / 14	16 / 12	14 / 10
Усилие при разрыве, Н	53 / 67	57 / 77	63 / 82
Индекс сопротивления разрыву, Н·м/г	58 / 65	63 / 69	69 / 75
Поглощение энергии при разрыве, дЖ/м <sup>2</sup>	48 / 56	52 / 62	64 / 78
Индекс поглощения энергии при разрыве, мДж/г	824 / 870	856 / 940	912 / 1000
Модуль Юнга (модуль эластичности), ГПа	6,3 / 7,1	6,6 / 7,4	7,2 / 9,6
Жесткость при разрыве, кН/м	597 / 675	600 / 640	607 / 620
Индекс жесткости при разрыве, кН·м/г	13,5 / 9,5	11,2 / 9,0	9,2 / 8,4

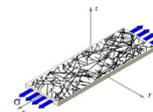


Установлено, что пептизированные частицы имеют повышенную степень удержания в структуре бумаги и картона, так как  $СТУ_{п}$  возрастает до 86–93 %, в то время как для образовавшихся коагулятов  $СТУ_{к}$  находится в пределах 57–68 %. Пептизированные частицы ГМК имеют положительный электрокинетический потенциал, составляющий +35 мВ для ТМ, +27 мВ для ТМВС-2 и +52 мВ для ТМВС-2Н, и являются мелкодисперсными, размер составляет в среднем 175–190 нм. Улучшение гидрофобности и прочности бумаги и картона можно объяснить тем, что процессы проклейки, наполнения и упрочнения протекают в режиме гетероадагуляции. Бумага, содержащая в своем составе высокодисперсный сульфат бария обладает белизной 73 %, а степень его удержания достигает 95–98 %.

Таким образом, разработаны новые технологические решения проклейки, наполнения и упрочнения бумаги и картона, основанные на смещении этих процессов из традиционного режима гомокоагуляции в режим гетероадагуляции пептизированных частиц, что позволяет сократить расход исходных химикатов за счет повышения их степени удержания.

#### Список литературы

1. Черная Н.В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона (Монография). Мн.: БГТУ, 2009. 394 с.
2. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
3. Способ получения укрепленного клея: пат. 1577 Респ. Беларусь: МПК D 21 H 17/63, D 21 H 21/16, D 09 J 193/04, C 09 J 193/04, C 09 F 1/04 / А.И. Ламоткин, А.А. Комаров, Н.В. Черная и др.; дата публ. 14.10.1996.
4. Способ получения клеевой композиции для проклейки бумаги и картона: пат. 2820 Респ. Беларусь: МПК D 21 H 11/01, 17/62, D 21 H 21/16, C 09 J 193/04, C 09 F 1/04 / А.И. Ламоткин, А.А. Комаров, Н.В. Черная и др.; дата публ. 31.12.1998.
5. Щербакова Т.О., Черная Н.В. Особенности получения синтетических высокодисперсных соединений и их применения для наполнения бумаги // Материалы. Технологии. Инструменты. 2014. Т. 19, №4. С. 67–70.
6. Жолнерович Н.В., Николайчик И.В., Черная Н.В. Влияние состава карбамидоформальдегидных олигомеров на свойства технических видов бумаги // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 67–70.



## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОСТРОЕНИЯ РИСУНКА ГАРНИТУРЫ В НОЖЕВОЙ РАЗМОЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ С ЭФФЕКТОМ УДАРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВОЛОКНО

**В.А. Кожухов<sup>1</sup>, Р.А. Марченко<sup>1</sup>, Ю.Д. Алашкевич<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

*Для улучшения качества размола волокнистых полуфабрикатов целесообразно снизить процесс резки волокон скрещивающимися ножами и увеличить процесс их фибрилляции, а это возможно при ударном воздействии на волокно в процессе контакта кромок ножей ротора с ножами статора (обеспечение принципа ступы).*

## THEORETICAL FEATURES OF CREATION OF DRAWING OF THE FONT IN KNIFE REFINING INSTALLATION WITH EFFECT OF SHOCK IMPACT ON FIBRE

**V.A. Kozhukhov<sup>1</sup>, R.A. Marchenko<sup>1</sup>, Yu.D. Alashkevich<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Siberian State Technological University, Krasnoyarsk, Russia

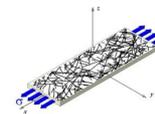
<sup>2</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology, Krasnoyarsk, Russia

*For improvement of quality of grind of fibrous semi-finished products it is expedient to reduce process are sharp fibers the crossed knives and to increase process of their fibrillation, and it is possible at shock impact on fiber in the course of contact of edges of knives of a rotor with stator knives (ensuring the principle of a mortar).*

Сущность процесса размола в ножевых размалывающих машинах в полной мере до настоящего времени не ясна. Объясняется это сложностью процесса размола, зависящего от многих факторов и недостаточностью проведенных в этой области исследований. Считается, что главными управляемыми факторами процесса размола волокнистых полуфабрикатов является продолжительность размола и удельное давление на волокно, создаваемое в зоне размола или удельная нагрузка на кромки ножей [1].

Угол скрещивания ножей гарнитуры ротора и статора является параметром, с помощью которого можно варьировать соотношение гидратирующего и укорачивающего воздействия на волокнистый материал, а также удельный расход электроэнергии на размол.

Повышение качества помола волокна с использованием ударного эффекта обеспечивает преимущественно фибрилляцию волокон и, подготавливая волокна, таким образом, создает условия для получения высококачественной готовой продукции в целлюлозно-бумажной промышленности.



Использование ножевой гарнитуры с ударным эффектом позволяет обеспечить более эффективную работу размалывающего оборудования и, в конечном счете, более высокое качество готовой продукции.

Для построения такой гарнитуры необходимо решить следующие задачи:

- выявить геометрические особенности ножей ротора и статора, позволяющие обеспечить одновременность контакта по всей длине их режущих кромок;
- разработать теоретически обоснованный метод построения единичных прямолинейных ножей и возможные варианты их распределения на рабочей поверхности гарнитуры;
- определить основные технологические параметры в зависимости от геометрии и характера распределения ножей;

На рис. 1 изображена фронтальная проекция и радиальное сечение гарнитуры с заостренными режущими кромками ножей. Гарнитура дисковой мельницы включает кольцо 1, с равномерно распределенными на его рабочей стороне ножами 2 и межножевыми канавками 3, выполненными в форме усеченных радиальных секторов.

Окружные толщины  $\hat{a}_i$  единичных ножей 2 и ширины  $\hat{s}_i$ , смежных с ними межножевых канавок 3, равномерно увеличиваются от  $\hat{a}_{вх}$ ,  $\hat{s}_{вх}$  входной окружной кромки 10, до  $\hat{a}_{вых}$ ,  $\hat{s}_{вых}$  выходной окружной кромки 13 (периферии) кольца 1.

Считаем, что количество  $m_p$  ножей 2 ротора равно количеству  $m_c$  ножей 2 статора, т. е.  $m_p = m_c$ . Тогда, в отличие от известных решений, в предлагаемом радиальные режущие кромки 4 ножей 2 (вращающегося диска ротора и неподвижного диска статора) и нависшие на них волокнистые наслойки контактируют между собой линейно, т. е. соударяются одновременно по всей длине  $l$  режущих кромок 4, при этом углы скрещивания  $\alpha_{i_{СКР}}$  режущих кромок 4 ножей ротора и статора, от входной 10 до выходной 13 окружных кромок кольца 1 равны  $0^\circ$ . Толщина  $\hat{a}_i$  радиального ножа и ширина  $\hat{s}_i$  смежной с ним межножевой канавки

$$\hat{a}_i = \hat{s}_i = \frac{\hat{t}_i}{2} = \frac{\hat{c}_i}{m} = \frac{\pi \cdot r_i}{m} \quad (1)$$

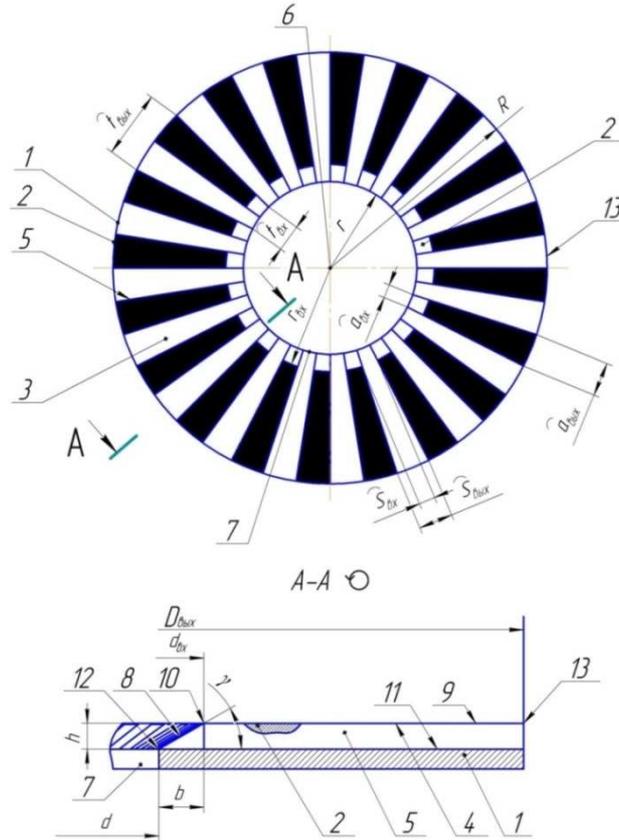
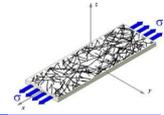


Рис. 1. Размалывающая гарнитура с радиальными ножами, без фасок:  
 1 – кольцо; 2 – нож; 3 – межножевая канавка; 4 – режущая кромка; 5 – боковая стенка;  
 6 – центр; 7 – внутреннее отверстие; 8 – скос ножа; 9 – размалывающая поверхность;  
 10 – входная окружная кромка; 11 – дно межножевой канавки;  
 12 – окружная кромка; 13 – выходная окружная кромка

Очевидно, что шаг  $\hat{t}_i = \hat{a}_i + \hat{s}_i$ . С целью упрощения примем дополнительное условие

– на входной окружной кромке 10

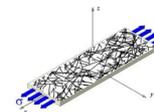
$$\hat{a}_{BX} = \hat{s}_{BX} = \frac{\hat{t}_{BX}}{2} = \frac{r_{BX} \cdot \pi}{m} = \frac{(r \cdot \operatorname{tg} \gamma + h) \cdot \pi}{\operatorname{tg} \gamma \cdot m} \quad (2)$$

– на выходной окружной кромке 13

$$\hat{a}_{ВЫХ} = \hat{s}_{ВЫХ} = \frac{\hat{t}_{ВЫХ}}{2} = \frac{R}{m} \cdot \pi \quad (3)$$

– на средней окружной кромке равны половине сумме их толщин на входной 10 и выходной 13 окружных кромках, т. е.

$$\hat{a}_{CP} = \hat{s}_{CP} = \frac{\hat{a}_{BX} + \hat{a}_{ВЫХ}}{2} \quad (4)$$



после подстановки (2) и (3) в (4) получим

$$\widehat{a}_{cp} = \widehat{s}_{cp} = \frac{\widehat{t}_{cp}}{2} = \frac{\pi}{2 \cdot m} \cdot (R + r_{ex}) \quad (5)$$

после подстановки  $r_{BX}$  получим

$$\widehat{a}_{cp} = \widehat{s}_{cp} = \frac{\widehat{t}_{cp}}{2} = \frac{\pi}{2 \cdot m} \cdot (R + r + \frac{h}{tg\gamma}) \quad (6)$$

Общая площадь кольца 1 определяется из выражения

$$\widehat{f}_{(R-r_{BX})} = \pi \cdot (R^2 - r_{BX}^2) \quad (7)$$

Площадь рабочей ножевой поверхности кольца 1 с учетом равенства толщины ножей  $a_i$  и ширины ячейки  $s_i$

$$\widehat{f}_{H.ПОВ} = \frac{\widehat{f}_{(R-r_{BX})}}{2} \quad (8)$$

После подстановки (7) в (8), получим

$$\widehat{f}_{H.ПОВ} = \frac{\pi \cdot (R^2 - r_{BX}^2)}{2} \quad (9)$$

Площадь продольной рабочей поверхности единичного радиального ножа. Разделив (8) на  $m$ , получим

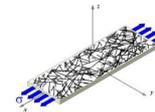
$$\widehat{f}_{ЕД.Н.} = \frac{\pi \cdot (R^2 - r_{BX}^2)}{2 \cdot m} \quad (10)$$

Угол раствора  $\rho$ , образованный боковыми сторонами 5 единичного радиального ножа 2 определяется из зависимости

$$\rho = \frac{360^\circ}{2 \cdot m} = \frac{180^\circ}{m} \quad (11)$$

Полученная формула позволит выполнить распределение радиальных ножей по поверхности гарнитуры, для различных конструктивных размеров дисковой мельницы.

В задачу исследования так же входило установить влияние профиля ножа на процесс размола, для чего было принято решение нанести фаски на единичные ножи с различными углами 5, 15 и 30°. В связи с чем, была поставлена задача расчета единичного ножа с учетом фасок кромок (рис. 2). Методика расчета режущих ножей с наличием фасок осуществля-



ется аналогично ножам без фасок. В конечном счете, получится следующая зависимость:

$$\sum \hat{f}_{Н.ПОВ.}^{РАБ} = \frac{R^2 - r_{ВХ}^2}{2} \cdot \left( \pi - \frac{\hat{p}_{ВЫХ}^{ПП} \cdot m}{R} \right) \quad (11)$$

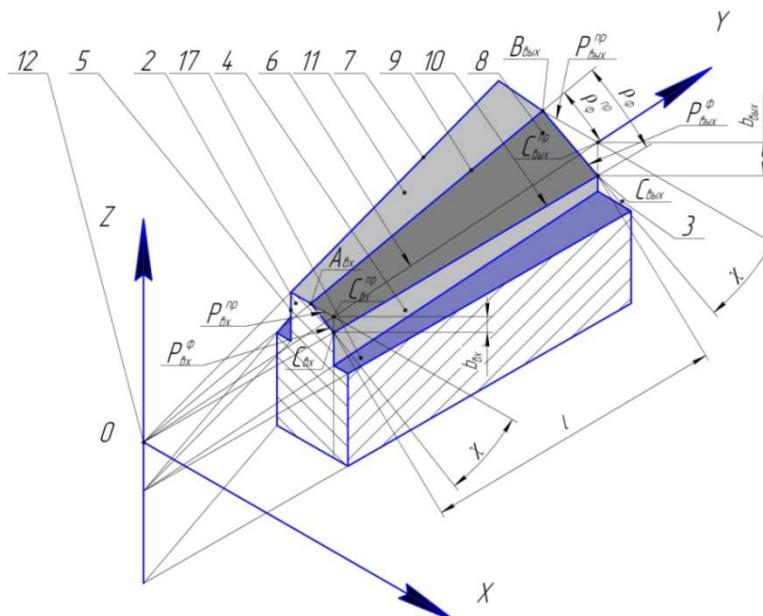


Рис. 2. Единичный прямолинейный нож с наличием фаски

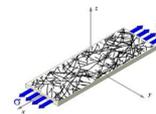
### Выводы

1. Впервые предложена методика теоретического обоснования построения единичного ножа прямолинейной радиальной формы с ударным эффектом и геометрии распределения их на рабочей поверхности гарнитуры.

2. Впервые дан теоретический анализ построения рисунка ножевой гарнитуры с эффектом преимущественного фибриллирования волокна, в отличие от его рубки в ножевых размалывающих машинах с использованием гарнитуры со скрещивающимися ножами.

### Список литературы

1. Алашкевич Ю. Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах: дис. ... докт. техн. наук: 05.21.03 / Ю.Д. Алашкевич. Красноярск. 1986.361 с.
2. Гончаров В. Н. Теоретические основы размола волокнистых материалов в ножевых машинах: дис. ... докт. техн. наук: 05.21.03: / В.Н. Гончаров. Л., 1990. 433 с.
3. Кожухов В. А. Размол волокнистых полуфабрикатов в размольных ножевых машинах при ударном воздействии на волокно: дис. канд. техн. наук: 05.21.03 / В.А. Кожухов. Красноярск. 2015. 162 с.



## О НАБУХАНИИ ВОЛОКОН ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**О.П. Ковалёва, В.Г. Ермолинский**

*СПбГЛТУ им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия*

*Рассмотрены теоретические и практические аспекты набухания целлюлозы с точки зрения теории коллоидных капиллярно-пористых материалов.*

## SWELLING OF CELLULOSE FIBERS

**O.P. Kovaleva, V.G. Ermolinsky**

*Saint Petersburg State Forest Technical University, Saint-Petersburg, Russia*

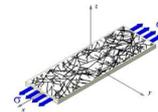
*The theoretical and practical aspects of the swelling of cellulose in terms of the theory of colloidal capillary-porous materials are considered.*

Повышение эффективности технологии целлюлозно-бумажного производства может быть достигнуто при условии учета специфики процессов структурообразования в дисперсных системах, дисперсионной средой в которых является вода или её растворы.

Одной из важнейших проблем современной коллоидной химии – физико-химической механики дисперсных систем – следует считать управление процессами структурообразования и свойствами дисперсных структур, прежде всего их механическими свойствами. В дисперсных системах существуют различного рода пространственные структуры, классификация которых предложена П.А. Ребиндером [1]. Наиболее распространенный тип дисперсных структур – коагуляционные структуры, образованные сцеплением частиц силами Ван-дер-Ваальса.

Целлюлозу характеризуют как твердый коллоид и волокна растительного и животного происхождения относят к коллоидным капиллярно-пористым материалам (ККПМ). ККПМ принадлежат к классу связнодисперсных систем, в которых частицы дисперсной фазы образуют более или менее жесткие пространственные структуры. При этом в зависимости от вида дисперсионной среды (газ или жидкость) различают сетчатые или капиллярные структуры. Такие системы относят к гелям или студням.

Структура студней имеет более высокую степень дисперсности по сравнению со структурой твердых тел, переходящих в студни вследствие набухания. Поскольку набухание (пептизационное) является составной частью структурообразования, то кинетические закономерности процессов



переработки целлюлозосодержащих материалов целесообразно рассматривать в свете теорий набухания.

В случае признания двухфазности студня, он представляет систему, состоящую из фракций различной степени дисперсности и растворимости. Растворимые фракции при образовании студня оказываются его внутренними включениями. Если рассматривать набухание как осмотическое явление, то волокна должны представлять собой осмотические ячейки, отделенные от внешней жидкости полупроницаемой перегородкой. При этом величина осмотического эффекта зависит от концентрации растворимых фракций во внешней жидкости.

Влияние температуры на степень набухания, можно рассмотреть на примере процессов набухания желатины и коллагена. Известно, что набухание (первая стадия) – процесс экзотермический, поэтому не должно усиливаться с повышением температуры; и для коллагена это действительно наблюдается в некоторых пределах температуры. Однако в опытах с желатиной происходит повышение степени набухания. Данное явление объясняется тем, что с повышением температуры в студне одновременно начинается диспергирование и ослабление межмолекулярных связей, подобно «растворению», а этот процесс характеризуется отрицательным тепловым эффектом, поэтому с повышением температуры он усиливается. Ослабление сил сцепления, а также увеличение в студне количества продуктов дезагрегации приводит к увеличению объема образца набухающей желатины - пептизационное набухание [2].

Закономерности процесса пептизационного набухания целлюлозосодержащих материалов не отличаются от закономерностей, установленных для желатины и коллагена. Например, при кислородно-щелочной обработке (КЩО) поведение целлюлозы древесных волокон удобно сравнивать с желатиной, а очищенных образцов хлопковой целлюлозы – с коллагеном (рис.1 и 2).

В соответствии с существующим взглядом на явления набухания в процессах делигификации древесины и отбелки целлюлозы, глубину протекания химических реакций в волокнах связывают с развитием внутренней поверхности волокон или с подвижностью полимерной матрицы (рис.1). Для количественного описания подобных процессов в первом случае применяют обычные уравнения химической кинетики, для второго случая была разработана модель «полихроматической» кинетики.

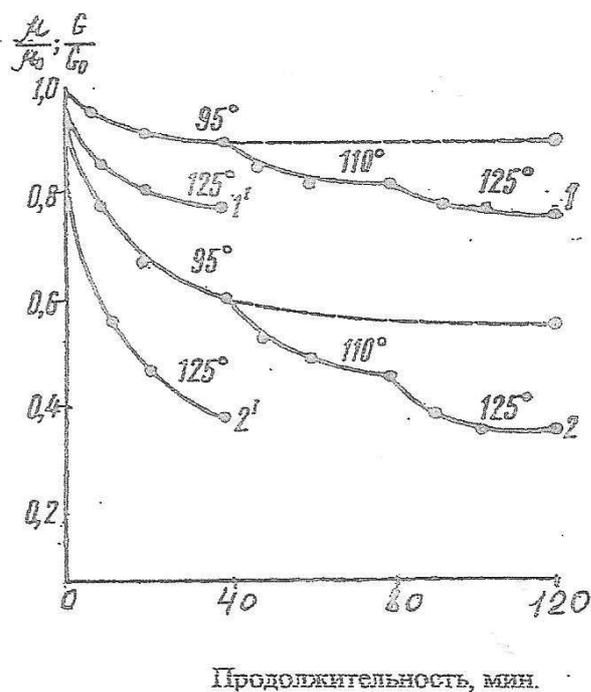
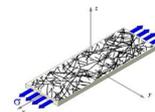


Рис. 1. Кинетические кривые процессов деструкции (1) и делигнификации (2) сульфатной хвойной целлюлозы при ступенчатом подъёме температуры кислородно-щелочной обработки; концентрация массы 11 %, расход гидроксида натрия 3 % от массы а.с. волокна, парциальное давление кислорода 0,8 МПа,  
 $G_0 = 122$  перм. ед.,  $\mu_0 = 136$  мПа·с

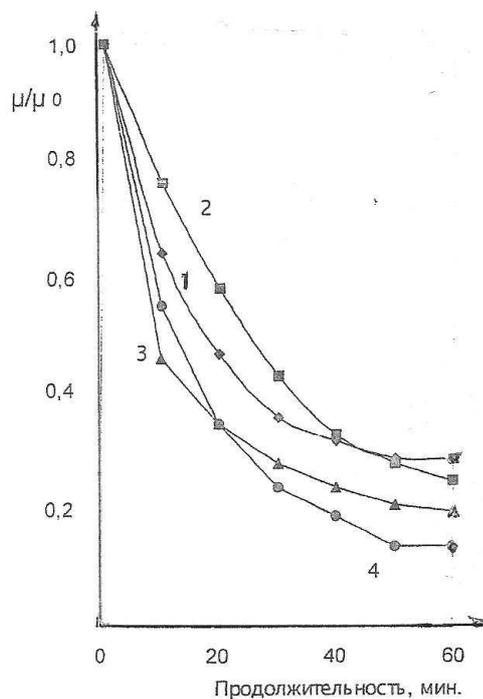
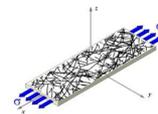


Рис. 2. Кинетические кривые процесса окислительной деструкции хлопковой целлюлозы при кислородно-щелочной обработке: концентрация массы 11 %; парциальное давление кислорода 0,2 МПа; вязкость  $\mu_0 = 77$  мПа·с; 1,2 – расход гидроксида натрия 1 % от массы а.с. волокна, температура 110 и 120°C; 3,4 расход гидроксида натрия 2 % от массы а.с. волокна, температура 110 и 120 °C

Алгоритм полихроматической кинетики в отечественной науке широко применяется для описания процессов варки и отбелики целлюлозосодержащих материалов. Такое понимание вещей не вписывается в рамки основных положений общей химической технологии.

Признание гомогенности студней послужило основанием для исключения коэффициента осмотической массопроводности, как составной части эффективного коэффициента диффузии из уравнений массопроводности, а алгоритм полихроматической кинетики свел на нет роль капиллярно-пористой системы клеточной стенки волокон.

Отмеченные выше закономерности процессов структурообразования в дисперсных системах, дисперсионной средой в которых является вода или ее растворы, необходимо учитывать при переработке целлюлозосо-



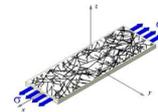
держащих материалов, технологические процессы которых начинаются с операций по разрушению структур связнодисперсных систем. С такими процессами мы сталкиваемся в целлюлозно-бумажном производстве при делигнификации, отбелке, размоле целлюлозосодержащих материалов, а также при формировании бумажного полотна.

Растительные волокна, как мицеллярные системы, помимо разделения на элементы по своей оси, делятся в поперечном направлении на кристаллическую и аморфную части (фазы). Согласно упрощенной модели, древесное волокно состоит из коаксиальных (соосных) слоев кристаллических микрофибрилл, окруженных аморфной оболочкой. В каждом волокне содержится в среднем не менее 100 слоев. Лигнин, содержащийся в стенках клеток, размещается между коаксиальными слоями и, в зависимости от степени кристалличности этих слоев, образует как минимум две структурные формы: ламеллярную и фибриллярную.

Отмеченная структура клеточной стенки определяется соответствующими физическими свойствами ее компонентов, в первую очередь, такими как гидрофильно-гидрофобный баланс лигноуглеводного комплекса и, в частности, самой целлюлозы. Носителем её гидрофобных свойств является кристаллическая часть. Целлюлозные «мицеллы» классифицированы как гидрофобные коллоиды. Золь можно стабилизировать путем добавления гемицеллюлоз, влияние которых на целлюлозу и лигнин, подобно действию защитного коллоида. Эти факторы необходимо учитывать, как при делигнификации и отбелке целлюлозосодержащих материалов, так и при их размоле.

Разрушение структуры клеточной оболочки при размоле заключается в раздирании коаксиальных слоев и в расщеплении их на более мелкие агрегаты. При этом одна часть из них, освободившаяся от защитного слоя гидрофильных гемицеллюлоз, остается прикрепленной к поверхности волокон, другая переходит в раствор. В зависимости от того, какая часть коаксиальных слоев подверглась разрушению, поверхность размолотых волокон приобретает определенный гидрофильно-гидрофобный баланс.

В образующемся при размоле геле контакты между агрегатами макромолекул обусловлены гидрофобными взаимодействиями, в результате которых происходит слипание (адгезия) агрегатов по их неполярным участкам. Слипание поверхностей благодаря «сжимающему эффекту» растворителя обеспечивает идеальные условия для образования структур с наименьшей доступной поверхностью, дополнительно стабилизированной



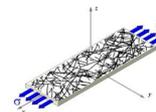
за счет электростатических взаимодействий (солевых мостиков) или водородных связей. При испарении воды в пересыщенных растворах образуются частицы новой фазы; их накопление вызывает в дальнейшем формирование прочной кристаллической структуры.

В таких условиях формирование контактов между волокнами обусловливается образованием в контактных зонах фазовых связок. В образовании связок участвуют фазовые частицы веществ, находящихся в жидкой среде, а также водорастворимые вещества, содержащиеся в объеме волокон. Во взаимодействии природных волокон большую роль играют фазовые связки [3]. Фазовые превращения обуславливают потерю прочности изделий из бумаги и картона при их «старении». Одной из причин наблюдаемого при этом увеличения макропористости целлюлозных материалов является повышенное содержание низкомолекулярных фракций целлюлозы, понижающих устойчивость системы к изотермической перегонке.

Таким образом, механические свойства бумаги и картона зависят не только от условий получения волокнистого полуфабриката, но и, в значительной степени, продолжают формироваться на стадии набухания и размола при разрушении структуры клеточной стенки волокон.

#### Список литературы

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избр. труды. М.: Наука, 1979. 384 с.
2. Ермолинский В.Г. Поверхностные явления в технологии переработки целлюлозосодержащих материалов // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. №6, С. 42–46.
3. Ермолинский В.Г., Ковалёва О.П. Состояние отраслевой науки и её роль при формировании кадрового потенциала предприятий ЦБП / Сб. тр. VIII конгресса «Профессиональное образование, наука, инновации в XXI веке», СПб.: 2014. С. 230–236.



## ВЛИЯНИЕ ПОРОДНОГО СОСТАВА ЛИСТВЕННЫХ ВОЛОКОН НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

**Е.О. Окулова, А.В. Гурьев**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова*

*Представлены экспериментальные данные о влиянии соотношения волокон древесины берёзы и осины на физико-механические характеристики целлюлозных полуфабрикатов.*

## EFFECT OF COMPOSITION FIBERS OF HARDWOOD ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF CELLULOSE SEMI-FINISHED PRODUCTS

**E. Okulova, A. Guriev**

*Northern (Arctic) federal university named after M.V. Lomonosov*

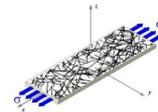
*Experimental data on the effect the species composition of the birch and aspen wood on their physical and mechanical properties of chemical pulp are presented.*

В производстве бумаги и картона широко используется древесина лиственных пород. Для промышленной химической переработки наибольшее значение имеют две породы – берёза и осина.

Известно, что лиственные породы древесины имеют многокомпонентный состав структурных элементов: волокна либриформа, сосуды, паренхимные клетки, соотношение которых варьируется в зависимости от породы и ареала произрастания [1, 2].

Длина волокон либриформа в целлюлозных полуфабрикатах существенно отличается, поскольку обусловлено влиянием породы древесины и способом выделения волокна из нее. Например, преобладающей фракцией сульфатной целлюлозы из берёзы является волокно длиной 1,0...1,2 мм, из осины – 0,75...0,9 мм [1].

Размеры сосудов зависят только от породы древесины и ареала её произрастания, и практически не зависят от способа получения полуфабриката. Средняя длина волокон сосудов берёзы – 0,71 мм, сосудов осины – 0,56 мм [1]. Сосуды являются важным диагностическим признаком для идентификации породы осины и берёзы. Основное отличие – строение перфорационной пластинки, соединяющей отдельные членики сосудов в структуре древесины. У древесины осины перфорационная пластинка простая, у древесины берёзы – лестничная со многими перегородками.



Для оценки влияния породного состава на физико-механические свойства листовых полуфабрикатов использовали два варианта получения лабораторных образцов:

- первая серия образцов получена в результате лабораторных варок древесины березы и осины в строго заданных весовых соотношениях;
- вторая серия образцов изготовлены путем смешивания весовым методом волокон готовых полуфабрикатов из отдельных пород непосредственно перед размолом и отливом.

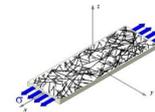
Лабораторные варки были проведены сульфатным способом в автоклавной системе CAS 420 по следующему режиму: гидромодуль 3,8; подъём температуры – 2 часа, стоянка при температуре 158 °С – 1,5 часа. Расход щёлочи на варку варьировали в зависимости от породы/соотношения пород в диапазоне от 15,0 до 17,5 % по отношению к массе абсолютно сухой древесины. В качестве варочного раствора использовали производственный белый щёлок. У полуфабрикатов из отдельных пород древесины определяли выход и число Каппа. Размол целлюлозы проводили в мельнице Йокро до 30 °ШР. Лабораторные отливки целлюлозы изготавливали массой 60 г/м<sup>2</sup>.

Количественный анализ соотношения волокон сосудов берёзы и осины выполняли при помощи разработанного метода компьютерной визуализации [3] с учетом рекомендаций разработчиков анализатора свойств волокон L&W FiberTester [4].

Полученные в результате серии варок образцы полуфабрикатов имели практически идентичные значения числа Каппа целлюлозы, характеризующее содержание остаточного лигнина. Диапазон значений числа Каппа от 14,7 до 15,7. Это важно с позиции нивелирования влияния химического состава волокон полуфабрикатов на их физико-механические свойства.

При анализе основных структурно-морфологических характеристик полученных волокон было обнаружено, что значения средней длины волокон в полуфабрикатах из 100 % осины или берёзы практически идентичны и составляют 1,04 мм и 1,05 мм соответственно. Такие же, малозначительные отличия проявляются для средней ширины волокон: 23,2 мкм – для осины и 25,1 мкм – для берёзы. Таким образом, наряду с постоянством химического состава волокон, удалось минимизировать влияние на физико-механические характеристики целлюлозы и размерного фактора.

Размеры волокон либриформа после размола полуфабрикатов из отдельных пород изменяются незначительно. В среднем уменьшение длины волокна составило 0,012 мм, увеличение ширины – 0,1 мкм.



Значения средней длины волокон сосудов в полуфабрикатах из 100 % осины и берёзы составляют 0,59 мм и 0,75 мм соответственно. Средняя ширина волокон сосудов практически одинакова и составляет 151,5 мкм для осины и 159,3 мкм для берёзы. В результате размола средняя длина волокон сосудов берёзы уменьшилась на 30 %, а средняя ширина на 14 %. Размеры волокон осины остались практически такими же – длина уменьшилась на 1 %, ширина увеличилась на 2,5 %.

Анализ количества волокон сосудов берёзы и осины в образцах, полученных путем смешивания древесины перед варкой или смешивания целлюлозы отдельных пород, образцах, выявил различия в их количественном соотношении (табл. 1).

Таким образом, количество сосудов осины в пробах полуфабрикатов равной массы всегда больше, чем сосудов берёзы.

Результаты физико-механических испытаний двух вариантов лабораторных образцов представлены в табл. 2.

Таблица 1. Соотношение волокон сосудов древесины берёзы и осины в образцах

Соотношение осины/ берёзы, %	Количество сосудов в образце, %			
	Вариант 1		Вариант 2	
	Осины	Берёзы	Осины	Берёзы
100/0	100,0	0,0	100,0	0,0
80/20	98,7	1,3	92,3	7,7
60/40	94,7	5,3	74,7	25,3
40/60	87,8	12,2	61,6	38,4
20/80	59,4	40,6	40,3	59,7
0/100	0,0	100,0	0,0	100,0

Полученные результаты свидетельствуют об однонаправленном влиянии соотношения волокон берёзы и осины в лиственной целлюлозе на основные физико-механические показатели. Количественно подтверждено снижение значений характеристик при увеличении доли волокон осины в составе образцов. Например, разрывная длина  $L$  и сопротивление раздирающему  $R$  образцов при увеличении доли осиневой щепы на варку от 20 до 80 % снижаются на 15 %. Как известно, эти характеристики являются стандартными при оценке качества лиственной целлюлозы.

Кроме того, разрывная длина и сопротивление продавливанию лабораторных образцов проявляют наибольший отклик на изменение соотношения пород при смешивании волокон полуфабрикатов перед размолом.

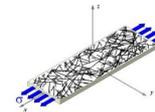


Таблица 2. Влияние соотношения волокон осины и березы на показатели механической прочности полуфабрикатов

Показатели	Соотношение берёза/осина					
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
Вариант 1 (смешивание древесины перед варкой)						
$L$ , м	7200	6900	6650	6100	5900	5550
$R$ , мН	1020	950	890	830	800	760
$\Pi$ , кПа	645	620	600	590	575	570
$FS$ , Н/см	105	102	101	101	99	98
Вариант 2 (смешивание волокон полуфабрикатов перед размолом)						
$L$ , м	7200	6300	5900	5850	5600	5550
$R$ , мН	1020	930	870	810	770	760
$\Pi$ , кПа	645	620	600	590	570	570
$FS$ , Н/см	105	101	101	100	99	98

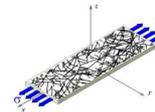
Динамика снижения значений сопротивления продавливанию  $\Pi$  и собственной прочности волокон в структуре образцов  $FS$  менее выражена и не зависит от способа получения смеси волокон.

Таким образом, однозначный отрицательный характер влияния доли волокон осины в составе целлюлозного полуфабриката и выявленные отличия в количестве сосудов (в зависимости от способа формирования смеси) подтвердили актуальность разработки оперативного способа контроля соотношения пород в производственных условиях.

#### Список литературы

1. Бобров А. И., Мутовина М.Г., Бондарева Т.А., Малышкина В.К. Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины. М.: Лесн. пром-сть, 1984. 248 с.
3. Козубова Г.М., Зотова-Спановская Н.П. Диагностические признаки древесины и целлюлозных волокон, применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности. Петрозаводск: 1976. 152 с.
4. Окулова Е.О., Гурьев А.В. Компьютерная визуализация и идентификация волокон сосудов лиственной целлюлозы. / Химия и технология растительных веществ // VIII Всероссийская научная конференция. Калининград, 2013. с.170.
5. Karlsson H. Fiber Guide – Fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry. 2006. – 120 p.

*При выполнении исследований использовалось оборудование Инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова), созданного при финансовой поддержке Минобрнауки России.*



## ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ СОЛОМЫ МАСЛИЧНОГО ЛЬНА ДЛЯ ОСОБЫХ СОРТОВ КАРТОНА

Ю.А. Гисматулина<sup>1</sup>, Ю.В. Севастьянова<sup>2</sup>, В.В. Будаева<sup>1</sup>, В.Н. Золотухин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия,

*Определены физико-химические свойства целлюлозы, полученной из соломы масличного льна двухстадийным способом, включающим последовательную обработку разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты. Изучены структурно-размерные характеристики волокна, изготовлен лабораторный образец бумаги, исследованы его деформационные свойства.*

## PULP FROM LINSEED FLAX STRAW FOR SPECIAL GRADES OF PAPERBOARDS

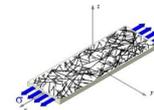
Yu.A. Gismatulina<sup>1</sup>, Yu.V. Sevastyanova<sup>2</sup>, V.V. Budaeva<sup>1</sup>, V.N. Zolotukhin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, Russia

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov (NArFU), Arkhangelsk, Russia;

*Physicochemical properties of the pulp produced from linseed flax straw by a two-stage method that includes sequential treatment with dilute solutions of sodium hydroxide and nitric acid have been identified. The structural-dimensional characteristics of the fiber have been studied, a lab-scale paper specimen fabricated and its deformation behavior investigated.*

Возрастающий дефицит ресурсов хвойной древесины, которая наряду с древесиной лиственных пород является основным видом сырья для производства технической целлюлозы в России, создает проблему расширения сырьевой базы целлюлозы за счет вовлечения в переработку быстрорастущих лиственных пород, низкокачественной древесины, отходов лесозаготовок и деревообрабатывающих производств, вторичных ресурсов, а также однолетних растений. Волокнистые полуфабрикаты из недревесного растительного сырья перспективны в производстве писчей, печатной, сигаретной, упаковочной, фильтровальной, специальных сортов бумаги, коробочного, тарного картона и бумаги для гофрирования [1]. Основным до-



стоинством недревесного сырья является его ежегодная возобновляемость и невысокая стоимость. Однако, целлюлоза из однолетних растений изучена недостаточно и не находят квалифицированного применения.

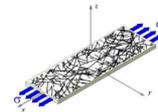
Целью данной работы являлось определение структурно-размерных характеристик волокон целлюлозы из соломы масличного льна и анализ возможности использования волокон для получения особых сортов картона.

Солома масличного льна (льна-межеумка урожая) была собрана в 2013 г в Алтайском крае. Привлекательность такого рода сырья связана с тем, что не требуется денежных вложений на его выращивание, поскольку затраты на возделывание льна-межеумка полностью окупаются продукцией переработки семян. Семена используются для производства льняного масла, обладающего ценными пищевыми и лечебными свойствами, а отходы переработки (солома и короткое волокно) из-за отсутствия технологии выделения целлюлозы не находят применения. Содержание целлюлозы в соломе колеблется в пределах 45-50 % в зависимости от места выращивания и срока хранения. Подробная информация о химическом составе соломы льна-межеумка представлена в работе [2].

Целлюлозу выделяли комбинированным способом, сущность которого заключается в последовательной обработке измельченного сырья разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты при температуре 90-96 °С при атмосферном давлении. Данный способ ранее был применен для выделения целлюлозы из мискантуса [3]. Анализ целлюлозы: зольности, массовой доли (м.д.) остаточного (кислотонерастворимого) лигнина, м.д.  $\alpha$ -целлюлозы, м.д. пентозанов с использованием Ферсинового реактива, степени полимеризации (СП) вискозиметрическим методом в кадоксене проводили по стандартным методикам [4]. Показатели качества образцов целлюлозы, выделенных из соломы льна-межеумка, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Показатели качества целлюлозы, выделенных из соломы льна-межеумка комбинированным способом

Образец	$\alpha$ -целлюлоза, %	Лигнин, %	Зольность, %	Пентозаны, %	СП
№ 1	84,8	0,97	0,40	3,86	450
№ 2	80,1	0,75	1,22	2,09	420
СП – степень полимеризации					



Выход целлюлозы из соломы льна-межеумка, полученной данным способом, составляет 39-42 % от массы сырья, что соответствует 84-87 % от нативной целлюлозы. Образцы № 1 и № 2 различаются между собой временем выделения волокна из одной и той партии сырья. Как следует из результатов, представленных в табл. 1, образцы целлюлозы из соломы льна-межеумка характеризуются близкими показателями качества, а именно: м.д.  $\alpha$ -целлюлозы – 80,1-84,8 %, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 0,75-0,90 %, зольность – 0,40-1,22 %, м.д. пентозанов – 2,09-3,86 %. Низкие значения м.д. кислотонерастворимого лигнина и золы свидетельствуют о высоком качестве целлюлозы, гарантированном при использовании простых и доступных химических реагентов – гидроксида натрия и азотной кислоты. Невысокие значения СП целлюлозы – 420-450 обусловлены больше природой целлюлозы, чем способом ее выделения.

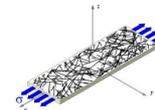
Для определения структурно-размерных характеристик волокон целлюлозы образец № 1 был представлен в сухом состоянии (влажность – 8 %), а образец № 2 во влажном (влажность – 75 %) в Инновационно-технологический центр «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» САФУ (г. Архангельск).

Определение белизны проводили на спектрофотометре типа «Эльрефо»: белизна образца № 1 – 55 %, образца № 2 – 61 %. Следует отметить, что указанные значения белизны достигнуты без специальных отбеливающих средств, кроме разбавленного раствора азотной кислоты при температуре, близкой к кипению варочного раствора.

Фракционный состав целлюлозы по волокну проводили на приборе Fiber Tester. Для микрофотографирования волокон использовали универсальный микроскоп проходящего и отраженного света для медико-биологических исследований серии «Axio Imager».

Размол образца целлюлозы проводили в центробежном размалывающем аппарате (ЦРА) Jokro Mill. Изготовление лабораторных образцов массой 75 г/м<sup>2</sup> производили на листоотливном аппарате системы «Rapid-Köthen», процесс размола контролировали путем определения степени помола массы.

Показатели качества лабораторных образцов определяли по стандартным методам, соответствующим ГОСТ: толщину образца – на приборе ТМБ-5-А с цифровым блоком регистрации (ГОСТ 27015-86); прочность на разрыв и удлинение при растяжении – на приборе Тест-система 105 (ГОСТ



13525.1–79); сопротивление продавливанию – на приборе Lortzen&Wettre Bursting Strength Tester-CODE180 (ГОСТ 13525.8-86).

Замачивание образцов перед размолом проводили в щелочной среде в течение 12 ч. После замачивания в аппарате ЦРА был проведен размол образцов целлюлозы в течение 35 мин (60 °ШР) и 20 мин (46 °ШР) для образцов № 1 и № 2 соответственно. В табл. 2 представлены структурно-размерные характеристики волокон после размола.

Таблица 2. Структурно-размерные характеристики волокон целлюлозы соломы льна-межеумка

Структурно-размерная характеристика	Образец № 1	Образец № 2
Средняя длина, мм	0,317	0,346
Средняя ширина, мкм	20,9	23,1
Средний фактор формы, %	88,6	86,9
Грубость, Дг	40,9	59,5
Число больших изломов на мм	0,179	0,212
Число больших изломов на волокно	0,088	0,106

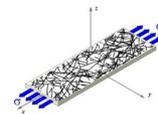
Волокна целлюлозы из соломы льна-межеумка обладают небольшой длиной и достаточной грубостью, например, для волокон из лиственной целлюлозы нормального выхода данный показатель находится в диапазоне от 55 Дг до 70 Дг. Несмотря на небольшую относительную длину волокна необходимо отметить деформированность волокон: число изломов 0,179-0,212 на 1 мм.

Сравнивая структурно-размерные характеристики сухого и влажного образцов целлюлозы, следует отметить, что влажный образец характеризуется большей длиной и шириной, чем сухой, а именно: 0,346 мм против 0,317 мм и 23,1 мкм против 20,9 мкм соответственно. Полученные данные сопоставимы по длине волокна с целлюлозой из шелухи гречихи (0,3 мм), которую авторы работы [5] выделяли органосольвентным способом.

В табл. 3 приведены основные показатели качества лабораторного образца бумаги.

Таблица 3. Основные показатели качества лабораторных образцов бумаги из целлюлозы соломы льна-межеумка

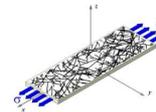
Показатели качества	Образец № 1	Образец № 1
Разрывная длина, м	1350	2700
Сопротивление продавливанию, кПа	76	66
Сопротивление раздиранию, мН	44	77



В сравнении с бумагой из древесной целлюлозы лабораторные образцы бумаги, полученные из соломы льна-межеумка, характеризуются более низкими показателями прочности: разрывная длина 1350-2700 м, сопротивление продавливанию 66-76 кПа, сопротивление раздиранию 44-77 мН, что обуславливается свойствами исходного сырья, поскольку показатели сопротивления продавливанию и сопротивления раздиранию в существенной мере зависят от длины волокна [6]. Как следовало ожидать для влажного образца волокна, что подробно исследовано для древесной целлюлозы в работе [7], разрывная длина и сопротивление к раздиранию образца бумаги № 2 в два раза больше, чем у образца бумаги из сухой целлюлозы.

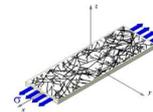
Следует отметить, что при определении стандартным методом такого фундаментального свойства как способность к связеобразованию, характеризующимся показателем межволоконных сил связи, даже при выборе минимальной площадки образец разрушается без возможности определения данной характеристики. Данный факт свидетельствует о возможности использования данной целлюлозы для получения особых сортов бумаги, разрыв которой гарантирует четкий след повреждения.

Таким образом, впервые определены структурно-размерные характеристики волокна целлюлозы, выделенной из измельченной соломы льна-межеумка двухстадийным способом, включающим последовательную обработку разбавленными растворами гидроксида натрия и азотной кислоты: длина 317-346 мм, ширина 20,9-23,1 мкм; средний фактор формы 86,9-88,6 %, грубость 40,9-59,5 дГ, число изломов 0,179-0,212 на 1 мм. Изготовлены лабораторные листы бумаги, исследованы основные характеристики и установлено, что разрывная длина составляет 1350-2700 м, сопротивление продавливанию – 66-76 кПа, сопротивление раздиранию – 44-77 мН. Показано, что более прочная бумага может быть изготовлена из влажной целлюлозы льна-межеумка. Обнаружено, что короткие и деформированные волокна целлюлозы льна-межеумка характеризуются низкой способностью к связеобразованию, что позволяет предположить возможность использования данной целлюлозы для особых сортов бумаги, гарантирующей четкую высечку при повреждении.



### Список литературы

1. Кочева Л.С., Броварова О.В., Секушин Н.А., Карманов А.П., Кузьмин Д.В. Структурно-химическая характеристика недревесных видов целлюлозы // Лесн. журн.. 2005. № 5. С. 86–93. (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Гисматулина Ю.А. Получение целлюлозы азотнокислым способом напрямую из соломы льна-межеумка // Ползуновский вестник. 2014. № 3. С. 160–163.
3. Гисматулина Ю.А. Анализ качества целлюлозы, полученной комбинированным способом из мискантуса урожая 2013 года // Фундаментальные исследования. 2014. № 6–6. С. 1195–1198.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
5. Вураско А.В., Фролова Е.И. Получение твердофазных матриц на основе целлюлозы из недревесного растительного сырья // Международный научно-исследовательский журнал. 2012. № 5–2. С. 128–130.
6. Синчук А.В., Севастьянова Ю.В., Манахова Т.Н., Молодцова М.А. Структурно-размерные характеристики волокон макулатуры марки МС-5Б // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2015. № 1. С. 64–66.
7. Дернов А. И. Комплексная оценка свойств волокон и межволоконных взаимодействий в структуре целлюлозных материалов: автореферат дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Дернов Александр Игоревич. Северн. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск, 2014. 20 с.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА АНИЗОТРОПНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Т.Н. Манахова, Я.В. Казаков, А.В. Малков, О.Я. Казакова**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*В работе представлены метод и результаты определения коэффициента Пуассона для пяти видов бумаги и картона. Измерения проведены путем обработки цифровых фотоснимков с высоким разрешением, сделанных с периодичностью 2 кадра в секунду в процессе испытания образцов на растяжение. Установлены зависимости величины коэффициента Пуассона от общей деформации.*

## DETERMINATION OF POISSON RATIO OF ANISOTROPIC PULP AND PAPER MATERIALS

**T.N. Manahova, Y.V. Kazakov, A.V. Malkov, O.Y. Kazakova**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

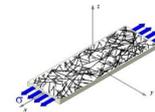
*The paper presents the method and the results of the determination of Poisson's ratio for the five grades of paper and cardboard. Measurements were carried out by processing high resolution digital photos, made at intervals of 2 frames per second during tensile test. The dependences between of the value of the Poisson ratio versus total strain are established.*

Способность материала сопротивляться возникающему под воздействием внешних сил деформированию и разрушению определяются упругостью, вязкостью, пластичностью и прочностью. Причем упругие постоянные материала могут быть весьма чувствительны к изменениям структуры [1].

Упругие свойства изотропного материала определяются следующими характеристиками: модулем упругости ( $E$ ), коэффициентом Пуассона ( $\nu$ ) и модулем сдвига ( $G$ ), между которыми существует зависимость [2]:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (1)$$

Модуль упругости (или модуль Юнга) является коэффициентом пропорциональности в зависимости между напряжением и деформацией, возникающей под действием этого напряжения. Модуль сдвига представляет собой коэффициент пропорциональности, связывающий напряжение сдвига с касательной деформацией. Коэффициент Пуассона характеризует отношение относительного поперечной деформации тела к относительной продольной деформации при одноосном растяжении. Коэффициент Пуас-



сона является одной из основных характеристик материала, которая необходима во многих расчетах.

Связь между напряжениями и деформациями в условиях плоского напряженного состояния (при одноосном растяжении материала) при деформациях, не превышающих предел упругости, описывается зависимостью [3]:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{E_{11}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} & \frac{E_{11}\nu_{21}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} & 0 \\ \frac{E_{22}\nu_{12}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} & \frac{E_{22}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} & 0 \\ 0 & 0 & G_{12} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (2)$$

Матрица жесткости включает характеристики, которые могут быть измерены достаточно легко – это модули упругости в направлении, совпадающем с осью нагружения  $E_{11}$  и перпендикулярном оси нагружения  $E_{22}$ , и характеристики, определение которых вызывает затруднения – модуль сдвига  $G_{12}$  и коэффициенты Пуассона  $\nu_{12}$  и  $\nu_{21}$ , поскольку процедура их определения для целлюлозно-бумажных материалов не стандартизирована.

Сведения о величине коэффициента Пуассона, приводимые в литературе, отличаются весьма значительно. По данным Д.М. Фляте, она составляет для писчей бумаги 0,40 и 0,14; для газетной – 0,31 и 0,15, для мешочной – 0,23 и 0,11 в машинном и поперечном машинному направлениях соответственно [4]. По данным зарубежных исследователей, для неориентированных лабораторных отливок величина коэффициента Пуассона составляет 0,273, а для промышленных бумаг 0,1...0,5 в зависимости от анизотропии [5].

В эксперименте использованы образцы печатных и упаковочных видов бумаги и картона, занимающих ведущее место в ассортименте отечественной бумажной промышленности, и различающиеся по композиции, массе  $1 \text{ м}^2$ , числу слоев и технологии формования: газетная бумага с массой  $45 \text{ г/м}^2$ , офсетная бумага  $60 \text{ г/м}^2$ , картон крафт-лайнер  $140 \text{ г/м}^2$ , картон топ-лайнер  $125 \text{ г/м}^2$ , картон тест-лайнер  $125 \text{ г/м}^2$ .

Образцы для испытаний были вырезаны по фигурному шаблону согласно ГОСТ 1497–84 [6], рис.1, чтобы зона разрушения гарантированно попала в узкую зону, где производятся измерения. Образцы изготовлены в машинном, поперечном направлении и под углом  $45^\circ$  к машинному направлению.

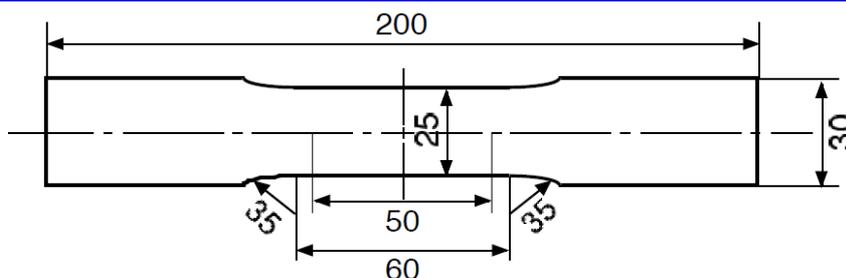
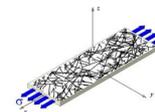


Рис.1 Фигурный шаблон образцов для испытаний

В процессе испытания на растяжения образцов на разрывной машине Тестсистема 101-0,5 была произведена фотосъемка со стационарно установленной камеры с разрешением 24 мегапикселя (6016×4016), режим sRGB, 24 бит со скоростью 2 кадра, в секунду. Использована камера NIKON D600, объектив AF-S Micro-Nikkor 60/2.8, фокусное расстояние 60 мм, диафрагма f/8, выдержка 1/100 с, светочувствительность ISO 1600. В процессе обработки цифровых фотографий измеряли расстояния в пикселях между продольными краями образца и между нанесенными на образец поперечными линиями и, сравнивая данные с результатами измерений не растянутых образцов, рассчитывали продольное удлинение  $\Delta l$ , поперечное сжатие  $\Delta b$ , и коэффициент Пуассона  $\nu$ . рис. 2. При испытании образца, вырезанного в направлении MD, определяли коэффициент Пуассона  $\nu_{12}$ , а для образцов, вырезанных в направлении CD –  $\nu_{21}$ .

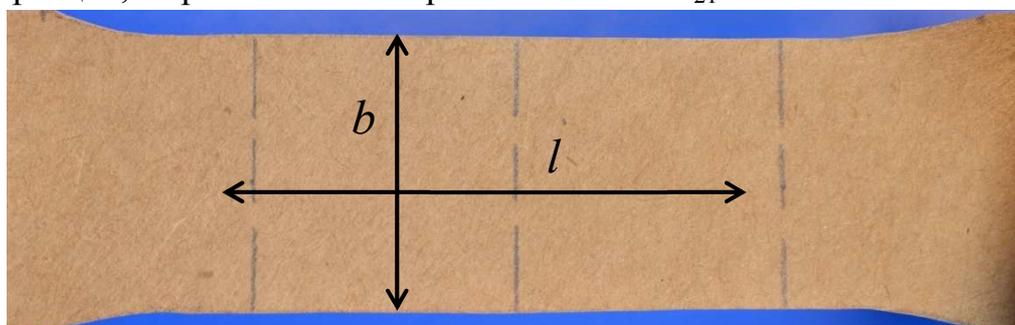
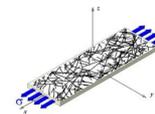


Рис. 2 Определение продольного удлинения и поперечного сжатия при растяжении образца

Для каждого измерения рассчитывался коэффициент Пуассона:

$$\nu = -\frac{\Delta l}{\Delta b} \quad (3)$$

При растяжении образца в продольном направлении, он сжимается в поперечном, и соотношение деформаций определяется степенью ориентации волокна в структуре. Растяжимость образцов в поперечном направлении существенно выше, чем в машинном, поскольку в поперечном направ-



лении деформируются преимущественно связи между волокнами, а в машинном – собственно волокна. Соответственно, эти факторы влияют на поперечное сжатие.

Результаты измерений приведены в виде графиков зависимости удлинения, сжатия от времени и коэффициента Пуассона от удлинения для каждого испытанного образца (из серии параллельных) и среднее из них. Примеры для образцов топ-лайнера, вырезанных в поперечном направлении, приведены на рис. 3.

Экспериментальные кривые изменения удлинения и сжатия для параллельных образцов могут отличаться, иногда достаточно существенно. В отдельных случаях изменения продольных или поперечных размеров на соседних кадрах не наблюдается. Тем не менее, средние кривые показывают равномерное увеличение удлинений и сжатий.

Вычисленные значения коэффициента Пуассона по каждому снимку оказались очень чувствительными к величинам  $\Delta l$  и  $\Delta b$ . Изменение ширины образца в 1 пиксель приводит к существенному изменению коэффициента Пуассона. Поэтому экспериментальные кривые для отдельных образцов часто показывают скачкообразные изменения.

В связи с упруговязкопластической природой целлюлозно-бумажного материала, средние кривые показывают некоторое снижение значения коэффициента Пуассона в процессе деформирования и последующего разрушения образца. Поэтому, поскольку коэффициент Пуассона относится к константам упругости, за результат принимали среднее значение для точек в зоне ниже эффективной точки ( $\sigma_3, \varepsilon_3$ ), рис. 3.

В табл. 1 представлены результаты определений коэффициента Пуассона. Коэффициент Пуассона для образцов в машинном направлении соответствует  $\nu_{12}$ ; коэффициент Пуассона для образцов в поперечном машинном направлении соответствует модулю  $\nu_{21}$ ; коэффициент Пуассона для образцов, вырезанных под углом  $45^\circ$  по отношению к машинному направлению, соответствует  $\nu_{45}$ .

Наибольшая величина коэффициента Пуассона в машинном направлении у крафт-лайнера – 0,344, наименьшая – у тест-лайнера 0,221; в поперечном направлении наибольшая – у крафт-лайнера 0,194, наименьшая – у офсетной бумаги 0,130; под углом  $45^\circ$  к машинному направлению имеет величину промежуточную между машинным и поперечным направлениям и существенно ближе к поперечному, чем к машинному.

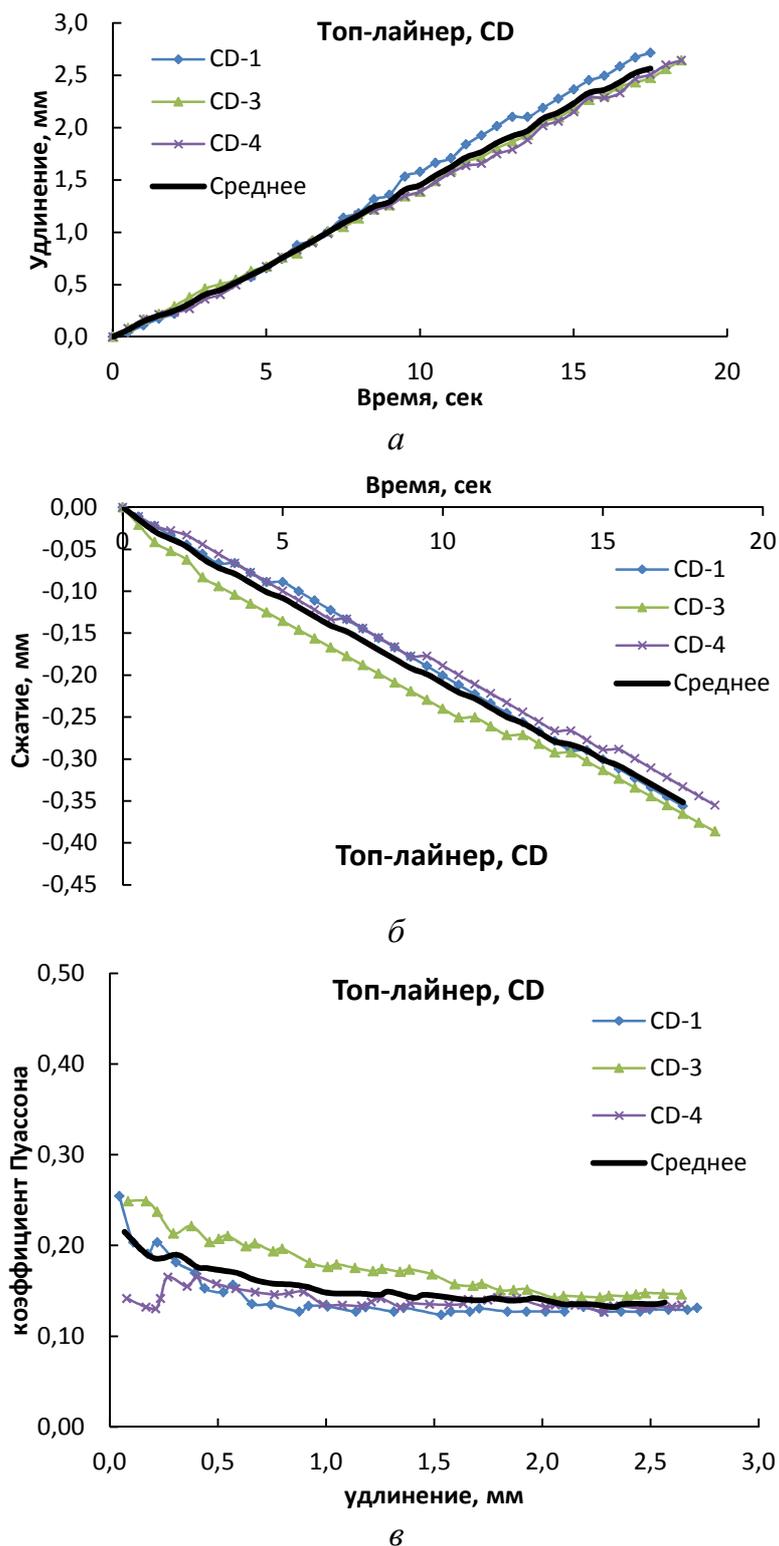
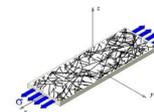


Рис. 3. Динамика изменения деформаций и коэффициента Пуассона для образца в процессе испытания на примере картона топ-лайнер: *а* – продольной деформации, *б* – поперечной деформации, *в* – коэффициента Пуассона

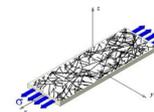


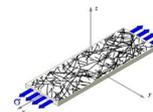
Таблица 1. Результаты определения коэффициента Пуассона

Образец	Направление	Коэффициент Пуассона	Анизотропия $\nu_{12}/\nu_{21}$
Офсетная бумага	$\nu_{12}$	0,276	2,12
	$\nu_{21}$	0,130	
	$\nu_{45}$	0,139	
Газетная бумага	$\nu_{12}$	0,264	1,60
	$\nu_{21}$	0,165	
	$\nu_{45}$	0,184	
Картон топ-лайнер	$\nu_{12}$	0,260	1,70
	$\nu_{21}$	0,153	
	$\nu_{45}$	0,183	
Картон тест-лайнер	$\nu_{12}$	0,221	1,37
	$\nu_{21}$	0,161	
	$\nu_{45}$	0,179	
Картон крафт-лайнер	$\nu_{12}$	0,344	1,77
	$\nu_{21}$	0,194	
	$\nu_{45}$	0,198	

Данные подтверждают, что структура целлюлозно-бумажных материалов с выраженной преимущественной ориентацией волокон обладает анизотропией не только прочности и жесткости, но и коэффициента Пуассона, которая зависит от степени ориентации волокна и композиции бумаги и картона по волокну при повышенной роли длины волокна.

#### Список литературы

1. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2002. 440 с.
2. Ашкенази Е.К. Анизотропия древесины и древесных материалов. М.: Лесн. пром-сть, 1978. 224 с.
3. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. / под ред. проф. Т. Ёкобори. М.: Химия, 1987. 400 с.
4. Фляте Д.М. Свойства бумаги. Изд. 3-е, перер. и доп. М.: Лесн. пром-сть, 1986, 680 с.
5. Papermaking Science and Technology. Book 16: Paper physics / Niskanen Kaarlo, Kajanto Isko, Pakarinen Pekka. Otaniemi, 2008. Vol.16. 324 p.
6. ГОСТ 1497–84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. М.: Стандартинформ, 2008. 24 с.



## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ КРАФТ-ЛАЙНЕРА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ

**О.С. Беляев<sup>1</sup>, Я.В. Казаков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ОАО «Архангельский ЦБК», г. Новодвинск, Россия

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия

*Оценена взаимосвязь между физико-механическими характеристиками картона-лайнера и характеристиками, полученными неразрушающими методами исследования: ультразвуковым методом определения анизотропии жесткости при растяжении на приборе L&W TSO Tester и оптическим методом оценки неоднородности структуры на анализаторе формования PTA-Line Formation Tester. Представлена возможность прогнозирования прочности крафт-лайнера с применением линейных многофакторных регрессионных моделей.*

## PROGNOSIS KRAFT LINER STRENGTH PROPERTIES ON RESULTS OF NONDESTRUCTIVE TESTING

**O.S. Belyaev<sup>1</sup>, Y.V. Kazakov<sup>2</sup>**

Arkhangelsk PPM, Novodvinsk, Russia

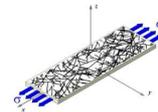
Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

*The relationship between the physical and mechanical characteristics of the kraft-liner and characteristics obtained by non-destructive methods of investigation are presented. Ultrasonic method for determining the tensile stiffness anisotropy on L&W TSO Tester and optical method of evaluating the heterogeneity of the structure on the PTA-Line Formation Tester are used. The possibility to predict the strength of kraft liner using multivariate linear regression models is presented.*

Наиболее массовым и перспективным продуктом целлюлозно-бумажной промышленности России в настоящее время является тарный картон, который используется для производства гофрокартона и тары.

Картон подчиняется общим физическим и физико-механическим закономерностям материалов, но с другой стороны проявляет своеобразные, а порой и уникальные свойства, обусловленные его структурой и способом производства.

Развитие методов оценки физико-механических свойств картона и поиска взаимосвязи этих свойств с процессами формирования структуры в последнее время направлено, прежде всего, на разработку быстрых и неразрушающих процедур контроля. Причём последние разработки позволяют оценивать жёсткость и другие свойства картона непосредственно при работе КДМ в непрерывном режиме [3].



Для оценки взаимосвязи физико-механических характеристик картона-лайнера и характеристик полученных неразрушающими методами, были отобраны образцы крафт-лайнера массой  $1 \text{ м}^2$  115, 140 и 170 г. Композиция крафт-лайнера включает сульфатную хвойную ЦВВ и лиственную полуцеллюлозу. Испытания проведены в лаборатории ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Образцы представляют собой полосу картона длиной 6300 мм и шириной 300 мм, длина полосы соответствует ширине КДМ. Всего было отобрано по 5 образцов для каждой массы  $1 \text{ м}^2$  картона. Подготавливались образцы с помощью подрезчика L&WSampleTrimmer, измерения проводились в одной точке с шагом 100 мм, соответствующему шагу измерений на TSO-тестре, всего выполнено 62 измерения для каждого образца.

В лабораторных условиях были определены характеристики анизотропии жесткости при растяжении ультразвуковым методом на приборе L&W TSO Tester:

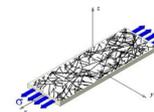
- $TSI_{MD}$  – индекс жесткости в машинном направлении;
- $TSI_{CD}$  – индекс жесткости в поперечном направлении;
- $TSI_{MD/CD}$  – соотношение индексов жесткости в машинном и поперечном направлении;
- $TSI_{Area}$  – площадь арахисоподобного эллипса жесткости при растяжении, измеренной по всем направлениям;
- $TSO-angle$  – угол TCO [3,4].

На анализаторе формования PTA-Line Formation Tester определены характеристики оценивающие неоднородности структуры:

- индекс формования  $I_f$ ,
- средний размер флокул в направлении осей OX и OY  $L_x$  и  $L_y$ , мм.
- средний угол ориентации флокул  $\theta$ ,
- характеристика неоднородностей с размерами 1, 2, 3, 6, 10 и 16 мм.

Так же определена толщина картона  $\delta$ , мкм, на приборе L&W Micrometer и масса  $1 \text{ м}^2$   $m$  по данным с АСУТП.

Стандартные физико-механические характеристики, такие как жёсткость при изгибе  $S_{bCD}$ , кН·м, сопротивление сжатию короткого образца  $SCT$ , кН/м и сопротивление продавливанию  $\Pi$ , кПа были определены на приборах Messmer Buchel 116, ИТС-403 (Иваново) и L&W Bursting Strength Tester соответственно.



Для всех измеренных характеристик проведена статистическая обработка [5], а также рассчитаны коэффициенты парной корреляции. Коэффициенты рассчитывались для средних значений по 5 образцам в каждой точке измерения по ширине КДМ, таким образом, общий объем обработанной выборки составил 310 измерений, а выборки для корреляционного анализа – 62 усредненных значения. Результаты расчёта коэффициентов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты корреляции между неразрушающими и механическими характеристиками картона

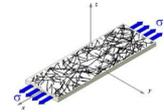
$y \setminus x$	$\delta$	$m \text{ 1 м}^2$	$TSI_{CD}$	$TSI_{MD/CD}$	$TSI_{Area}$	$TSO\text{-angle}$	$I_\phi$	1 мм	3 мм	6 мм
115 г/м <sup>2</sup>										
П	-0,50	0,39	0,62	-0,62	0,63	-0,03	0,05	-0,22	0,17	-0,02
$SCT_{CD}$	-0,85	0,67	0,91	-0,91	0,91	-0,42	0,40	-0,31	0,14	0,18
$S_b^{CD}$	-0,76	0,64	0,87	-0,84	0,88	-0,15	0,36	-0,45	0,08	0,17
140 г/м <sup>2</sup>										
П	-0,33	0,10	0,68	-0,65	0,68	-0,49	-0,28	-0,05	-0,10	0,22
$SCT_{CD}$	-0,40	0,24	0,78	-0,81	0,77	-0,54	0,13	-0,28	-0,19	0,16
$S_b^{CD}$	-0,47	0,32	0,77	-0,76	0,76	-0,64	0,08	-0,10	-0,17	0,22
170 г/м <sup>2</sup>										
П	-0,37	0,19	0,59	-0,59	0,58	-0,38	-0,05	-0,28	-0,23	-0,05
$SCT_{CD}$	-0,41	-0,01	0,67	-0,68	0,67	-0,59	0,06	-0,14	-0,10	0,05
$S_b^{CD}$	-0,44	0,13	0,82	-0,82	0,81	-0,68	-0,11	-0,14	0,13	-0,29

Как видно из представленной таблицы, наибольшие коэффициенты парной корреляции показатель сопротивление продавливанию имеет со значениями  $TSI_{CD}$ ,  $TSI_{MD/CD}$ ,  $TSI_{Area}$  и толщины картона. С другой стороны, в литературных источниках указывается [1], что сопротивление продавливанию также имеет достаточно большие коэффициенты корреляции и со значений характеристик неоднородностей с размерами 3 и 6 мм, что в нашем исследовании мы не наблюдаем.

Характеристики жесткости при сжатии  $SCT_{CD}$  и изгибе  $S_b^{CD}$  имеют наибольшие коэффициенты корреляции также со значениями  $TSI_{CD}$ ,  $TSI_{MD/CD}$ ,  $TSI_{Area}$  и толщины картона.

В целом зависимость между стандартными физико-механическими характеристиками и характеристиками, определяемыми неразрушающими методами, согласно представленной таблице есть.

Полученные результаты позволяют сделать предположение о возможности прогнозирования величины сопротивления продавливанию, жесткости при изгибе и сопротивление сжатию короткого образца крафт-



лайнера на основании не только измерения толщины и профиля ТСО, но и с учетом неоднородности структуры картона, оцениваемой на анализаторе формования. Причем все исходные данные могут быть получены неразрушающими методами.

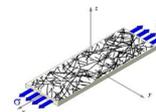
Для проведения регрессионного анализа были отобраны неразрушающие характеристики:  $X_1 - TSI_{CD}$ ;  $X_2 - TSI_{MD/CD}$ ;  $X_3 - TSO-angle$ ;  $X_4 -$  толщина;  $X_5 -$  масса  $1 \text{ м}^2$ ;  $X_6 -$  индекс формования;  $X_7 -$  характеристика неоднородностей с размерами 3 мм;  $X_8 -$  характеристика неоднородностей с размерами 6 мм. В качестве модели принято линейное уравнение.

В качестве выходных параметров приняты механические характеристики: сопротивление продавливанию, сопротивление сжатию короткого образца в поперечном направлении и жесткость при изгибе в поперечном направлении. Результаты регрессионного анализа представлены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты уравнений регрессии  $b_i$  коэффициент множественной корреляции  $R$  и погрешность аппроксимации  $\delta$ , % для выборки из 62 измерений

		115 г/м <sup>2</sup>			140 г/м <sup>2</sup>			170 г/м <sup>2</sup>		
$x_i$	$b_i$	П	$SCT_{CD}$	$S_b^{CD}$	П	$SCT_{CD}$	$S_b^{CD}$	П	$SCT_{CD}$	$S_b^{CD}$
	$b_0$	285,8	1,331	-0,969	693,7	4,479	-0,078	558,6	3,949	0,144
$TSI_{CD}$	$b_1$	43,34	0,173	0,157	41,66	-0,189	0,081	27,46	0,049	0,097
$TSI_{MD/CD}$	$b_2$	-22,48	-0,168	0,074	1,09	-0,964	0,0091	-48,83	-0,369	-0,13
$TSO-angle$	$b_3$	1,10	0,0004	0,0045	-0,39	0,0002	-0,0014	0,59	-0,012	-0,0049
$\delta$	$b_4$	1,74	0,0043	0,0008	-0,51	0,0098	-0,0005	-1,37	-0,0009	0,0023
$m \text{ 1 м}^2$	$b_5$	-1,53	-0,0012	0,0020	-0,17	-0,0065	0,0011	2,72	-0,0025	0,00001
$I_\phi$	$b_6$	-0,36	0,0001	0,0005	-0,69	0,0021	0,0003	0,038	0,0011	-0,0002
3 мм	$b_7$	0,44	0,0005	-0,0009	0,35	-0,0001	-0,00001	-0,68	0,0004	0,0016
6 мм	$b_8$	0,11	0,0003	-0,0004	0,15	-0,0009	-0,0001	0,24	0,0030	0,0002
	$R$	<b>0,736</b>	<b>0,920</b>	<b>0,944</b>	<b>0,733</b>	<b>0,847</b>	<b>0,780</b>	<b>0,643</b>	<b>0,749</b>	<b>0,854</b>
	$\delta, \%$	15,2	0,05	0,02	17,53	0,07	0,03	24,0	0,08	0,03

Из таблицы мы видим, что уравнения имеют значения коэффициента множественной корреляции  $R = 0,64...0,94$ . Это значит, что полученные уравнения можно применять для прогнозирования характеристик прочности картона. Для картона всех масс  $1 \text{ м}^2$ , теснота множественной связи увеличивается, а погрешность аппроксимации снижается в ряду П –  $SCT_{CD}$  –  $S_b^{CD}$ . То есть при прогнозировании характеристики прочности – сопротивление продавливанию – в данном случае проявляются определенные затруднения. Достаточно высокая величина погрешности аппроксимации свидетельствует о необходимости новых путей прогнозирования этой характеристики. Все это подтверждает, что кроме физических и упругих



свойств, требуется информация о структурно-размерных свойствах волокон, формирующих структуру картона.

Результаты аппроксимации для характеристик жесткости при сжатии и изгибе существенно лучше, а погрешность не превышает ошибки определения характеристик, получаемых при параллельных определениях.

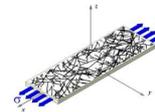
В связи с этим нами предлагается следующая технология прогнозирования стандартных характеристик прочности крафт-лайнера по результатам неразрушающего контроля.

На первом шаге, с применением полученных уравнений регрессии, рассчитывается «усредненное по тамбуру» значение прогнозируемой величины. На втором шаге – создается гладкий профиль по ширине КДМ с применением профилей  $TSI_{CD}$ ,  $TSI_{MD/CD}$ , и  $TSO-angle$ . И, на завершающей стадии, вносятся корректировки с учетом неоднородности структуры, и характеристик формования.

*Работа выполнена на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России*

#### Список литературы

1. BernieJ-P. Measuring formation of paper – PaperPerfect method. Lorentzen&Wettré. KistaSnabbtryck, Sweden. 2004. 25 p.
2. Беляев О.С. Казаков Я.В. Взаимосвязь макроструктуры и физико-механических свойств картона // Вестник Казанского технологического университета т.17. № 23, 2014. с.47–50.
3. Белоглазов В.И., Гурьев А.В., Комаров В.И. Анизотропия деформативности и прочности тарного картона и методы ее оценки. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2005. 252 с.
4. Lindblad, G., Fürst T. The ultrasonic measuring technology on paper and board. Lorentzen&Wettré, ElandersTofters AB, 2001. 100 p.
5. Комаров В.И., Владимирова Т.М., Жабин В.И., Заляжных В.В., Коптелов А.Е., Третьяков С.И. Применение статистических методов контроля и управления качеством технологических процессов, услуг и продукции: Учеб. пособие. Архангельск: Изд-во Арх. гос. техн. ун-т, 2009. 179 с.



## РАЗМОЛ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ В НОЖЕВОЙ МАШИНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНИРОВАННОЙ НОЖЕВОЙ ГАРНИТУРЫ

**М.А. Карбышев, Ю.Д. Алашкевич**

*ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»  
г. Красноярск, Россия*

*В статье представлена эффективность использования пространственной гарнитуры, за счет широкого диапазона режимов траектории движения волокнистого материала, через рабочую ножевую полость.*

## GRINDING PULPS IN A STABBING MACHINES USING BLADE COMBINED SETS

**M.A. Karbyshev, Yu.D. Alashkevich**

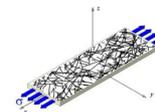
*FGBEU "Siberian State Technological University" Krasnoyarsk, Russia*

*The article describes the efficiency of spatial sets, due to the wide range of modes trajectory of the fibrous material through a working knife cavity.*

Сложность процесса размола обусловлена, с одной стороны, строением растительных волокон, а с другой стороны, теми многообразными, еще недостаточно изученными явлениями, которые при этом происходят в водно-волокнистой суспензии [2,3]. Как известно, изучение природы явлений, происходящих с растительными волокнами при размоле, и их последствий при формировании бумажного полотна и придании ему требуемых свойств, привело к появлению различных гипотез относительно размола [3,6].

На кафедре МАПТ проводятся научные исследования, направленные на оценку воздействия на волокнистую массу ножевой гарнитуры с пространственным расположением (рис. 1) ножей, изменяющихся в трёх плоскостях  $XYZ$  с учётом углов установки и углов скрещивания ножей ротора с ножами статора, с целью проектирования новых гарнитур более эффективных с точки зрения энерго- и ресурсосберегающих технологий [4].

Прежде, воздействие ножевой гарнитуры на волокно оценивали по технологическому параметру секундной режущей длине гарнитуры. Как показали исследования, расчет данного параметра по традиционной формуле не способен дать полную информацию о гарнитурах с пространственным расположением ножей в трёх плоскостях  $XYZ$ .



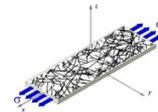
В процессе размолла волокнистых суспензий в ножевых размалывающих машинах, наряду с механическим воздействием на волокно ножевой гарнитуры, возникают также гидродинамические явления в потоке, энергетическая оценка которых позволяет судить о способности их оказывать влияние на размол волокна [1,3]. Поэтому объяснения механизма воздействия на волокно при использовании «механических» теорий размолла зачастую не стыкуются с основными закономерностями размолла, объясняющими эти процессы, с точки зрения гидродинамических воздействий на волокно, при течении волокнистой суспензии в рабочих органах размалывающих машин.



Рис. 1. Ножевая размалывающая гарнитура с пространственным расположением ножей в трех плоскостях  $XYZ$

На специальной полупромышленной установке были проведены исследования влияния размольной межножевой рабочей полости на качество обрабатываемого волокнистого материала. В качестве размалываемого материала использовали суспензию сульфитной целлюлозы концентрацией 1 – 2 – 3 %. В процессе исследования устанавливали рабочий зазор между дисками 0,1 – 0,2 – 0,3 мм, частота вращения ротора менялась в пределах 1000 – 1500 – 2000 об/мин, изменяли геометрические характеристики размольной межножевой полости (рис. 1).

Волокнистая суспензия поступает под давлением в межножевую рабочую полость через входные окружные кромки. Ножи роторных колец захватывают массу и отбрасывают в межножевые канавки статорных колец. При этом на волокнистую суспензию оказывается ударное воздействие о боковые поверхности статорных ножей.



Скоростной напор преобразовывается в статическое давление, которое способствует перемещению волокнистой суспензии через межножевую рабочую полость. В зависимости от концентрации суспензии и природных свойств волокна, в предлагаемой размалывающей гарнитуре, в отличие от известных решений, режим движения массы в рабочей межножевой полости, раскладка нормальных и касательных составляющих окружающих скоростей и усилий в точках пересечения режущих кромок ножей ротора и статора, углы их пересечения, наклона к радиусу и т. д., задаются на стадии настройки рисунка рабочих поверхностей на требуемое исполнение.

Это позволяет повысить размалывающую способность данной гарнитуры для различных видов волокнистых полуфабрикатов.

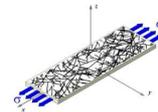
В результате исследований выяснилось, что при использовании гарнитуры с конической межножевой полостью прирост градуса помола до 60 °ШР осуществляется интенсивнее в 2 раза по сравнению с гарнитурой, имеющей волнообразную межножевую полость. При этом расход суспензии при ее обработке на гарнитуре с конической межножевой полостью, в 1,5 раза выше, чем на гарнитуре с волнообразной межножевой полостью. В тоже время, результаты определения физико-механических характеристик отливок, изготовленных из волокнистой массы, обработанных на гарнитуре с волнообразной межножевой полостью, выше в 1,7 раза, по сравнению со свойствами отливок из массы, обработанной на гарнитуре с конической межножевой полостью.

Эти явления можно объяснить более продолжительным пребыванием массы в зоне размола ножевой гарнитуры с волнообразной полостью размола.

Предварительное исследование процесса размола волокнистой массы с использованием гарнитуры оригинальной конструкции позволили повысить отдельные бумагообразующие свойства массы и физико-механические показатели отливок.

На гарнитуру получен патент [5]. Гарнитура с пространственным расположением ножей по сравнению с известными гарнитурами позволит:

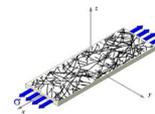
- интенсифицировать процесс размола за счет возможности настройки рисунка рабочей поверхности гарнитуры на требуемое исполнение, в зависимости от концентрации суспензии и вида материала;



- повысить эффективность и высокое качество размола за счет правильного выбора режима траектории пути прохождения волокнистого полуфабриката через рабочую межножевую размольную полость;
- снизить энергозатраты за счет наиболее полного использования механического и гидродинамического воздействия на волокнистый полуфабрикат;
- повысить производительность за счет сокращения количества циклов прохождения волокнистого полуфабриката через межножевую полость в единицу времени, при сохранении качества размола.

### Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д. и др. Машины для получения и размола волокнистой массы: Учеб. пособие / Ю.Д. Алашкевич, В.П. Барановский, Ф.И. Мицкевич и др. Красноярск: ЮГУ, 1980. 131 с.
2. Легоцкий С.С., Гончаров В.Н. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 224 с.
3. Лумиайнен И. Новая теория может улучшить практику // Pulp and paper international. 1991. № 11. С. 26–28.
4. Набиева А.А. Оценка влияния и совершенствование основных технологических параметров ножевых размалывающих машин: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03: защищена 14.09.2004 / А.А. Набиева. Красноярск, 2004. 182 с.
5. Размалывающая гарнитура дисковой мельницы автор(ы): Алашкевич Ю.Д, Ковалев В.И, Карбышев М.А, Кожухов В.А, Барановский В. П. № документа 02314380. Красноярск, 2007 г.
6. Шитов Ф.А. Технология целлюлозно-бумажного производства. М.: Лесн. пром-сть, 1978. 382 с.



## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ БУМАЖНОГО ЛИСТА

**И.В. Лебедев, Я.В. Казаков**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*В работе описан алгоритм создания математической модели структуры бумажного листа. Алгоритм включает три этапа: расчет геометрических характеристик массива волокон, построение 3D-моделей отдельных волокон и укладка волокон в трехмерной структуре. Представлены результаты обработки опытных данных с использованием описанных алгоритмов.*

## THE MATHEMATICAL MODEL OF PAPER SHEET STRUCTURE

**I.V. Lebedev, Y.V. Kazakov**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*The paper presents a mathematical model structure of a paper's sheet obtained by processing experimental data using various numerical methods and algorithms. The resulting model is implemented in three stages: definition of the fibers geometrical characteristics, development of an algorithm for creating a fibre 3D model and placement of the fibers in the sheet area.*

Создание 3D-модели бумажного полотна – перспективное направление для анализа и получения заданного набора свойств конечного материала. При построении модели ей придается тот же набор свойств и параметров, что и у исходного материала, что позволяет получить наглядное представление зависимости механических и транспортных свойств моделируемых образцов от изменяемых факторов. Для построения 3D-модели необходимо получить математическую модель структуры бумажного листа. Для этого первоначально определяются геометрические характеристики волокна, после этого создаются алгоритмы получения 3D-моделей отдельных волокон и в завершении производится укладка полученных волокон в пространстве. Ниже каждый этап раскрывается подробнее.

Исследование [1] распределения геометрических характеристик было выполнено на образцах хвойной сульфатной целлюлозы: беленой и небеленой с числом каппа 51,4, размолотых до 20, 30 и 60 °ШР. Образцы проанализированы на автоматическом анализаторе волокна Fiber Tester с получением выборки по ~20000 волокон [2]. Обработка результатов производилась с помощью ПО Fiber tester и с помощью специального программного обеспечения [3], рис. 1.

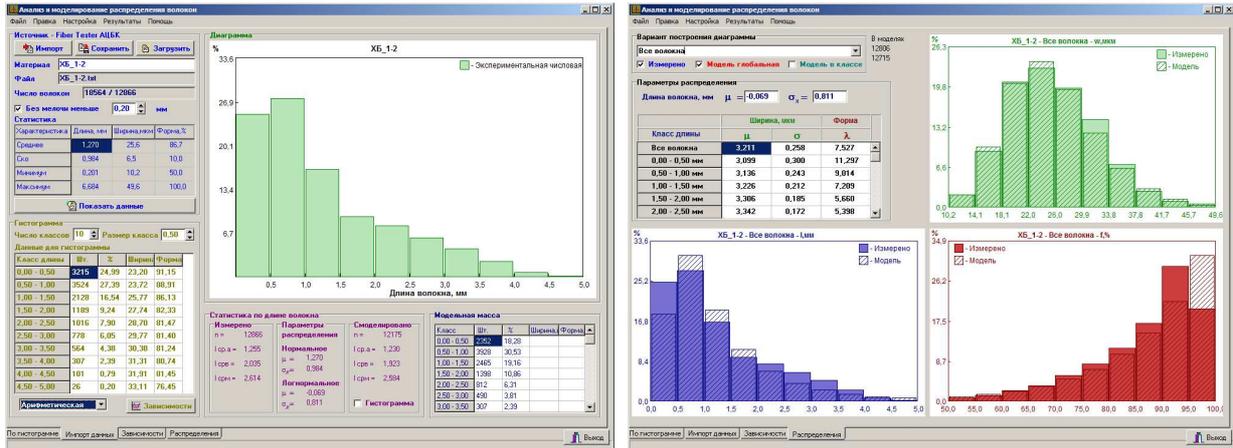
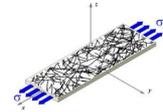


Рис.1. Обработка результатов геометрии волокон с помощью ПО [3]

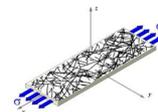
В результате были выявлены зависимости ширины и кривизны волокон от длины и получены уравнения, отражающие зависимости между длиной волокна в классе и параметрами распределения ширины ( $\mu$ ,  $\sigma$ , лог-нормальное распределение) и кривизны волокна ( $\lambda$ , экспоненциальное распределение), табл. 1, которые позволяют получить выборки волокон с заданной длиной, и рассчитать ширину и кривизну каждого модельного волокна.

Таблица 1. Уравнения для расчета параметров распределения ширины и кривизны волокна от длины волокна  $l$

Вид целлюлозы	Параметр	Полученные уравнения		
		20 °ШР	30 °ШР	60 °ШР
Беленая	$\mu$	$\mu = 3,17 \cdot l^{0,037}$	$\mu = 3,25 \cdot l^{0,031}$	$\mu = 3,24 \cdot l^{0,0349}$
	$\sigma$	$\sigma = 0,30 \cdot l^{-0,343}$	$\sigma = 0,30 \cdot l^{-0,350}$	$\sigma = 0,31 \cdot l^{-0,371}$
	$\lambda$	$\lambda = 11,87 \cdot l^{-0,358}$	$\lambda = 11,32 \cdot l^{-0,506}$	$\lambda = 10,25 \cdot l^{-0,347}$
Небеленая	$\mu$	$\mu = 3,11 \cdot l^{0,060}$	$\mu = 3,21 \cdot l^{0,0507}$	$\mu = 3,25 \cdot l^{0,0445}$
	$\sigma$	$\sigma = 0,30 \cdot l^{-0,303}$	$\sigma = 0,30 \cdot l^{-0,299}$	$\sigma = 0,32 \cdot l^{-0,356}$
	$\lambda$	$\lambda = 14,36 \cdot l^{-0,354}$	$\lambda = 10,95 \cdot l^{-0,355}$	$\lambda = 10,19 \cdot l^{-0,328}$

На основе этого исследования был выработан алгоритм получения адекватной по длине, ширине и кривизне выборки волокон для моделирования структуры бумажного листа с заданной композицией по волокну, который заключается в следующем:

1) используя параметры распределения длины волокна, формируется выборка из заданного числа волокон, подчиняющаяся логарифмически нормальному распределению и определяется количество волокон в каждом классе длины;



2) для каждого из волокон в классе длины, используя параметры распределения ширины и кривизны волокна в классе, вычисленные по уравнениям из табл.1, рассчитывается ширина и кривизна каждого волокна в классе.

В результате каждое из модельных волокон получает характеристики – длину, ширину и кривизну.

Таким образом, для описания геометрических характеристик целлюлозы производится переход от масштабных массивов данных к нескольким базовым параметрам для каждого образца, и, используя параметры распределения, моделируется выборка волокон с адекватной вероятностно-статистической характеристикой.

Следующим этапом является создание трехмерной модели волокна, которая строится на основании информации о траектории волокна, описываемой кривой линией, и информации о поперечном сечении волокна, имеющего форму эллипса с различной величиной сплюснутости [4,5].

Для моделирования траектории волокон используются параметрически задаваемые кривые Безье третьего порядка, которые строятся по четырем точкам (0..3) и отвечают зависимости:

$$x(t) = a_x t^3 + b_x t^2 + c_x t + x_0 \quad (1)$$

$$y(t) = a_y t^3 + b_y t^2 + c_y t + y_0, \quad (2)$$

где  $a_x, b_x, c_x$  и  $a_y, b_y, c_y$  – коэффициенты, определяемые через координаты  $x_i, y_i$  точек 0..3.

Для проведения моделирования разработана программа для ЭВМ [6], алгоритм включает в себя 3 этапа: 1) расчет траектории волокна в плоскости; 2) расчет поперечного сечения волокна; 3) трехмерное представление образа волокна. Исходными данными для моделирования траектории расположения волокна в плоскости листа являются: длина волокна,  $l$ , мм; фактор формы  $f$  (кривизна); угол к определяющему направлению  $\alpha$ ; координаты  $(x_c, y_c)$  центра волокна. Координаты базовых точек кривой Безье  $(x_i, y_i)$ , где  $i=0..3$  подбираются по разработанному алгоритму, чтобы длина и кривизна кривой соответствовали заданию. Варьируя число звеньев в ломаной линии, составляющей кривую Безье, можно добиться заданной гладкости кривой.

При моделирования поперечного сечения (профиля) волокна с шириной  $b$ , мкм, толщиной стенки волокна  $\delta$ , мкм и степенью сплюснутости  $t$ , %, в качестве геометрической основы принят многоугольник в форме эллипса с числом ребер  $n$  от 4 до 36, рис. 2.

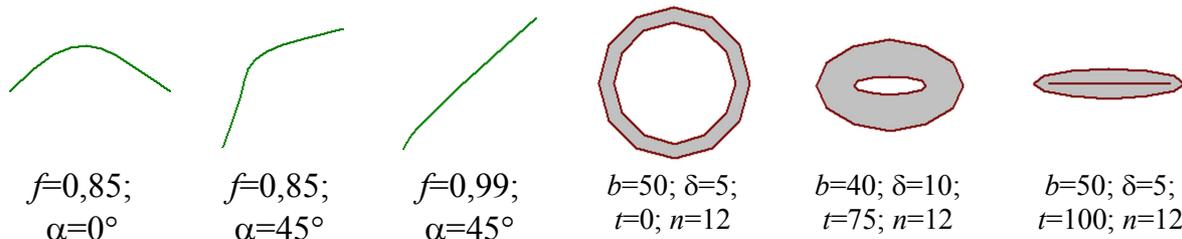
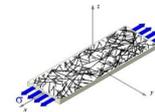


Рис.2. Результаты моделирования траектории и профиля волокон по программе [6]

При построении трёхмерного образа волокна в виде многогранника, выполняется расчет координат его вершин в трехмерном пространстве. Результаты моделирования хвойных волокон с длиной  $l = 2,9$  мм, шириной  $b = 50$  мкм и с различным фактором формы  $f$  и углом ориентации  $\alpha$  к оси  $X$  при использовании проекций различного типа представлены на рис. 3.

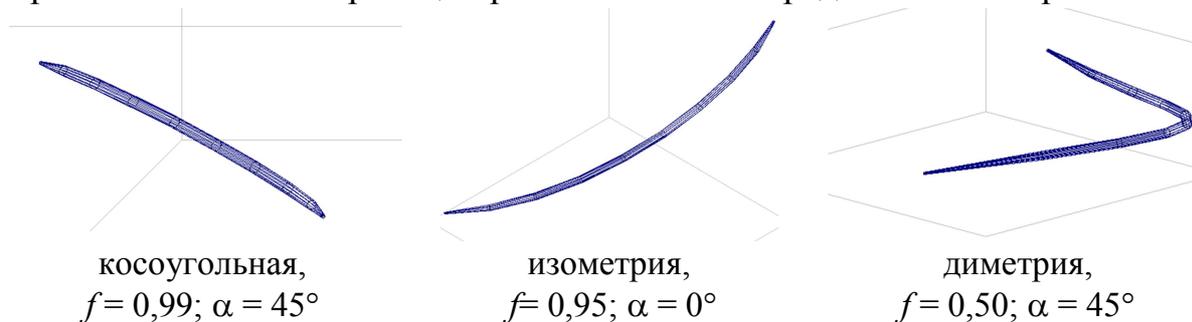


Рис. 3. Результаты трехмерного моделирования целлюлозных волокон [6]

Форма моделей соответствует изображениям волокон, получаемых при визуальном анализе формы окрашенных волокон в листе и данным электронной микроскопии. Это подтверждает корректность подхода при использовании кривых Безье, а установленные ранее параметры стохастической структуры с использованием законов распределения открывают путь к моделированию трехмерной структуры бумаги [5].

Следующей задачей является расположение волокон в пространстве, то есть создание модели бумажного полотна. Для решения этой задачи в литературе описан подход [7,8], в котором каждый слой моделируется из полученных волокон с длиной ( $l$ ), толщиной стенки ( $\delta$ ) и шириной ( $b$ ).

Моделирование выполняется на плоской поверхности, на которой последовательно располагаются волокна. В процессе моделирования, волокна все больше и больше представляют шероховатую поверхность, образующую развивающуюся сетку. Степень соответствия волокна этой поверхности определяется алгоритмом катящегося шара, который гарантирует, что пики в топографии будут исследованы, если впадины шире, чем диаметр шара (рис. 4). Продольная конформация волокон может быть изменена радиусом шара, как показано на рис. 5.

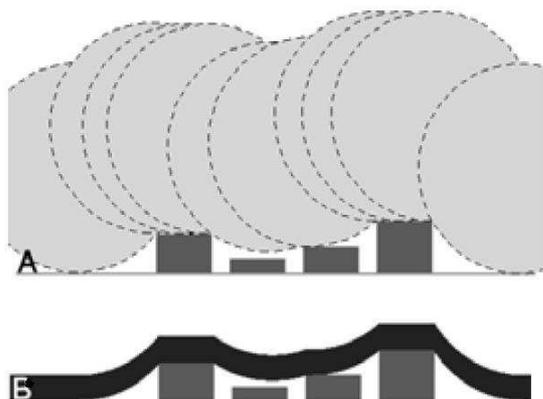
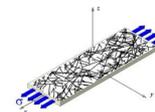


Рис.4. Принцип моделирования: *a* – применение алгоритма катящегося шара по поверхности; *б* – результирующая конформация волокна [7]

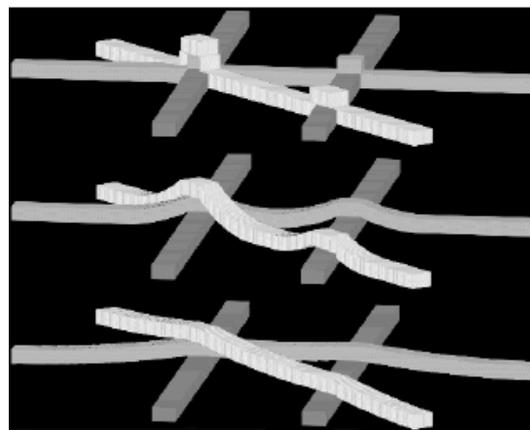


Рис.5. Различные конформации волокна: 1 –  $r = 0$  (шар не катится); 2 –  $r_1$ ; 3 –  $r_2$  ( $r_2 > r_1$ ) [7]

Верхний пример моделирования на рис. 5 показывает простейший пример конформации, когда радиус катящегося шара установлен в нуль. Это эквивалентно созданию модели просто путем добавления толщины волокна к существующей сборке волокна. Увеличение радиуса шара увеличивает жесткость волокон, что снижает плотность упаковки волокна за счет увеличения общего объема пустот.

Моделирование выполняется с помощью операций математической морфологии. Входными данными являются два изображения: обрабатываемое (поверхность со слоем волокон) и специальное (шар, катящийся по траектории, заданной в плоскости для укладываемого волокна).



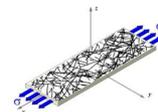
Рис.6. Пример модели [9]

Основной операцией при этом будет операция наращивания изображения **A** структурным элементом **B**, которая обозначается  $A \oplus B$  и задается выражением:

$$A \oplus B = \bigcup_{b \in B} A_b .$$

Для примера моделирования радиус шара был выбран постоянным, поэтому все волокна имеют одинаковую продольную прилегаемость, а, следовательно, и жесткость (рис. 6).

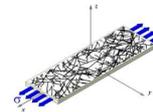
Таким образом, в данной работе разработан аппарат создания математической модели структуры бумажного листа, позволяющей построить



его 3D-модель и в дальнейшем провести анализ и прогноз деформационных и прочностных свойств полотна бумаги из выбранного материала.

### Список литературы

1. Лебедев И.В., Казаков Я.В. Математическая модель геометрических характеристик волокон в бумажной массе / В сб. «Работа целлюлозно-бумажных предприятий в современных условиях»: матер. и докл. 16-й Междун. научн.-техн. конфер. М.: ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2015. с.80–88.
2. Karlsson, Hakan. Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry/ AB Lorentzen&Werrte. 2006. 120 p.
3. Свид. № 2012612982 Российская Федерация. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Программа для анализа и моделирования распределения по длине и ширине целлюлозных волокон в бумажной массе (Моделирование фракционного состава). / Я.В. Казаков: заявитель и правообладатель ФГАОУ ВПО САФУ (RU). № 2012610536; заявл. 30.01.2012; опубл. 26.03.2012, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.
4. Лебедев И.В., Казаков Я.В. Алгоритмы создания 3D модели целлюлозного волокна. / В сб. «Использование и разработка инновационных экологически безопасных технологий переработки макулатуры при производстве всего спектра бумажно-картонной продукции»: матер. и докл. 15-й Междун. науч.-техн. конфер. 29-30 мая 2014 г. Караваяево. М.: ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2014. с.59–67.
5. Казаков Я.В. Трехмерное моделирование целлюлозных волокон. // В сб. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»: матер. IV Всерос. конф. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. Книга I. С. 57–59.
6. Свид. № 2012612983 Российская Федерация. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Программа для трехмерного моделирования целлюлозного волокна (3D Fiber). / Я.В. Казаков: заявитель и правообладатель ФГАОУ ВПО САФУ (RU). № 2012610543; заявл. 30.01.2012; опубл. 26.03.2012, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.
7. Dickson A., Doole N., Sampson W. Simulation of thickness distribution in random fiber networks. /Progress in paper physics seminar. Proceedings. //Helsinki University of Technology, TKK, Dipoli, Otaniemi, Espoo, Finland, 2–5 June 2008. P.291–294.
8. Лебедев И.В., Казаков Я.В. Методы анализа волокнистых структур с применением численных методов и 3D моделирования. / В сб. «Макулатура как основополагающее сырье в развитии производства бумажно-картонной, гофрокартонной продукции. Новые технологии, оборудование, экология на производствах ЦБП»: матер. и докл. 14-й Междун. науч.-техн. конфер. 23-24 мая 2013 г. Караваяево. М.: ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2013. с.98–104
9. Vincent R., Rueff M., Voillot C. 3-D computational simulation of paper handsheet structure and prediction of apparent density. // Tappi Journal. September, 2009. P.10–17.



## ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ МАССОПОДГОТОВКИ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БУМАГИ

Т.А. Королёва<sup>1</sup>, М.А. Иконникова<sup>1</sup>, О.Е. Романов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

<sup>2</sup>ООО «Макорус», Санкт-Петербург, Россия

*В статье представлены результаты исследования влияния ферментной обработки белёной лиственной сульфатной целлюлозы на изменение белизны бумаги и её реверсию. Положительный эффект снижения реверсии белизны бумаги зафиксирован, для образца бумаги, изготовленного из полуфабриката, отбеленного по схеме А/Д<sub>0</sub>-ЩОП-Д<sub>1</sub>. Снижение реверсии с использованием оптического отбеливателя составило 1,88 %, без оптического отбеливателя – 1,34 %.*

## EFFECT OF ENZYMATIC TREATMENT OF HARDWOOD KRAFT PULP IN THE STOCK PREPARATION PROCESSES ON QUALITATIVE CHARACTERISTICS OF THE PAPER

T. Koroleva<sup>1</sup>, M. Ikonnikova<sup>1</sup>, O. Romanov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

<sup>2</sup>"Makorus" Ltd, Saint-Petersburg, Russia

*The article presents the results of studies that show a positive effect of enzymatic treatment of bleached hardwood kraft cellulose on the change of paper brightness and its reversion. The positive effect of reducing of the paper brightness and its yellowing was observed for the sample A/D<sub>0</sub>-EOP-D<sub>1</sub>. Reduced aging paper with use optical brightener – 1,88 %, without the use of an optical brightener – 1,34 %.*

Рассмотрение бумаги с точки зрения продления её жизненного цикла и сохранения ценной оригинальной информации, обусловлено рядом моментов. Первое, с чего начинается механическое разрушение бумажного листа – это пожелтение его поверхности, основными факторами, влияющими на данный процесс, являются [1]:

1) окисление целлюлозы в процессе химической обработки, ведущее к появлению карбонильных и карбоксильных групп и их синэнергетическому эффекту воздействия;

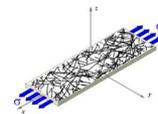
2) ионы кальция и натрия;

3) компоненты древесины: гемицеллюлозы, лигнин, смола;

4) соли металлов (железо, медь, марганец);

5) величина рН целлюлозной суспензии;

6) минеральные добавки.



Наибольшее влияние на сохранение стабильности белизны бумаги, оказывает количество кетонных (C=O) групп в компонентах белёного полуфабриката [1], они являются причиной преждевременного старения бумаги.

Небеленая лиственная целлюлоза наряду с кетонными группами содержит карбонильные, карбоксильные, а также группы гексенурановой кислоты в количестве 40-20 ммоль/кг целлюлозы в зависимости от температуры варки. Все эти группы целлюлозы в процессе отбелики могут превращаться в кетонные группы, их количество напрямую зависит от условий отбелики и вида белящего реагента.

Источником групп гексенурановой кислоты в лиственной сульфатной целлюлозе является ксилан. В силу хорошей избирательности современных белящих реагентов: диоксида хлора, кислорода, пероксида водорода, количество ксилана в белёной целлюлозе изменяется незначительно по отношению к небелёной. Содержание ксилана в небелёной лиственной целлюлозе достаточно велико, не менее 16 %.

Для повышения стабильности белизны бумаги из эвкалиптовой целлюлозы, предложена ферментная обработка белёной целлюлозы, суть которой заключается в гидролизе ксилана, сорбированного на поверхности волокна белёной целлюлозы [2].

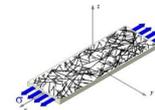
В данной работе было проведено исследование влияния ферментной обработки лиственной белёной сульфатной целлюлозы, полученной из древесины берёзы и осины Северо-западного региона на стабильность белизны бумаги. Композиция бумаги составлялась в соответствии с требованиями к офсетной бумаге.

Исходная белизна лиственных целлюлозных полуфабрикатов имела следующие значения:

1	$\Phi_1-D_0-Щ_1Г-D_1-Щ_2-D_2$	85,86 %;
2	$\Phi_1-D_0-Щ_1Г-D_1-Щ_2-D_2(\Phi)$	87,47 %;
3	$A/D_0-Щ_1ОП-D_1$	85,74 %;
4	$A/D_0-Щ_1ОП-D_1(\Phi)$	87,17 %.

Обработка ферментом ( $\Phi$ ) BioBrite<sup>®</sup> 100 производства Iogen Corporation (Канада) белёного образца целлюлозы проводилась по установленным ранее условиям: концентрация массы 8 %, продолжительность 3 часа, температура 50 °С, рН 5, расход фермента 100 г/т.

Стабильность белизны целлюлозы и бумаги оценивалась по реверсии и её снижению. Реверсия белизны определялась как разность между значе-



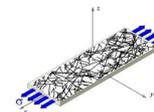
ниями белизны образца до и после термического старения, а снижение реверсии как разность между значениями реверсии белизны в контрольном образце и образце после обработки ферментом. Чем выше значение показателя снижения реверсии белизны, тем больше положительное влияние ферментной обработки на стабильность белизны целлюлозы и бумаги.

Результаты эксперимента приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Сравнение белизны бумаги (табл. 1) для всех образцов показывает, что процесс изготовления бумаги приводит к снижению её значения: в случае контроля на 3-4 % и в случае включения ферментной обработки белёной целлюлозы на 5-6 %. Достигнутый эффект прироста белизны целлюлозы после обработки ферментом для схемы отбели с гипохлоритом натрия – 1,43 % и для схемы А/Д<sub>0</sub>–Щ<sub>1</sub>ОП–Д<sub>1</sub> – 1,6 % в готовой бумаге уменьшился до 0,12 и 0,72 %, соответственно. Полученные данные свидетельствуют о неэффективности влияния ферментной обработки белёной целлюлозы при высоком расходе гипохлорита натрия, подаваемом на отбелку целлюлозы. Причиной этого может быть высокая степень окисления массы.

Таблица 1. Влияние ферментной обработки и оптического отбеливателя на белизну бумаги и её реверсию

№ схемы	Схема отбели	Применение оптического отбеливателя	Белизна бумаги, %	Прирост белизны, %	Реверсия белизны бумаги, %	Снижение реверсии белизны R <sub>конт.</sub> -R <sub>ферм.</sub> , %
1	Ф <sub>1</sub> -Д <sub>0</sub> -Щ <sub>1</sub> Г-Д <sub>1</sub> -Щ <sub>2</sub> -Д <sub>2</sub>	-	82,20	0,12	18,47	-0,14
2	Ф <sub>1</sub> -Д <sub>0</sub> -Щ <sub>1</sub> Г-Д <sub>1</sub> -Щ <sub>2</sub> -Д <sub>2</sub> (Ф)	-	82,32		18,61	
3	Ф <sub>1</sub> -Д <sub>0</sub> -Щ <sub>1</sub> Г-Д <sub>1</sub> -Щ <sub>2</sub> -Д <sub>2</sub>	+	100,49	1,56	35,36	-0,21
4	Ф <sub>1</sub> -Д <sub>0</sub> -Щ <sub>1</sub> Г-Д <sub>1</sub> -Щ <sub>2</sub> -Д <sub>2</sub> (Ф)	+	102,05		35,57	
5	А/Д <sub>0</sub> -Щ <sub>1</sub> ОП-Д <sub>1</sub>	-	81,03	0,72	18,80	1,34
6	А/Д <sub>0</sub> -Щ <sub>1</sub> ОП-Д <sub>1</sub> (Ф)	-	81,75		17,46	
7	А/Д <sub>0</sub> -Щ <sub>1</sub> ОП-Д <sub>1</sub>	+	103,80	0,94	35,83	1,88
8	А/Д <sub>0</sub> -Щ <sub>1</sub> ОП-Д <sub>1</sub> (Ф)	+	104,74		33,95	



Добавление оптического отбеливателя в количестве 6 кг/т приводит к нежелательному увеличению реверсии бумаги на 52,5 %, при этом (мнимый) уровень белизны бумаги достигнут более 100 % для всех исследуемых образцов. Включение ферментной обработки дополнительно увеличивает (мнимый) уровень белизны бумаги в среднем на 1,3 %, что в принципе может позволить сократить расход дорогостоящего оптического отбеливателя.

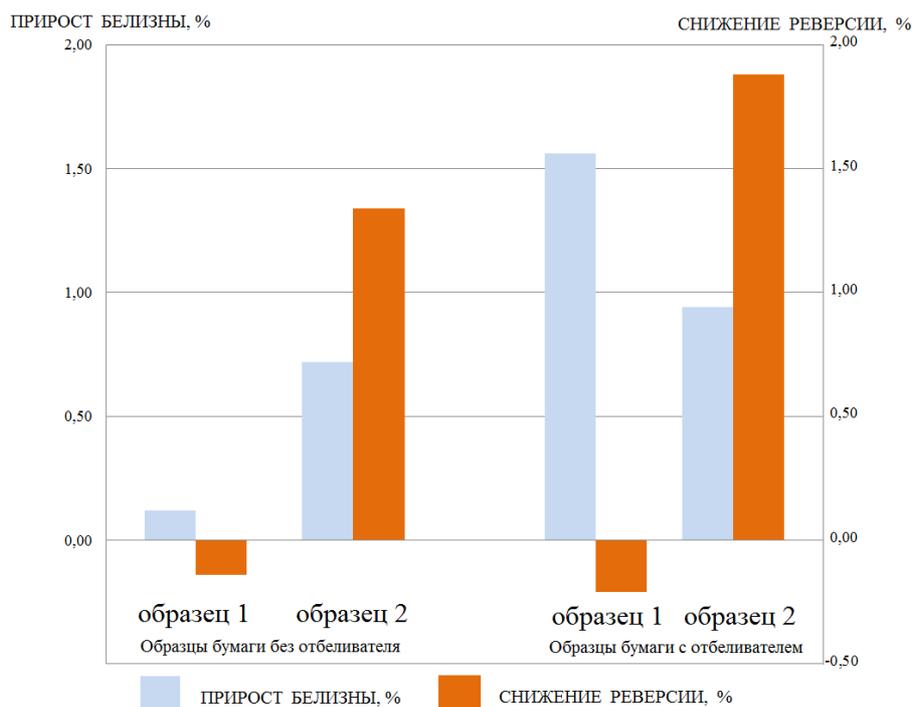
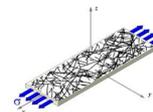


Рис. 1. Влияние ферментной обработки и оптического отбеливателя на белизну бумаги и её реверсию

Положительный эффект снижения реверсии белизны бумаги зафиксирован, как в случае исключения оптического отбеливателя, так и при его использовании, только для образца бумаги, изготовленного из полуфабриката, отбеленного по схеме А/Д<sub>0</sub>-Щ<sub>1</sub>ОП-Д<sub>1</sub>. Снижение реверсии с использованием оптического отбеливателя составило 1,88 %, без использования оптического отбеливателя – 1,34 %.

#### Список литературы

1. Рэпсон У.Г. Отбелка целлюлозы: Монография ТАППИ № 27. М.: Лесн. пром-сть, 1968. 283 с.
2. Valchev I., Tsekova P. Xylanase post-treatment as a progress in bleaching processes // University of Chemical Technology and Metallurgy, Dept. Pulp, Paper and Printing Arts, 2009. 312 p.



## ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ ОРИЕНТАЦИИ ВОЛОКНА НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БУМАГИ

**Я.В. Казаков, А.Н. Романова, Д.Г. Чухчин**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*В работе представлены результаты исследования по влиянию степени ориентации волокна на анизотропию деформационных свойств лабораторных образцов бумаги, изготовленных на динамическом листоотливном аппарате при различных параметрах отлива. Разработан способ и дана количественная оценка степени ориентации волокна в структуре бумаги. Установлены количественные закономерности, связывающие степень ориентации волокна с анизотропией упругих и прочностных характеристик бумаги.*

## EFFECT OF FIBER ORIENTATION ANISOTROPY ON THE PAPER DEFORMATION PROPERTIES

**Y. Kazakov, A. Romanova, D. Chukhchin**

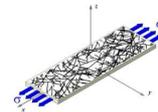
*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*The paper presents the results of a study of the fiber orientation degree effect in the anisotropic laboratory samples on deformation properties of paper produced on a dynamic sheet former at different forming parameters. A method of quantitative evaluation the degree of fiber orientation in the paper structure is developed. Quantitative regularities between the degree of fiber orientation and the elastic and strength characteristics of the paper are established.*

Структура бумаги определяется ориентацией и фракционным распределением структурных компонентов (волокна и наполнителей) в объеме бумаги, обуславливается процессами фильтрации при отливе и связана со степенью помола, исходным фракционным составом массы и длиной волокна, применением вспомогательных веществ, типом оборудования, режимом изготовления и т.п. [1].

Бумажный лист характеризуется слоистым строением. Для стандартных лабораторных отливок характерно отсутствие преимущественной ориентации волокон. Структурные компоненты (волокна) имеют лентообразную форму и располагаются преимущественно в плоскостях, параллельно поверхности бумаги [2].

Характер расположения волокон в плоскости полотна бумаги издавна является объектом исследования [3,4,5,7,8,9]. Наличие преимущественно продольной ориентации волокон в полотне бумаги машинного производства доказали Р. Даниельсен и Б. Стенберг [6]. Они применили методи-



ку ввода в волокнистую бумажную массу окрашенных волокон, и последующего визуального анализа отлитого полотна в полях естественного освещения с использованием специального шаблона.

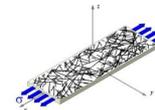
Современное лабораторное оборудование, функционирующее в ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» Северного (Арктического) федерального университета позволяет получать и исследовать анизотропные лабораторные образцы бумаги. Соответственно, использование разработанных ранее методов анализа ориентации волокна в структуре бумаги, позволяет получить новую информацию о структуре и свойствах целлюлозно-бумажных материалов.

Для моделирования и изготовления ориентированных лабораторных образцов бумаги использован динамический листоотливной аппарат (TechPar, Франция), который позволяет максимально приблизить свойства получаемых образцов бумаги и картона к продукции БДМ и КДМ при скорости движения формующей сетки от 700 до 1300 м/мин [11]. Из размолотой на мельнице Йокро до 30°ШР сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы были изготовлены отливки массой 90 г/м<sup>2</sup> и размерами 245×900 мм.

Для количественной оценки ориентационного состояния волокон в плоскости листа целлюлозно-бумажного материала использована разработанная нами методика, заключающаяся в проведении визуального анализа изображения отливки с частично окрашенными волокнами. Отливка, у которой примерно 0,1 % (по массе) волокон окрашены, сканируется на стандартном сканере в цветном режиме с разрешением не менее 600 dpi. Изображения сохраняются в графических файлах. Примеры изображений для хвойной и лиственной целлюлозы приведены на рис.1. Далее это изображение подвергается обработке с помощью программы «Анализатор волокна» [10], позволяющей получить гистограммы распределения по длине, ширине, фактору формы и углу ориентации волокна.

В данном исследовании особый интерес представляет определение степени ориентации волокна. Полученные изображения, рис.1, показывают наличие волокон, ориентированных под различными углами к машинному направлению.

В качестве количественной характеристики степени ориентации волокна мы предлагаем ввести параметр  $\lambda$ , который изменяется от 0 до 1 и вычисляется по формуле:



$$\lambda = \frac{1}{\frac{n\sigma}{\sigma_0} + 1}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – среднеквадратическое отклонение угла ориентации волокна в образце;  $\sigma_0$  – среднеквадратическое отклонение угла ориентации волокна при отсутствии ориентации и равномерном распределении;  $n$  – коэффициент,  $n = 6$ .

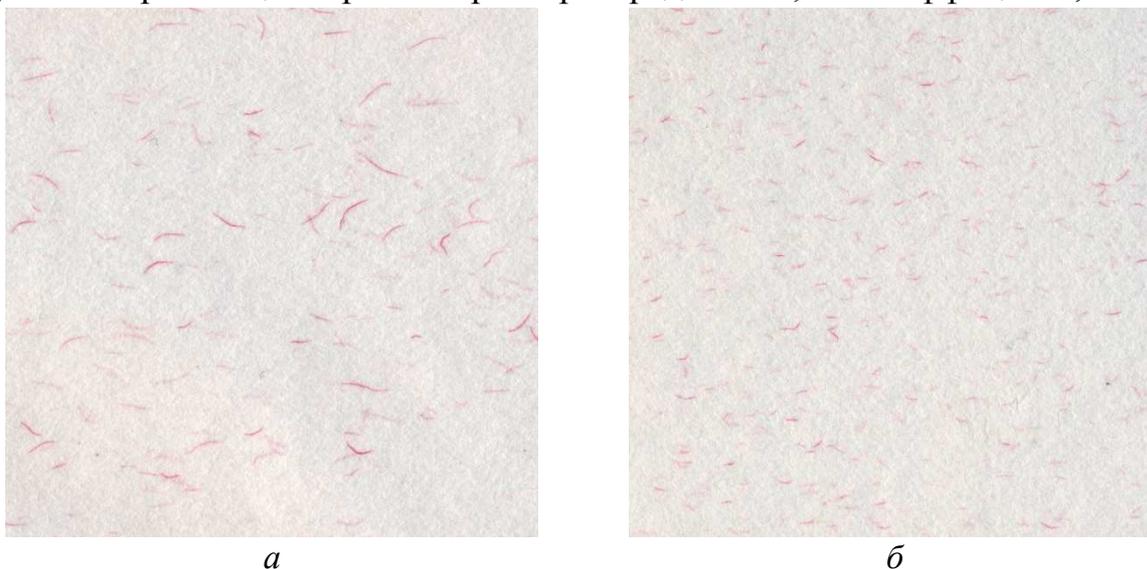


Рис. 1. Примеры сканированных изображений фрагментов образцов с частично окрашенными волокнами: *а* – хвойная целлюлоза; *б* – лиственная целлюлоза

На рис.2 представлены примеры теоретического анализа влияния параметра  $\lambda$  на вид гистограммы распределения угла ориентации. Данные показывают, что при увеличении  $\lambda$  гистограмма становится более узкой и высокой, то есть степень ориентации увеличивается.

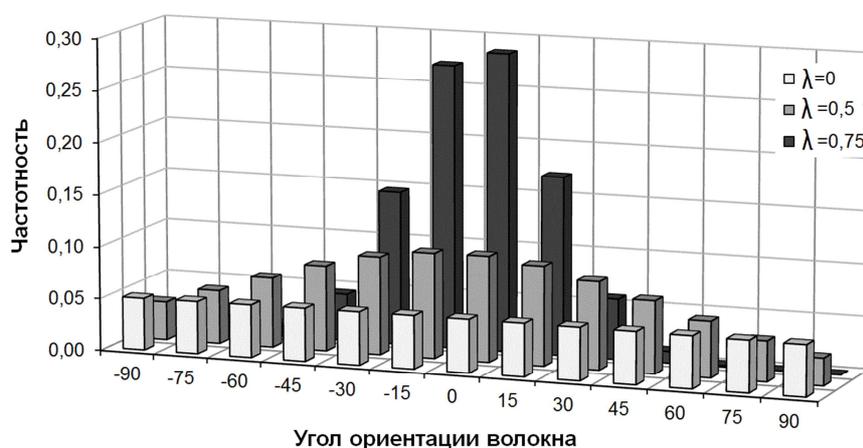
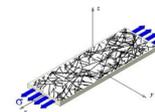


Рис. 2. Теоретический анализ влияния параметра  $\lambda$  на вид гистограммы распределения угла ориентации



При выполнении эксперимента за счет варьирования параметров отлива на динамическом листоотливном аппарате (скорость движения сетки, давление подачи массы, диаметр форсунки), были получены лабораторные образцы с различной степенью анизотропии. Установлено, что при варьировании параметров отлива можно получить анизотропные образцы бумаги со степенью ориентации волокон  $\lambda$  от 0,516 до 0,715 для лиственной целлюлозы и от 0,511 до 0,650 для хвойной целлюлозы.

При оценке свойств полученных образцов, были определены физические характеристики – масса  $1 \text{ м}^2$ , толщина  $\delta$ , мкм, плотность  $\rho$ ,  $\text{г/см}^3$ , оценка неоднородности структуры на анализаторе формования PTA-Line Formation Tester, характеристики анизотропии жесткости при растяжении ультразвуковым методом на приборе L&W TSO Tester и характеристики деформативности и прочности, полученные при испытании на растяжение, табл. 1 и рис.3.

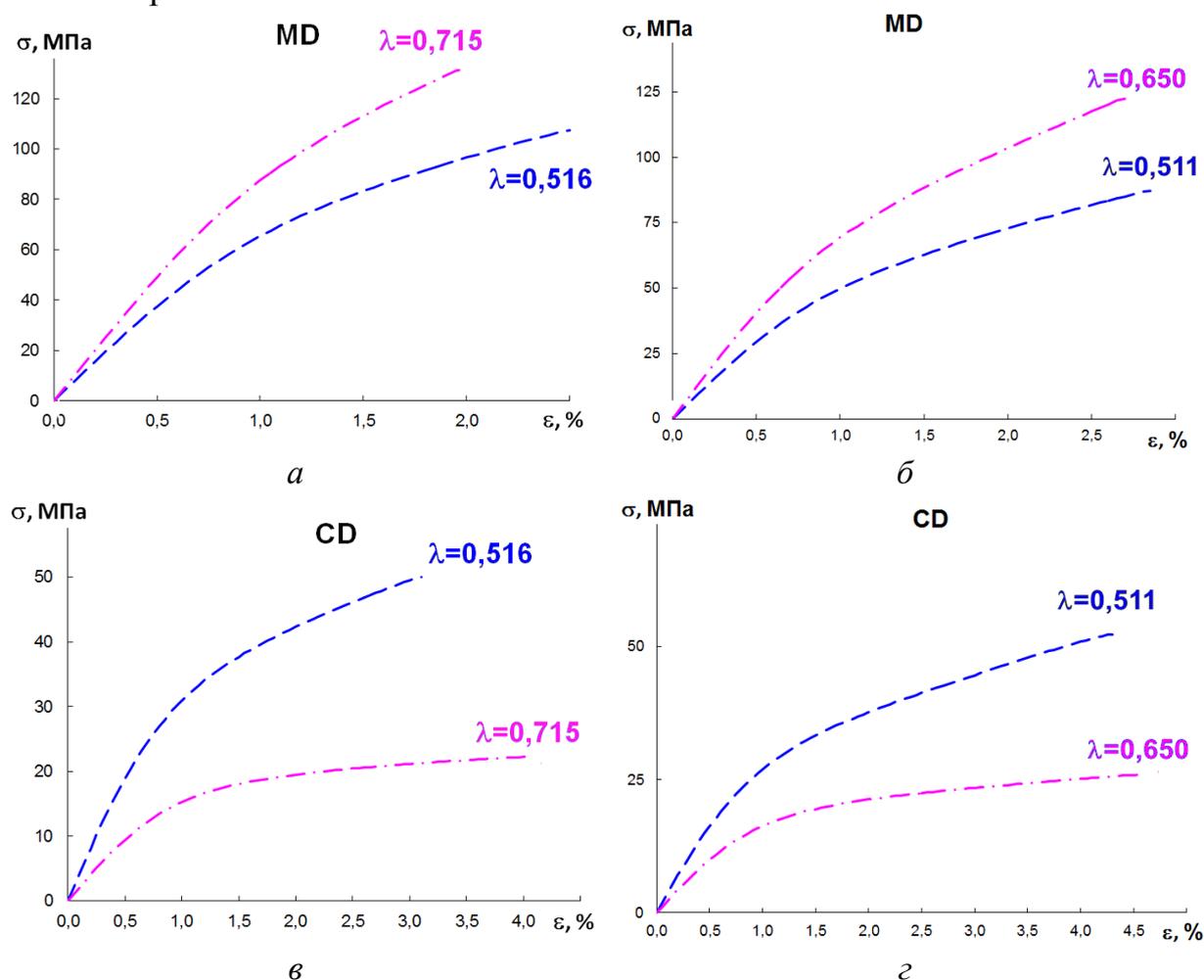


Рис. 3. Зависимости напряжение-деформация для образцов целлюлозы с различной степенью ориентации волокна: *а, в* – лиственная целлюлоза; *б, г* – хвойная целлюлоза; *а, б* – направление MD; *в, г* – направление CD

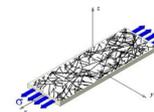


Таблица 1. Сравнение характеристик анизотропных лабораторных отливок

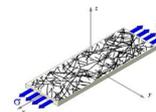
Характеристика	Лиственная целлюлоза		Хвойная целлюлоза	
	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2
Степень ориентации $\lambda$	0,516	0,715	0,511	0,650
Физические характеристики				
Масса $1 \text{ м}^2$ , г	84,9	87,4	82,4	88,7
Толщина $\delta$ , мкм	124	122	140	129
Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,80	0,76	0,74	0,75
Formation-index $I_{\phi}$	38,8	33,3	50,1	45,3
Характеристики анизотропии жесткости				
$TSI_{MD}$	15,1	21,4	13,6	19,9
$TSI_{CD}$	8,0	4,5	7,7	4,9
$TSI_{MD/CD}$	1,87	4,76	1,75	4,08
Характеристики механической прочности				
Разрывная длина, $L_{MD}$ , м	12000	17250	11750	17750
Разрывная длина, $L_{CD}$ , м	5400	2750	6800	3050
$L_{MD/CD}$	2,22	6,27	1,73	5,82
Деформация разрушения $\epsilon_{p MD}$ , %	2,20	2,00	2,83	2,57
Деформация разрушения $\epsilon_{p CD}$ , %	2,79	3,66	4,42	4,37
$\epsilon_{p CD/MD}$	1,27	1,83	1,56	1,70

Различная степень анизотропии по жесткости при растяжении лабораторных образцов, полученных на динамической листоотливном аппарате, подтверждена при испытании на ультразвуковом TSO-тестере, которая составляет для лиственной целлюлозы 1,87-4,76, для хвойной 1,73–4,08. Количественно установлено, что увеличение степени ориентации волокна приводит к увеличению степени анизотропии жесткости при растяжении.

Увеличение степени ориентации волокна в структуре бумаги приводит к увеличению прочности на 55 % и жесткости на 63 % образцов в машинном направлении, и снижению растяжимости на 10 %. В поперечном направлении наоборот, увеличение степени ориентации волокна приводит к снижению жесткости и прочности и увеличению растяжимости.

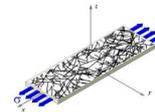
При одинаковых условиях формования степень ориентации образцов из лиственной целлюлозы выше, чем из хвойной, что связано с размерами волокон.

*Работа выполнена на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России*



## Список литературы

1. Смолин А.С., Аксельрод Г.З. Технология формования бумаги и картона. М.: Лесн. пром-сть, 1984. 121 с.
2. Papermaking Science and Technology. Book 16: Paper physics / Niskanen Kaarlo, Kajanto Isko, Pakarinen Pekka. Otaniemi, 2008. Vol.16. 324 p.
3. Вейнов К.А. Изучения влияния ориентации волокна на прочностные свойства бумаги / К.А. Вейнов, В.Н. Непейн, А.И. Киприанов, С.В. Бабурин // Исследования в области технологии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. 1973. Вып. 80. С. 234–238.
4. Зальцман М.Г., Вайсман Л.Г., Финкельштейн Г.Э. Определение ориентации волокон в бумаге // Бум. пром-сть. 1971. №5. С. 9–10.
5. Сташкявичус Ю.-А.Ю. Непосредственное исследование структуры бумаги и картона // Целлюлоза, бумага и картон. 1976. №4. С.15
6. Danielsen R. Stenberg B. // Svensk Papperstind. 1947. Vol. 50, №13. P. 301.
7. Jones A.R. Torzas S. A device to control fiber orientation // Tappi Journal. 1978. Vol. 61, №7. P.73–75.
8. Law K.N. A study of fiber orientation and its effects on physical properties in wetprocess cardboard / A thesis for the Degree Ph. D., University of Toronto, 1974. 178 p.
9. Prusas Z.C. Laboratory Study of the Effects of Fiber Orientation on Sheet Anisotropy // Tappi. 1963. V. 46, №5. P. 325–330.
10. Свид. № 2011610731 Российская Федерация. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Программа для автоматизированного определения фракционного состава бумажной массы по длине волокна (Анализатор волокна). / Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин, И.С. Майоров: заявитель и правообладатель ФГАОУ ВПО САФУ (RU). № 2010617124; заявл. 15.11.2010; опубл. 11.01.2011, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.
11. Казаков Я.В., Концевая В.И. Механика анизотропных лабораторных образцов целлюлозно-бумажных материалов / В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. II Междунар. науч.-техн. конф. // Архангельск; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2013. С.201-207.



## РАСЧЕТ ЭЛЛИПСОВ АНИЗОТРОПИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ БУМАГИ И КАРТОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ

**Т.Н. Манахова, Я.В. Казаков, О.Я. Казакова, В.И. Белоглазов**  
*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*По результатам испытаний на растяжение с постоянной скоростью и применением базовых формул теории упругости для плоского напряженного состояния рассчитаны эллипсы анизотропии упругих свойств для промышленных образцов бумаги и картона. Экспериментально подтверждено соответствие расчетных и измеренных величин модулей упругости.*

## CALCULATION OF ELASTIC ANISOTROPY ELLIPSES OF PAPER AND CARDBOARD USING THE CLASSICAL THEORY OF ELASTICITY

**T.N. Manahova, Y.V. Kazakov, O.Y. Kazakova, V.I. Beloglazov**  
*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*According to the results of tensile tests at a constant speed and using basic formulas of the theory of elasticity for plane stress mode, ellipses of elastic anisotropy for industrial samples of paper and cardboard are calculated. Experimentally confirmed the compliance the calculated and measured values of the elastic moduli.*

Бумага представляет собой гетерогенный материал, состоящий главным образом из растительных волокон, волокнистой мелочи и минеральных наполнителей [1,2]. Его свойства зависят от композиции по волокну и технологического режима изготовления. Благодаря волокнистой природе и существующей технологии изготовления свойства бумаги и картона различны в трех главных направлениях – машинном (MD, machine direction), совпадающим с направлением движения бумаги при ее изготовлении на бумагоделательной машине, поперечном машинному (CD, cross direction) и в направлении по толщине (ZD, z-direction), рис.1. Волокна, образующие структуру бумаги, располагаются главным образом в плоскости листа и преимущественно ориентированы в машинном направлении. В этом случае можно говорить об ортотропии свойств бумаги в плоскости. Поскольку толщина бумаги на 2-3 порядка меньше длины и ширины испытываемых образцов, то при рассмотрении прочностных и деформационных свойств при растяжении принимают гипотезу о режиме плоского напряженного состояния.

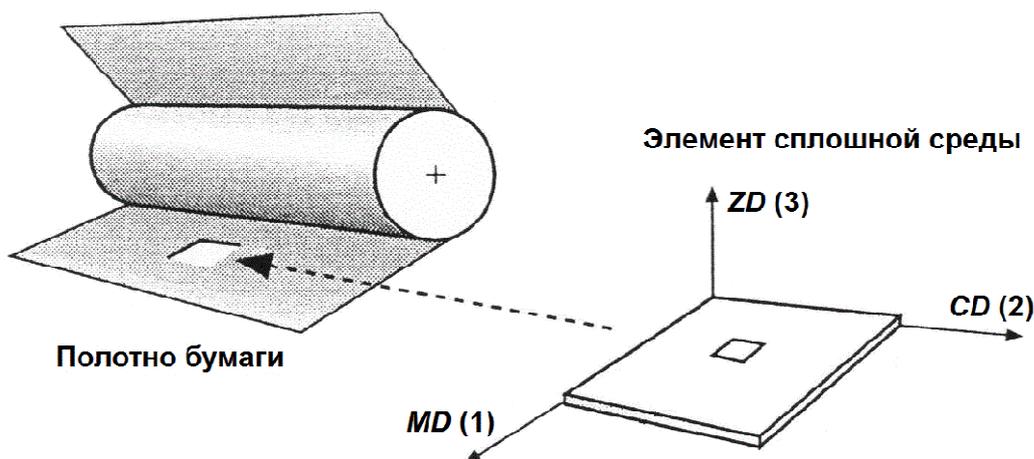
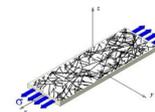


Рис.1. Определение трех главных направлений в бумажном материале:  
 MD – машинное направление; CD – поперечное машинному направлению;  
 ZD – направление по толщине

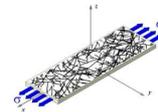
При оценке качества целлюлозно-бумажных материалов важным является испытание в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью с получением и последующей математической обработкой кривой зависимости «напряжение-деформация» [1]. Начальный участок кривой « $\sigma$ - $\varepsilon$ », при малых деформациях, близок к прямолинейному, и до точки предела упругости является возможным применять методы общей теории упругости.

Связь между напряжениями ( $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \tau_{12}$ ) и деформациями ( $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \gamma_{12}$ ) в условиях плоского напряженного состояния при деформациях, не превышающих предел упругости, описывается зависимостью [3,4]:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \tau_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{E_{11}}{1-\nu_{12}\nu_{21}} & \frac{E_{11}\nu_{21}}{1-\nu_{12}\nu_{21}} & 0 \\ \frac{E_{22}\nu_{12}}{1-\nu_{12}\nu_{21}} & \frac{E_{22}}{1-\nu_{12}\nu_{21}} & 0 \\ 0 & 0 & G_{12} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} \quad (1)$$

Матрица жесткости включает характеристики: модули упругости в направлении, совпадающем с осью нагружения  $E_{11}$  и перпендикулярном оси нагружения  $E_{22}$ , модуль сдвига  $G_{12}$  и коэффициенты Пуассона  $\nu_{12}$  и  $\nu_{21}$ , при этом модуль сдвига  $G_{12}$  может быть рассчитан по формуле Кемпбелла [5]:

$$\frac{1}{G_{12}} = \frac{1+\nu_{12}}{E_{11}} + \frac{1+\nu_{21}}{E_{22}} \quad (2)$$



При деформациях выше предела упругости для описания механических свойств требуется введение поправок на вязкоупругое поведение целлюлозно-бумажного материала [6].

Согласно классической теории упругости [3,7], модуль упругости  $E_x$  и коэффициент Пуассона  $\nu_{xy}$  образцов, вырезанных под углом  $\theta$  к машинному направлению, могут быть выражены уравнениями с использованием пяти упругих констант:

$$\frac{1}{E_x} = \frac{m^2}{E_{11}}(m^2 - n^2\nu_{12}) + \frac{n^2}{E_{22}}(n^2 - m^2\nu_{21}) + \frac{m^2n^2}{G_{12}} \quad (3)$$

$$\frac{\nu_{xy}}{E_x} = \frac{m^2}{E_{11}}(m^2\nu_{12} - n^2) + \frac{n^2}{E_{22}}(n^2\nu_{21} - m^2) + \frac{m^2n^2}{G_{12}} \quad (4)$$

где  $m = \cos \theta$ ;  $n = \sin \theta$ .

После проведения вычислений модулей упругости  $E_x$  с шагом 5 град, легко можно построить эллипсы анизотропии упругих свойств.

Для проверки соответствия поведения волокнистых целлюлозно-бумажных материалов классической теории упругости был проведен эксперимент с использованием различных образцов печатных и упаковочных видов бумаги и картона: газетная бумага с массой  $45 \text{ г/м}^2$ , офсетная бумага с массой  $60 \text{ г/м}^2$ , картон крафт-лайнер с массой  $140 \text{ г/м}^2$ , картон топ-лайнер с массой  $125 \text{ г/м}^2$ , картон тест-лайнер с массой  $125 \text{ г/м}^2$ .

Предварительно у этих материалов были определены упругие константы  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $G_{12}$ ,  $\nu_{12}$  и  $\nu_{21}$  при испытаниях на растяжение с постоянной скоростью  $10 \text{ мм/мин}$  на разрывной машине ТС-101-0,5 (Иваново) с микропроцессорным управлением по методике [8].

На рис.2 представлены эллипсы анизотропии, вычисленные для модуля упругости  $E$  по формуле (3) и для коэффициента Пуассона  $\nu$  по формуле (4) в зависимости от угла к машинному направлению  $\theta$ .

Для офсетной бумаги (рис.1,б), картона топ-лайнер (рис.1,в) и картона крафт-лайнер (рис.1,д) эллипсы анизотропии модуля упругости и коэффициента Пуассона очень похожи, а для остальных анизотропия модулей упругости значительно выше, чем у коэффициентов Пуассона. Отметим, что согласно теории упругости они должны быть одинаковыми.

Для проверки соответствия теоретических расчетов с экспериментальными данными, у образцов этих же материалов, вырезанных под углами к машинному направлению:  $0, 15, 30, 45, 60, 75, 90^\circ$  при испытании на растяжение были определены величины модуля упругости.

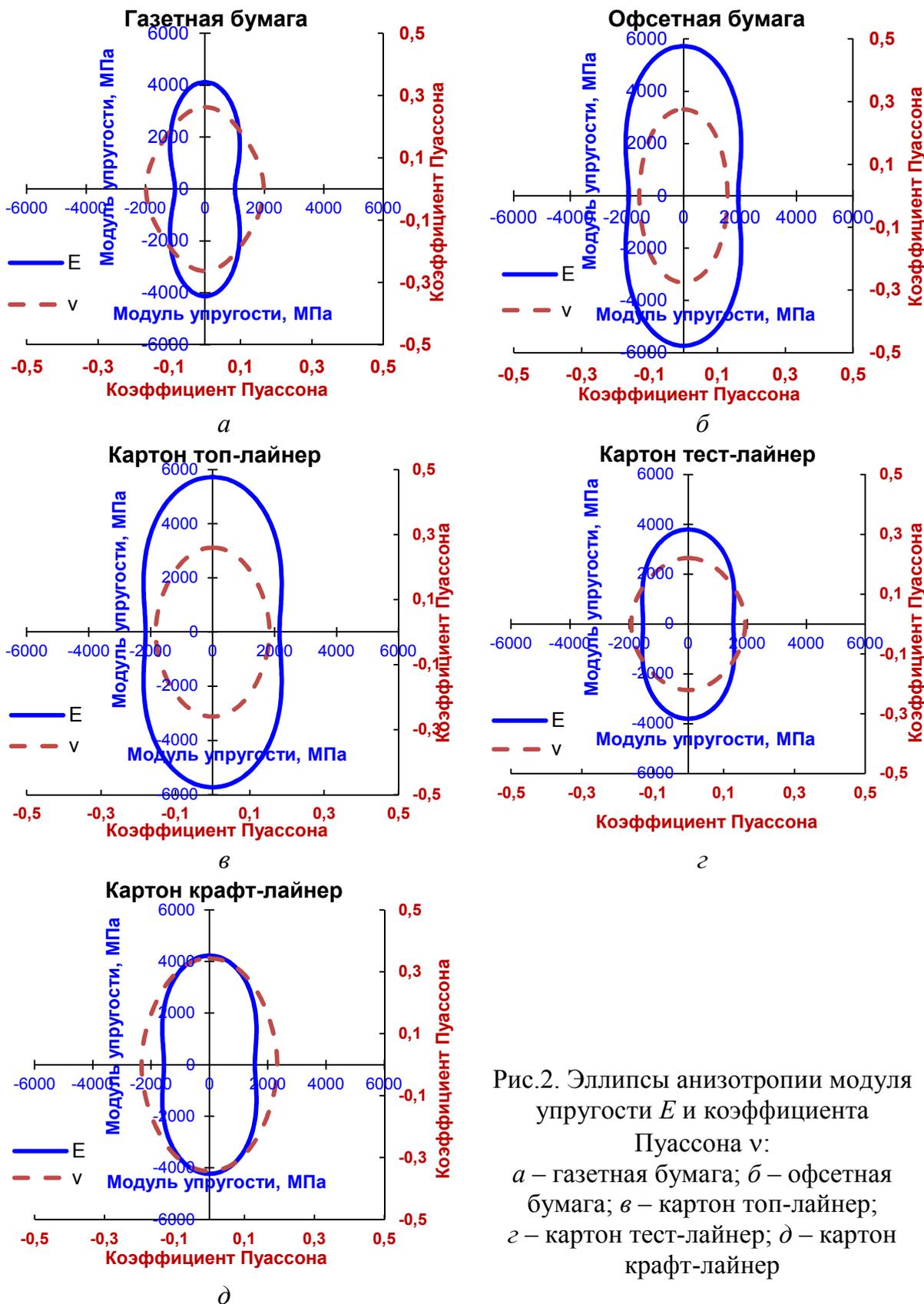
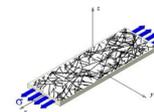


Рис.2. Эллипсы анизотропии модуля упругости  $E$  и коэффициента Пуассона  $\nu$ :  
 а – газетная бумага; б – офсетная бумага; в – картон топ-лайнер; г – картон тест-лайнер; д – картон крафт-лайнер

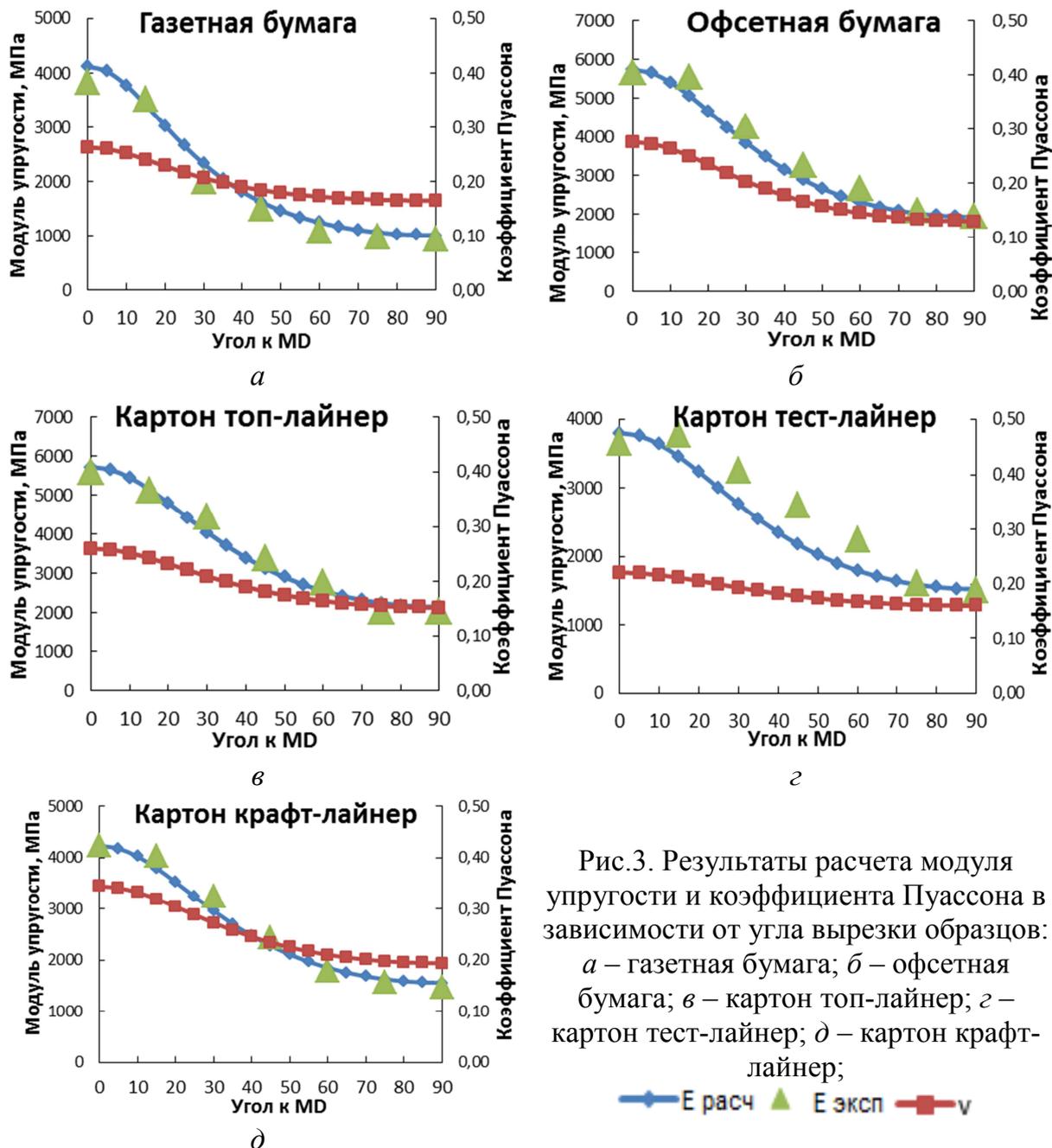
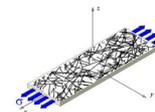
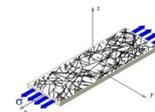


Рис.3. Результаты расчета модуля упругости и коэффициента Пуассона в зависимости от угла вырезки образцов: *a* – газетная бумага; *б* – офсетная бумага; *в* – картон топ-лайннер; *г* – картон тест-лайннер; *д* – картон крафт-лайннер;

—♦—  $E$  расч    ▲  $E$  эксп    —■—  $\nu$

На рис.3 представлены результаты расчета модуля упругости по формуле (3) и коэффициента Пуассона по формуле (4) в зависимости от угла вырезки образцов. Нанесены точки, соответствующие экспериментальным значениям модуля упругости.

Модуль упругости монотонно убывает от максимального значения  $E_{11}$  до минимального значения  $E_{22}$  в соответствии с анизотропией материала. Коэффициент Пуассона изменяется монотонно от минимального значения  $\nu_{12}$  до минимального значения  $\nu_{21}$ . Измеренные модули упругости практически совпадают с теоретическими значениями, рассчитанные по



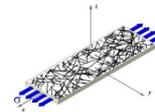
уравнению практически для всех материалов. Некоторые отклонения наблюдаются для макулатурного картона тест-лайнер, у которого наибольшая толщина. По-видимому, в данном случае проявляется роль объемных деформаций и отклонение от режима плосконапряженного состояния.

Таким образом, исследуемые целлюлозно-бумажные материалы в основном подчиняются закономерностям классической теории упругости, а примененные методы определения констант в целом позволяют получить правильный результат.

Для количественной оценки анизотропии целлюлозно-бумажного материала в настоящее время в отрасли применяют неразрушающие ультразвуковые испытания с получением характеристик жесткости при растяжении –  $TSI$ , и расчета эллипсов анизотропии упругости [9]. При наличии результатов определения  $TSI_{MD}$ ,  $TSI_{CD}$ ,  $TSI_{45}$  и других величин, появляется возможность решения обратной задачи: расчет констант упругости  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $G_{12}$ ,  $\nu_{12}$  и  $\nu_{21}$  бумажного материала через эллипсы анизотропии жесткости при растяжении. Причем это может быть сделано неразрушающими методами и гораздо быстрее, чем при экспериментальном определении.

#### Список литературы

1. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, Изд-во АГТУ, 2002. 440 с.
2. Фляте Д.М. Свойства бумаги. Изд. 4-е, испр. и доп. С.Пб.: НПО «Мир и семья-95», ООО «Интерлайн», 1999. 384 с.
3. Ашкенази Е.К. Анизотропия древесины и древесных материалов. М., Лесн. пром-сть, 1978. 224 с.
4. Uesaka T., Murakami K., Imamura R. Biaxial tensile behavior of paper // Tappi J. 62 (8), p. 111–114, 1979.
5. Campbell J.G.: The in-plane elastic constants of paper // J. Australian Appl. Sci., 1961. Vol. 12, № 3, P.356–357.
6. Castro J., Ostoja-Starzewski M. Elasto-plasticity of paper // International Journal of Plasticity 19 (2003) 2083–2098.
7. Baum G.A., Brennan D.C., Habeger C.C.: Orthotropic elastic constants of paper // Tappi J., Vol. 64, No.8, 97-101 (1981).
8. Комаров В.И., Казаков Я.В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки / Лесной вестник МГУЛ. 2000. №3 (12). С.52–62.
9. Белоглазов В.И. Анизотропия деформативности и прочности тарного картона и методы ее оценки Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2005. 252 с.



## ВЛИЯНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БУМАГИ

**Е.В. Дьякова, В.В. Тюрикова, А.В. Гурьев**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова*

*Представлены результаты всесторонних лабораторных испытаний опытных образцов титансодержащих продуктов как потенциальных наполнителей при производстве писче-печатной бумаги.*

## EFFECTS OF PERSPECTIVE TITANIUM-CONTAINING FILLERS ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF PAPER

**E.V. Dyakova, V.V. Tyurikova, A.V. Guriev**

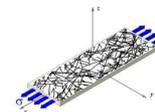
*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov*

*The results of comprehensive lab testing of titanium products prototypes as potential fillers in the production of writing and printing paper.*

В настоящее время в России практически отсутствуют производственные мощности по получению диоксида титана и сходных с ним титансодержащих продуктов, в том числе в форме наполнителей и пигментов для целлюлозно-бумажной промышленности. Вместе с тем, существуют отечественные разработки и публикации, в которых указывается на перспективность выпуска различных товарных продуктов, содержащих диоксид титана [1, 2]. В частности, такие разработки выполнены в течение последних 15 лет учеными института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра Российской Академии наук, находящегося в г. Апатиты Мурманской области.

Опытные продукты выделены при переработке сфенового концентрата (титанита) –  $\text{CaSiTiO}_5$  ( $\text{TiO}_2$  до 35%), который получается при комплексной переработке апатито-нефелиновых руд.

Одним из направлений использования указанных соединений может быть их применение как наполнителей или пигментов в производстве бумаги. Основным потенциальным преимуществом выделенных продуктов на основе диоксида титана является их относительно низкая оценочная стоимость. По данным разработчиков, при промышленной реализации производства титансодержащих наполнителей их цена должна быть суще-



ственно ниже известных зарубежных аналогов. Таким образом, с целью оценки потенциальной возможности использования титансодержащих продуктов в качестве наполнителей для выработки печатных видов бумаги разработчиками предоставлены три опытных образца (таблица 1).

Таблица 1. Характеристика опытных образцов наполнителей

Характеристика	Диоксид титана №1	Диоксид титана №2	Фосфат титана
Способ получения	термолиз титанового соединения $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	термический гидролиз сульфатного раствора титана (IV)	термообработка при 120 °С
Содержание $\text{TiO}_2$ , %	98,9	98,5	31,8
Соотношение «рутил:анатаз»	50:50	85:15	–
Коэффициент преломления	2,42	2,70	2,20
Насыпная масса, г/дм <sup>3</sup>	510	1100	Нет данных
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	4,65	22,8	33,8

Примечание. В состав фосфата титана также входит 36,8 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 3,2 %  $\text{SiO}_2$ , вода.

С помощью детекторов SE (вторичные электроны) электронного микроскопа Vega 3Sem Tescan при увеличении 17200 крат получены типичные изображения опытных образцов наполнителей (рисунок 1).

Образец диоксида титана №1 представляет собой мелкодисперсный порошок, с несильно выраженной агломерацией, очевидна поликристаллическая структура с характерными гранулами.

Образец диоксида титана №2 – порошок, мелкодисперсен, агломерирован, очевидна поликристаллическая структура с характерными гранулами. Поликристаллы несколько иной формы, чем в первом образце. Возможно, это говорит о различном содержании в образцах кристаллов с различной сингонией (анатаз, рутил, брукит). Предположительно, во втором образце присутствуют кристаллические формы анатаза и рутила, в первом может быть еще и брукит.

Образец фосфата титана – мелкодисперсный порошок, агломерация не выражена, не очевидна поликристаллическая структура, частицы в виде хлопьев. Предположительно, для третьего образца характерно либо присутствие совсем малых монокристаллов, либо скорее аморфное состояние, чем кристаллическое.

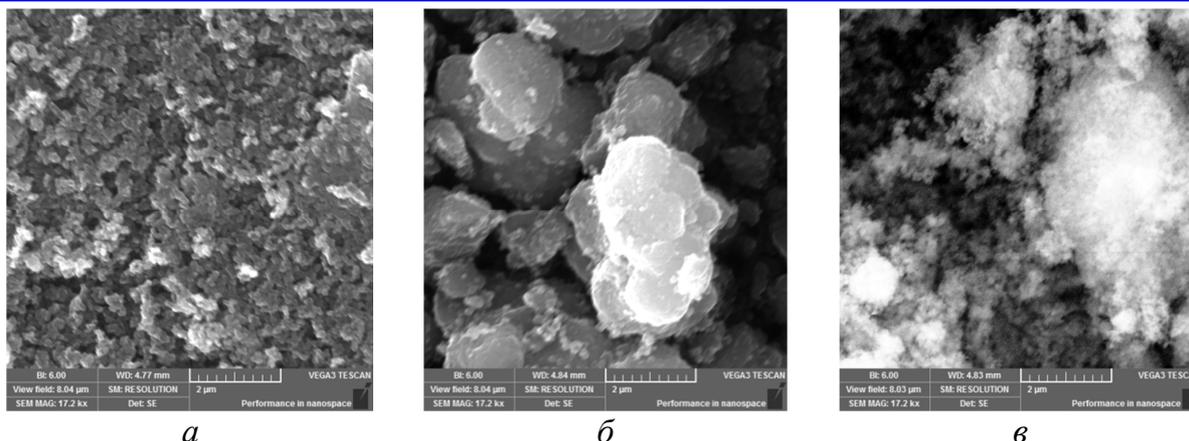
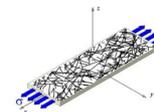


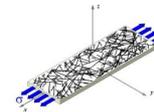
Рис. 1. Изображения опытных образцов наполнителей, полученных с помощью электронного микроскопа: *а* – диоксид титана №1; *б* – диоксид титана №2; *в* – фосфат титана

Дополнительно с помощью анализатора NanoPartica SZ-100Z выполнен анализ среднего размера частиц и их распределения по диаметру (таблица 2). Данные таблицы 2 демонстрируют, что диоксид титана №1 является самым мелкодисперсным и однородным веществом со средним размером частиц порядка 100 нм. Диоксид титана №2 имеет распределение частиц в диапазоне от 300 до 500 нм при среднем диаметре 390 нм. Фосфат титана имеет выраженное бимодальное распределение с двумя пиками среднего размера и отдельными диапазонами. Первый диапазон – от 300 до 500 нм при среднем диаметре 365 нм, очевидно, включает кристаллы диоксида титана. Второй диапазон – от 1,5 до 4,0 мкм со средним размером части около 2 мкм, представлен преимущественно фосфатом титана в некристаллической (аморфной) форме.

Таблица 2. Характеристика образцов по средним размерам частиц

Образец	Размер частиц-1, нм	Размер частиц-2, нм
Диоксид титана №1	103,1 ± 8,2	–
Диоксид титана №2	391,8 ± 10,3	–
Фосфат титана	365,3 ± 32,7	1915,8 ± 141,2

Далее с целью определения влияния использования в качестве наполнителя бумаги исследуемых продуктов на основе диоксида титана проведен лабораторный эксперимент по моделированию образцов писчепечатной бумаги. Композиция бумаги по волокну во всех случаях составляла 80 % сульфатной лиственной и 20 % сульфатной хвойной целлюлозы. Размол полуфабрикатов производили в лабораторном ролле до степени



помола 25 °ШР. Композиция бумажной массы включала также следующие химикаты: клей АКД (4,5 кг/т); катионный крахмал (5 кг/т); исследуемые образцы наполнителей (5, 10, 15 и 20 кг/т); флокулянт (2 кг/т). Верхняя граница дозировки наполнителей была ограничена с учетом потенциально высокой стоимости титансодержащих продуктов. Результаты эксперимента представлены в табл. 3, 4.

Таблица 3. Результаты измерения характеристик бумажной массы и бумаги при изменении расхода опытных образцов наполнителей

Вид наполнителя	Расход, кг/т	$t_{\text{обезвож.}}$ , с	КП, мкг-экв/л	Зольность бумаги, %	Кобб <sub>60</sub> , г/м <sup>2</sup>	Степень удержания, %	Белизна, %
–	–	20,3	11,5	0,45	22,0	-	76,6
Фосфат титана	5	21,0	10,9	0,88	28,0	70,3	79,4
	10	22,0	11,7	1,23	40,0	84,9	80,0
	15	22,5	7,3	1,55	56,0	74,7	78,3
	20	24,0	5,8	1,94	76,0	70,8	79,2
Диоксид титана №1	5	19,0	5,9	0,83	25,0	57,7	79,0
	10	19,0	8,4	1,10	23,0	63,6	81,0
	15	20,0	3,8	1,90	23,0	76,6	80,2
	20	21,0	3,1	2,27	21,0	66,2	79,0
Диоксид титана №2	5	22,0	7,2	1,02	23,0	51,2	78,2
	10	23,0	6,0	1,27	20,0	55,8	79,6
	15	23,5	4,3	1,42	20,0	61,0	79,8
	20	25,0	3,0	2,00	20,0	73,8	79,3

Полученные данные показывают:

- повышение значения времени обезвоживания бумажной массы при использовании в качестве наполнителя фосфата титана и диоксида титана №2 по отношению к контрольному образцу (без наполнителя);
- постепенное снижение катионной потребности при увеличении количества добавляемых наполнителей, что объясняется увеличением удельной поверхности компонентов бумажной массы при добавке в нее наполнителей (по сравнению с контрольным образцом без наполнителя);
- достижение максимальных значений степени удержания (до 85 %) при использовании фосфата титана (в сравнении с другими наполнителями). Данный факт, очевидно, обусловлен выявленным ранее аморфным характером частиц этого наполнителя;
- закономерное повышение зольности образцов бумаги при увеличении доли наполнителя в бумажной массе. Наибольший прирост – до 2,3 %, обнаружен при использовании 20 кг/т диоксида титана №1.

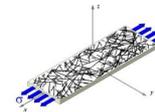


Таблица 4. Результаты физико-механических испытаний лабораторных образцов бумаги с использованием наполнителей

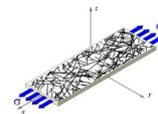
Вид наполнителя	Расход, кг/т	$\delta$ , мкм	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$L$ , м	$S_t$ , кН/м	$E_1$ , МПа	$A_p$ , МДж	$FT$ , Дж/м
—	—	75	0,767	67,8	2,65	8800	393	5270	131	0,106
Фосфат титана	5	88	0,677	65,7	2,47	7800	490	5580	128	0,126
	10	89	0,644	62,4	2,52	8850	460	5640	125	0,138
	15	91	0,632	59,8	2,90	9050	450	5060	151	0,151
	20	98	0,602	57,7	3,14	9600	410	4150	172	0,149
Диоксид титана №1	5	77	0,770	77,9	3,33	10100	420	5470	194	0,138
	10	78	0,783	76,7	3,29	9800	430	5460	191	0,144
	15	79	0,749	70,1	3,20	9350	410	5160	173	0,149
	20	80	0,739	67,6	2,83	9150	410	5110	147	0,154
Диоксид титана №2	5	76	0,798	68,8	2,35	8600	410	5710	113	0,140
	10	78	0,805	68,0	2,17	8450	420	6050	99	0,159
	15	77	0,801	65,9	2,09	8250	460	6570	96	0,160
	20	76	0,800	67,2	2,13	8400	400	5400	115	0,171

С точки зрения влияния на формирование структуры бумаги из трех видов наполнителей наибольший эффект присутствует при использовании фосфата титана. Добавка этого наполнителя в композицию приводит к 20 %-ному повышению толщины образцов и к пропорциональному снижению их плотности. Указанные эффекты дополнительно говорят о влиянии размеров частиц фосфата титана на формирование более пористой, и, соответственно, более пухлой структуры бумаги.

Влияние добавки диоксида титана №1 и №2 незначительно изменяет структурные параметры лабораторных образцов – толщина и плотность изменяются не более чем на 5 % по отношению к контрольному образцу.

Характеристики прочности и деформативности лабораторных образцов, рассчитанные по результатам испытания на растяжение, в целом демонстрируют отклик на указанные выше структурные изменения при использовании опытных наполнителей.

При повышении содержания фосфата титана в композиции наблюдается существенное снижение уровня разрушающего напряжения, как показателя в обратной степени зависящего от толщины образцов. Разрывная длина, напротив, имеет тенденцию к росту до 10 %, поскольку в большей степени зависит от равномерности структуры образцов, а не от их толщины.



Отдельного внимания заслуживают экспериментальные данные о влиянии опытных образцов наполнителей на работу разрушения и трещиностойкость структуры.

Установлено, что использование в композиции любого из опытных наполнителей приводит к существенному улучшению сопротивляемости структуры бумаги возникновению и развитию трещин  $FT$ . Даже при небольших расходах любого наполнителя (5 кг/т) прирост трещиностойкости составил от 20 до 30 % по отношению к контрольному образцу. Повышение доли наполнителей до 15-20 кг/т сопровождается дальнейшим приростом значений  $FT$  на 40-60 %. Это свидетельствует о способности частиц наполнителей нивелировать возникновение и произвольное развитие микротрещин в структуре бумаги за счет повышения ее равномерности.

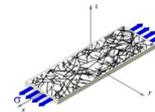
Работа разрушения полученных лабораторных образцов с наполнителями является интегральной величиной, зависящей от значений разрушающего усилия и удлинения при растяжении, которые, в свою очередь, коррелируют с  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$ . Следовательно, изменение значений  $A_p$  должно в целом отражать динамику поведения этих показателей, что и наблюдается по результатам эксперимента.

Таким образом, выполнены всесторонние лабораторные испытания опытных образцов титансодержащих продуктов как потенциальных наполнителей при производстве писче-печатной бумаги и актуальных с позиций импортозамещения. С позиции оценки комплекса физико-механических характеристик лабораторных образцов бумаги наиболее эффективно проявил себя диоксид титана №1. В целом, использование опытных наполнителей продемонстрировало возможность повышения разрывной длины, деформации и работы разрушения, а также трещиностойкости.

#### Список литературы

1. Николаев А.И., Ларичкин Ф.Д. и др. Титан и его соединения: ресурсы, производство, рынки, перспективы. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2011. 152 с.
2. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Николаев А.И. Исследование неравновесных химических процессов технологии минерального сырья. М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2014. 232 с.

*При выполнении исследований использовалось оборудование Инновационно-технологического центра «Современные технологии переработки биоресурсов Севера», Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» и лаборатории нанотехнологии кафедры теоретической физики Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова, созданных при финансовой поддержке Минобрнауки России.*



## ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ ОРИЕНТАЦИИ ВОЛОКНА ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КРАФТ- ЛАЙНЕРА

Э.Л. Алимпиев

ОАО «Архангельский ЦБК», Архангельск, Россия

*Прочностные характеристики картона и бумаги во многом зависят от ориентации волокна при отливе массы. При этом важным вопросом является соответствие измеренных значений угла ориентации волокна, полученных в режиме реального времени (оптический датчик) и лабораторных измерений (ультразвуковой метод).*

## EXPERIENCE IN THE USE OF OPTICAL METHODS FOR MEASURING FIBER ORIENTATION FOR QUALITY CONTROL OF KRAFT LINER

E.L. Alimpiev

Arkhangelsk PPM, Arkhangelsk, Russia

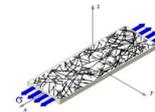
*Strength characteristics of paper and paperboard is largely dependent on the orientation of the fibers at sheet formation on the wet part of paper machine. An important issue is the compliance of the measured values of the orientation angle of the fiber obtained in real time (optical sensor) and laboratory measurements (ultrasonic method).*

Основные свойства целлюлозных волокон, вследствие не однородной их ориентации в листе, влияют на макроскопические характеристики бумаги.

Первое состоит в том, что при смачивании волокна целлюлозы в значительной степени расширяются в поперечных размерах, при этом удлинение волокон в осевом направлении незначительно. Соответственно, при удалении влаги относительная усушка волокна в поперечных размерах также намного больше, чем в продольных.

Второе заключается в том, что прочность волокна на разрыв значительно больше, чем прочность межволоконных связей.

Из первого свойства очевидно, что ориентация волокна будет значительно влиять на размерную стабильность картона в процессе сушки на картоноделательной машине, а также во всех случаях изменения влажности окружающей среды, приводящих к каким-либо заметным изменениям увлажненности материала (примером может быть хранение в помещениях с высокой влажностью).



Из второго свойства следует, что практически все прочностные характеристики целлюлозно-бумажных материалов будут иметь некоторое пространственное распределение, зависящее от доминирующей ориентации волокон в листе. Поскольку технология изготовления упаковочной продукции подразумевает направленность обработки исходного материала, при отклонении угла ориентации волокна от заданных значений можно получить нежелательные отклонения для прочностных характеристик картона. Если рассматривать однослойный материал, можно наблюдать изменение формы исходного образца, вырезанного по правильной окружности в зависимости от распределения угла ориентации волокна. Неравномерность усушки будет выражаться в сжатии окружности до эллиптической формы. Анизотропия в этом случае может характеризоваться как соотношение осей эллипса. Высокая степень анизотропии будет соответствовать более «сплюснутой» фигуре. Соответственно, чем ниже анизотропия, тем меньше искажения исходной формы образца. Ориентация главной оси эллипса относительно машинного направления в образце характеризует доминирующий угол ориентации волокна при формировании структуры (рис.1).

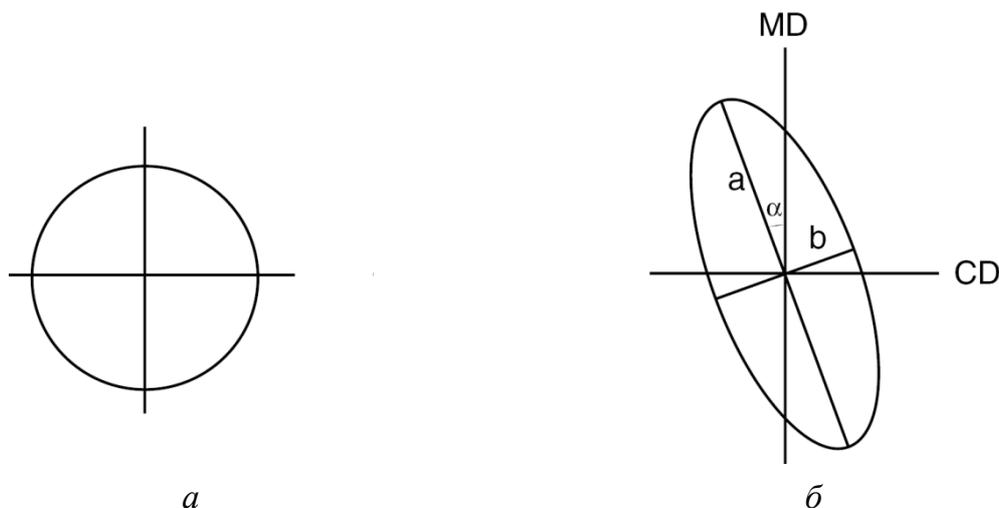


Рис. 1. Деформация при сушке как следствие угла ориентации волокна:  
*a* – исходный образец; *б* – высушенный образец

Если образец не является однослойным, чаще всего будет наблюдаться ситуация несовпадения как распределения угла ориентации волокон, так и доминирующего направления ориентации, для различных слоев. Это приводит к возникновению внутренних напряжений в листе, влияющих на такие проявления деформации как продольный и диагональный изгиб исходного образца (рис. 2).

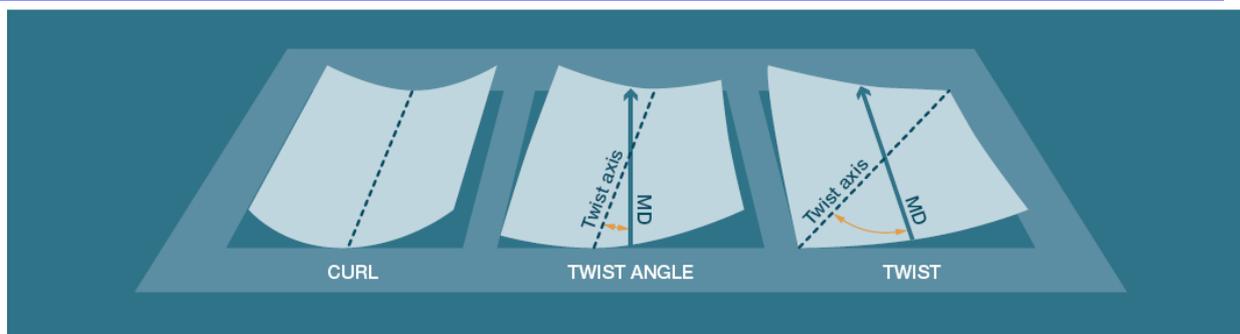
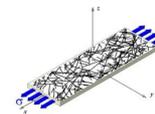


Рис. 2. Различные проявления деформации в результате взаимодействия внутренних напряжений различных слоев картона

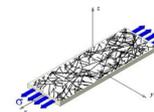
Дополнительное влияние на формирование внутренних напряжений оказывает разница в композиции слоев картона.

Неравномерность распределения угла ориентации волокна будет таким образом влиять на размерные и прочностные качества материала.

Ориентация волокна предопределяется процессами, сопровождающими отлив суспензии на сеточный стол. От соотношения скоростей струи напорного ящика и сетки зависит формирование так называемых поперечных потоков массы, подаваемой из выпускной щели. В случае отставания струи (соотношение скоростей струя/сетка меньше 1) локальные поперечные составляющие потока суспензии будут направлены к центру сеточного стола, в случае опережения – от центра, будет иметь место «растекание» массы. От ширины выпускной щели в поперечном направлении существенно зависит скорость истечения элементарного потока. Геометрия щели определяет характер взаимодействия потоков на границе участков с различной шириной открытия и, как следствие, угол ориентации волокна и распределение прочностных характеристик в поперечном направлении полотна. Кроме распределения в плоскости, существует составляющая в  $z$ -направлении, вызываемая направлением потока удаляемой воды при обезвоживании на начальной стадии отлива. Влияние  $z$ -составляющей на прочностные свойства картона будет тем существеннее, чем больше его масса квадратного метра.

Для оценки пространственной структуры листа, определяющей прочностные характеристики, в лабораторных условиях используется методика измерения TSI/TSO, основанная на измерении скорости распространения ультразвуковых колебаний в материале.

В условиях современного производства актуальной задачей является визуализация технологии, возможность прямого измерения (или достоверной оценки по измерениям косвенных величин) основных характеристик



продукции в режиме реального времени. Важной частью этой задачи является использование бесконтактных методов измерений на базе непрерывно сканирующей платформы. Этим требованиям отвечает оптический измерительный комплекс FotoFiber 4803, разработанный на предприятии Honeywell-Measurex. Принцип действия оптического датчика ориентации волокна основан на цифровой обработке изображения поверхности полотна, полученном при помощи цифровых камер с высоким разрешением. С точки зрения эксплуатации подобных измерительных систем в промышленных условиях, представляется целесообразным провести анализ соответствия поверхностных характеристик ориентации волокна лабораторным методам измерений ориентации жесткости и деформационной устойчивости. Обобщение данных о процессе, полученных с помощью FotoFiber 4803 и данных лабораторных измерений, выполненных в течение периода эксплуатации оптического датчика (декабрь 2014 г. – январь 2015 г.) на КДМ-1 ОАО «Архангельский ЦБК» позволяет сделать некоторые выводы о таком соответствии. Полного совпадения нет, что подтверждает доводы о различии поверхностного и объемного распределения угла ориентации волокна. Различие абсолютных значений и смещение по оси абсцисс обусловлены также взаимным влиянием основного и покровного слоев крафт-лайнера. Тем не менее, очевидно, что основная тенденция изменения TSO отражена на графиках, полученных оптическим способом (рис. 3).

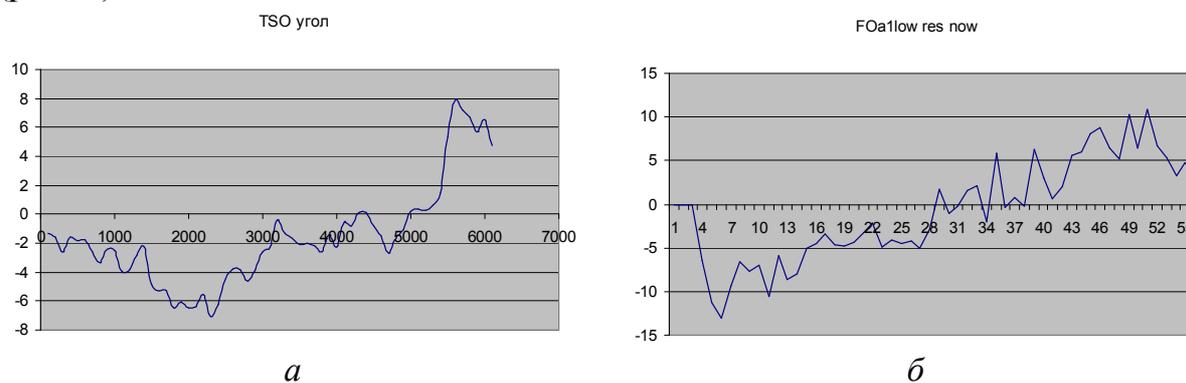


Рис. 1. Доминирующая ориентация волокон, картон 125 г/м<sup>2</sup>: а – измеренный угол TSO; б – данные оптического датчика FotoFiber 4803, верхний слой картона

По накопленной информации был выполнен анализ статистической взаимосвязи прочностных характеристик – абсолютное сопротивление продавливанию ( $\Pi$ ), разрушающее усилие сжатия кольца в поперечном направлении ( $RCT$ ), разрушающее усилие на коротком расстоянии ( $SCT$ ), измеренных по всему профилю и данных по углу ориентации (табл. 1).

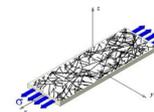


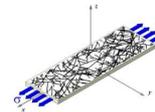
Таблица 1. Статистическая зависимость прочностных характеристик от угла ориентации волокна (покровный слой)

Порядковый номер тамбура	Масса, г/м <sup>2</sup>	Коэффициенты парной корреляции		
		П, кПа	<i>RCT</i> , Н	<i>SCT<sub>cd</sub></i> , кН/м
1	150	-0,46	-0,13	-0,46
2	135	-0,41	-0,47	-0,03
3	115	-0,29	-0,49	-0,38
4	110	-0,64	-0,21	-0,64
5	115	-0,39	-0,37	-0,17
6	115	-0,01	-0,60	-0,54
7	110	-0,65	-0,74	-0,60
8	150	-0,51	-0,62	-0,33
9	110	-0,67	-0,59	-0,44
10	125	0,08	-0,56	-0,26

Представленные в таблице данные позволяют судить об однозначном влиянии угла ориентации волокна на свойства крафт-лайнера. Длительная эксплуатация датчиков подобного типа позволит анализировать отклонения профиля ориентации волокна в режиме реального времени и своевременно вносить поправки в технологический процесс путем коррекции параметров, влияющих на отлив массы из напорного ящика – геометрия выпускной щели, положение нижней «губы», соотношение напуска, режим работы вакуумной системы и т.д.

#### Список литературы

1. Papermaking Science and Technology. Book 16: Paper physics / Niskanen Kaarlo, Kajanto Isko, Pakariner Pekka. Otaniemi, 2008. Vol.16. 324 p. [Chapters 1, 5, 6, 9].
2. Hirn U., Bauer W. Investigating paper curl by sheet splitting // EUCERA Conference “Challenge 06”, Bratislava, Nov 8-9<sup>th</sup>. 2006. 17 p.
3. Flatness and stability [Электронный ресурс] режим доступа: [http://www.iggesund.com/globalassets/iggesund-documents/rm-pdfer/3.-surface-and-appearance/flatness\\_and\\_stability\\_en.pdf](http://www.iggesund.com/globalassets/iggesund-documents/rm-pdfer/3.-surface-and-appearance/flatness_and_stability_en.pdf), свободный.



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ОТБЕЛКЕ ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Т.А. Королёва, Л.А. Миловидова, Г.В. Комарова**

*Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия*

*В статье представлены результаты исследования влияния схемы отбеливания с применением надуксусной кислоты на белизну целлюлозы. Установлено, что включение в схему отбеливания надуксусной кислоты с расходом 1 кг/т на заключительной стадии приводит к дополнительному приросту белизны целлюлозы на 2 %.*

## THE BLEACHING OF HARDWOOD KRAFT PULP USING PERACETIC ACID

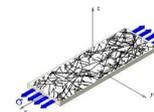
**T. Koroleva, L. Milovidova, G. Komarova**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*The article presents the results of investigation of influence the technology of pulp bleaching with peracetic acid on the brightness of pulp. It is found that inclusion of peracetic acid with charge of 1 kg/t into bleaching scheme in the final step leads to increasing of pulp brightness by 2 %.*

Экологическая безопасность схемы отбеливания целлюлозы оценивается по показателям ХПК, БПК и АОХ (адсорбированные органические галогены) в сточных водах. Показатель АОХ жестко нормирован и контролируется практически на всех предприятиях, производящих беленую целлюлозу. Однако в ряде случаев потребитель предъявляет требования и к содержанию хлорорганических соединений в целлюлозе (ОХ) [4].

Снизить сброс АОХ до разрешенного уровня и существенно уменьшить содержание ОХ в целлюлозе возможно при использовании для отбеливания целлюлозы технологии «мягкой» (mild) ECF, то есть схемы отбеливания, в которой значительная часть диоксида хлора заменена на кислородсодержащие реагенты. В настоящее время для этой цели чаще всего используются кислород, пероксид водорода, озон, менее распространены надкислоты. При взаимодействии надкислот и технической целлюлозы, в первую очередь надуксусной кислоты (НУК), лигнин окисляется с разрушением ароматического кольца и последующим образованием двухосновных кислот. Кроме того, надкислоты окисляют карбонильные группы лигнина, целлюлозы и экстрактивных вещества, что приводит к снижению содержания хромофоров и повышению белизны [1–3].



Окислителями при обработке надкислотами, в том числе НУК, являются ионы гидроксония ( $\text{OH}^+$ ), а также гидроперекисные ионы ( $\text{OON}^-$ ) и атомарный кислород, образующийся при разложении НУК в кислой и нейтральной средах. Это делает надуксусную кислоту достаточно избирательным и перспективным белящим реагентом. НУК в схемах отбелики целлюлозы может использоваться как делигнифицирующий, так белящий реагент или как реагент для кислотки целлюлозной массы на заключительной стадии отбелики [6]. В то же время информации об использовании надуксусной кислоты, как реагента для отбелики сульфатной целлюлозы недостаточно.

С целью определения возможности использования НУК в качестве белящего реагента в лабораторных условиях были проведены отбелики лиственной сульфатной целлюлозы по следующим схемам:

- 1 – Д<sub>27,8</sub>–ЩП<sub>5</sub>–Д<sub>10</sub>–Д<sub>6,3</sub>;
- 2 – Д<sub>11</sub>–П<sub>20</sub>О–Д<sub>15</sub>–ЩП<sub>5</sub>–НУК<sub>2</sub>;
- 3 – Д<sub>24</sub>–ЩП<sub>10</sub>–НУК<sub>5</sub>–ЩП<sub>10</sub>–НУК<sub>5</sub>;
- 4 – Д<sub>27,8</sub>–ЩОП<sub>3</sub>–НУК<sub>5</sub>–ЩП<sub>10</sub>–НУК<sub>5</sub>;
- 5 – Д<sub>11</sub>–Щ<sub>10</sub>П<sub>15</sub>–Д<sub>14</sub>–Щ<sub>10</sub>П<sub>5</sub>–НУК<sub>2</sub>.

Расходы реагентов в кг/т представлены в виде нижних индексов у букв, обозначающих ступени отбелики. Условия отбелики целлюлозы приведены в табл. 1.

Для проведения эксперимента использовался образец сульфатной лиственной целлюлозы с числом каппа 13,7 и вязкостью 1050 мл/г.

Таблица 1. Условия отбелики целлюлозы

Условия отбелики	Ступени отбелики						
	Д <sub>0</sub>	ЩП, ЩОП*	Д <sub>1</sub>	Щ <sub>2</sub>	Д <sub>2</sub>	НУК	ПО**
Концентрация массы, %	8	10	8	10	8	8	10
Температура, °С	70	70	70	70	70	70	105
Продолжительность, ч	1	2	3	1	3	2	1
pH <sub>н</sub> /pH <sub>к</sub>	2,5/2,0	11,0/10,5	-/3,8	11,0/10,5	-/4,02	3,8	11,0/11,0

\*На ступени ЩОП в течение 15 мин поддерживалось давление в реакторе 0,2 МПа.

\*\*На ступени ПО в течение всей обработки поддерживалось давление в реакторе 0,2 МПа

Во всех схемах ступень отбелики НУК проводилась после щелочных ступеней.

Результаты проведения отбелики целлюлозы приведены в табл. 2.

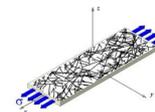


Таблица 2. Показатели беленой целлюлозы

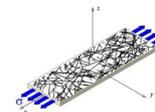
№	Схема отбелки	Суммарный расход химикатов, кг/т			Белизна, %		Вязкость, мЛ/Г	ОХ, ppm
		ClO <sub>2</sub> ед. акт. Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	НУК	ЩП <sub>10</sub> , ЩП <sub>5</sub>	конечная		
1	Д <sub>27,8</sub> -ЩП <sub>5</sub> -Д <sub>10</sub> -Д <sub>6,3</sub>	44,1	5,0	-	-	86,7	950	296
2	Д <sub>11</sub> -П <sub>20</sub> О-Д <sub>15</sub> -ЩП <sub>5</sub> -НУК <sub>2</sub>	26,0	25,0	2,0	-	88,5	750	106
3	Д <sub>24</sub> -ЩП <sub>10</sub> -НУК <sub>5</sub> -ЩП <sub>10</sub> -НУК <sub>5</sub>	24,0	20,0	10,0	-	86,5	650	110
4	Д <sub>27,8</sub> -ЩОП <sub>3</sub> -НУК <sub>5</sub> -ЩП <sub>10</sub> -НУК <sub>5</sub>	27,8	13,0	10,0	84,6	86,6	600	107
5	Д <sub>11</sub> -ЩП <sub>15</sub> -Д <sub>14</sub> -ЩП <sub>5</sub> -НУК <sub>2</sub>	25,0	20,0	2,0	86,6	88,0	700	90

При отбелке целлюлозы по контрольной схеме 1 (табл. 2) для установленных расходов диоксида хлора и пероксида водорода была достигнута сравнительно невысокая белизна 86,7 %, но сохранен высокий уровень вязкости. Содержание ОХ в этом образце было высоким и соответствовало уровню, получаемому в промышленных условиях в схемах с небольшой степенью замещения диоксида хлора.

Снижение расхода диоксида хлора примерно в 2 раза за счет введения ступеней отбелки пероксидом водорода и НУК (схемы 3 и 4, табл. 2) привело к практически трехкратному уменьшению содержания ОХ в целлюлозе при сохранении белизны целлюлозы на уровне контрольной пробы.

Снижение вязкости целлюлозы при отбелке целлюлозы по схемам 3 и 4 обусловлено, как достаточно жесткими условиями обработки на ступени НУК, так и тем, что при отбелке использовалась недистиллированная кислота. Следует отметить, что при отбелке целлюлозы по схеме 4 использование НУК с расходом 5 кг/т на последней ступени привело к повышению белизны на 2,0 % по сравнению с предыдущей ступенью. Сокращение расхода НУК до 2,0 кг/т за счет увеличения расхода пероксида водорода (схема 5, табл.2) привело к повышению конечной белизны целлюлозы до 88,0 %. Эффект повышения белизны целлюлозы на ступени обработки НУК (схема 5) составил 2,0 %, также как и в схеме 4. Сокращение расхода НУК позволило сохранить вязкость целлюлозы на более высоком уровне. Содержание ОХ осталось на уровне значений, полученных в схемах 3 и 4.

Схема отбелки 2 (табл.1) включает ступень обработки пероксидом водорода под давлением (ПО). При использовании ступени ПО, в сочетании с обработками пероксидом водорода и НУК, расход диоксида хлора



сократили до 26 кг/т и, соответственно, содержание ОХ в целлюлозе снизилось до 106 ppm при высокой белизне целлюлозы и удовлетворительной вязкости. Однако практически тот же результат был получен при отбелке по схеме 4, преимуществом которой является отсутствие ступени ПО. С одной стороны, на ступени ПО используется достаточно сложное оборудование, с другой – схема 2 короче на одну ступень, что позволит сократить расход воды и электроэнергии.

Результаты, полученные при отбелке целлюлозы по схемам 3 и 4 (табл. 2), подтвердили целесообразность использования НУК на заключительной стадии отбелки, причем снижение расхода НУК с 5,0 до 2,0 кг/т не повлияло на конечную белизну. В связи с этим была проведена оценка возможности и целесообразности замены сернистого ангидрида на НУК при кислотке целлюлозы (табл.3). Целлюлоза после отбелки по контрольной схеме Д<sub>27,8</sub>–ЩП<sub>5</sub>–Д<sub>10</sub>–Д<sub>6,3</sub> обрабатывалась водным раствором SO<sub>2</sub> и НУК.

Расход НУК изменялся от 1,0 до 5,0 кг/т (табл.3). Режимы кислотки раствором SO<sub>2</sub> и НУК были одинаковыми: продолжительность 2 ч., концентрация массы 10 %, температура 70 °С. Такие параметры были выбраны, исходя из условий хранения беленой целлюлозы в БВК.

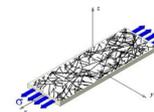
Таблица 3. Влияние вида реагента на белизну целлюлозы после кислотки

Схема отбелки	Условия кислотки		Белизна, %	Вязкость, мл/г
	Расход реагента, кг/т	рН нач.		
Д <sub>27,8</sub> –ЩП <sub>5</sub> –Д <sub>10</sub> –Д <sub>6,3</sub>	–	–	86,0	950
Д <sub>27,8</sub> –ЩП <sub>5</sub> –Д <sub>10</sub> –Д <sub>6,3</sub> –SO <sub>2</sub>	14	3,5	86,1	950
Д <sub>27,8</sub> –ЩП <sub>5</sub> –Д <sub>10</sub> –Д <sub>6,3</sub> –НУК	1	4,3	88,0	960
	3	4,0	88,1	900
	5	3,7	88,3	900

Полученные результаты показали, что использование надуксусной кислоты с расходом 1 кг/т обеспечивает дополнительный прирост белизны на стадии кислотки до 2 %. Дальнейшее увеличение расхода НУК не приводит к увеличению ранее достигнутого уровня белизны.

При использовании для кислотки водного раствора SO<sub>2</sub> значение конечной белизны осталось на уровне последней ступени отбелки – 86,1 %.

Таким образом, на основании выполненного эксперимента можно утверждать, что наиболее целесообразно использование НУК при отбелке

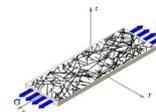


лиственной сульфатной целлюлозы на заключительной стадии обработки, что не требует применения дополнительного оборудования, так как обработка может быть проведена в башне хранения.

Снижение ОХ в лиственной белой целлюлозе до уровня 100–110 ppm обеспечивается при расходе  $\text{ClO}_2$  на уровне 22–25 кг/т в ед. активного хлора (8,4–9,5 кг/т в ед.  $\text{ClO}_2$ ).

#### Список литературы

1. Amini B., Webster J.R. On-side Peracids: Tools for Bleaching Strategies to meet the Cluster Rule and Considerations on How to Select Among Them // TAPPI, 1994. P. 371.
2. Anderson J.R., Amini B., Wilkinson W. On-site Generation and Use of Peroxy Acids in Chemical Pulp Bleaching. 81<sup>st</sup> CPPA Annual meeting. Preprints, Tech. Sect., CPPA, Montreal, 1995. P. B59.
3. Basta J., Holtinger L., Hällström A-S., Lundgren P. Peroxo Compounds in TCF Bleaching // TAPPI. 1994. P.953.
4. Commission implementing decision of 26 September 2014, establishing the best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council, for the production of pulp, paper and board [Электронный ресурс] / Режим доступа: [http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ:JOL\\_2014\\_284\\_R\\_0017](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ:JOL_2014_284_R_0017).
5. Klenk H., Cotz P.H., Siegmeier R., Mays W. Peroxy Compounds, Organic. Ullman's. Encyclopedia of Industrial Chemicals . 1991. P.207.
6. Liebergott N. Peracid Delignification and Bleaching // TAPPI. 1994. P. 357.



## БИОМЕХАНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОПОРНЫХ СТРУКТУР ТКАНЕЙ ЧЕЛОВЕКА

С.Г. Суханов<sup>1</sup>, Я.В. Казаков<sup>1</sup>, М.Н. Аликберова<sup>2</sup>, И.В. Куприяник<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

<sup>2</sup>Северный государственный медицинский университет, Архангельск, Россия

<sup>3</sup>Областное бюро судебно-медицинской экспертизы, Архангельск, Россия

*Исследованы биомеханические свойства образцов плодных оболочек и внутреннего листка твердой мозговой оболочки. Установлено, что удлинение и энергия разрушения амниотических оболочек зависела от суммарного риска течения беременности. Аналогичные тензиометрические параметры твердой мозговой оболочки варьировали с учетом факторов возраст и пол.*

## BIOMECHANICAL PROPERTIES OF HUMAN SOFT SKELETON STRUCTURES

S.G. Sukhanov<sup>1</sup>, Y.V. Kazakov<sup>1</sup>, M.N. Alikberova<sup>2</sup>, I.V. Kuprijanik<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

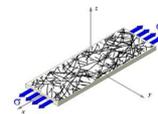
<sup>2</sup>Northern State Medical University, Arkhangelsk, Russia

<sup>3</sup>Forensic Medicine Department, Arkhangelsk, Russia

*We investigated the biomechanical properties of samples of fetal membranes and the inner layer of the dura brain membrane. Found that the elongation and fracture energy of the amniotic membranes depended on the total risk of pregnancy. Similar strain parameters of the dura brain mater varied with factors age and gender.*

Рост и развитие организма человека в норме предполагает формирование различных опорных комплексов, построенных на основе соединительной ткани (фиброзный, хрящевой и костный скелет). Образования такого рода выполняют защитную, разграничительную, поддерживающую и трофическую функции. Прочностные характеристики оболочек органов и тканей обеспечиваются преимущественно волокнистыми слоями, построенными на основе коллагена и эластина [1]. Нарушения реализации индивидуальной генетической программы развития средовыми или иными факторами способствует формированию аномалий органов и тканей и разнообразных дисплазий. Слабость и несовершенное строение опорных структур ухудшает функционирование органов и осложняется патологическими процессами (опущение, грыжи, разрывы оболочек и т.д.).

Целью настоящего исследования было сравнительное исследование биомеханических параметров двух типов оболочек тканей. В их числе об-



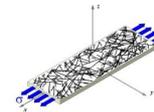
разцы плодной амниотической оболочки и твердой мозговой оболочки взрослых основной фиброзный слой которых построен на основе коллагена V и I типов, соответственно [2].

Механические испытания проводились по методикам, разработанным на кафедре технологии целлюлозно-бумажного производства АГТУ и САФУ для тонких вязкоупругих материалов [3]. Материал для исследований забирался в лечебных учреждениях региона.

Фиксированные образцы плодных оболочек в количестве 162 образцов от 83 случаев (21 – контрольная группа и 62 случая из группы с осложненным течением беременности) испытывались с постоянной скоростью 10 мм/мин на разрывной машине ИП5158-0,5Б (Иваново) с микропроцессорным управлением по методике [3] с применением программного обеспечения [4]. Аналогичные испытания на растяжение 16 образцов твердой мозговой оболочки проведены на разрывной машине ТС-101-0,5 (Иваново).

Разрушающее усилие (нагрузка разрыва) образцов плодных оболочек и их удлинение в норме составило  $3,51 \pm 0,35$  Н и  $12,4 \pm 0,75$  мм (табл.1). Аналогичные значения в группе сравнения были на 5,7 % меньше по разрушающему усилию и 6,5 % меньше по удлинению. С увеличением суммы баллов риска развития патологии перинатального периода от «низкого» к «высокому» снижалась толщина плодной оболочки (рис.1). Образцы твердой мозговой оболочки выдерживали нагрузку разрыва  $8,97 \pm 1,02$  Н и удлинялись на  $18,34 \pm 1,74$  мм. Разрушающее усилие образцов оболочки мозга у женщин оказалось на 58 % меньше, а удлинение, наоборот, на 15 % больше чем образцов мужчин. Фактор «возраст» оказывал статистически существенное влияние на тензиометрические характеристики оболочки мозга.

Сходные межгрупповые тенденции были выявлены по параметрам вязкости образцов амниона и абсорбируемой энергии (ТЕА) разрушения. Статистически достоверными сдвигами при данном числе наблюдений могли считаться данные всего лишь одного тензиометрического показателя, а именно «работа разрушения образца». Таким образом, при физиологическом течении беременности плодные оболочки обладают большей вязкостью, а, следовательно, большей устойчивостью к динамическим нагрузкам. В этом случае наблюдается тенденция к проявлению и более высокой статической прочности. Недостаточная прочность плодной обо-



лочки способствует её преждевременному разрыву, инфицированию и в 16-20 % репродуктивным потерям [5].

Таблица 1. Показатели тензиометрии ( $X \pm \sigma_x$ ) оболочек при физиологическом и осложненном течении беременности.

Название показателя	Контрольная группа женщин	Патология течения беременности
Разрушающее усилие, Н	$3,5 \pm 0,38$	$3,3 \pm 0,28$
Удлинение при разрушении, мм	$12,4 \pm 0,75$	$11,6 \pm 0,59$
Деформация разрушения, %	$0,25 \pm 0,015$	$0,23 \pm 0,012$
Разрушающее напряжение, МПа	$0,44 \pm 0,061$	$0,41 \pm 0,044$
Начальный модуль упругости, МПа	$2,05 \pm 0,337$	$2,08 \pm 0,242$
Работа разрушения, мДж	$19,3 \pm 1,94$ *	$16,6 \pm 1,56$
ТЕА, Дж/м <sup>2</sup>	$0,04 \pm 0,006$	$0,04 \pm 0,004$
Число образцов	63	99

Примечание: \* – достоверные ( $p < 0,05$ ) межгрупповые различия

Как известно, характеристики упругости, деформативности и вязкости интегрально оценивают структуру материала, а характеристики прочности – дефекты структуры [3]. Так, в частности, проведенный сравнительный анализ прямолинейной составляющей взаимодействий выявил заслуживающий обсуждения факт разнонаправленных значений интеркорреляций признаков «удлинение образца» и его «толщиной», а также удлинением и удельной плотностью волокнообразующего слоя. Вполне возможно, что вязкость образцов оболочек, т.е. их динамическая прочность, обусловленная этим удлинением, зависит от складывающегося соотношения междуточной и волокнистой составляющей данного слоя амниона.

Выявленные различия кривых начального модуля упругости по отдельным видам патологии физиологически могут быть обусловлены мерой организации структур волокнообразующего слоя амниона. Можно согласиться с мнением В.Ш. Вагаповой и А.Е. Стрижакова [6], что показатели деформационных свойств снижаются при уменьшении извитости коллагеновых волокон и толщины межпучковых промежутков с увеличением удельной плотности аморфного вещества оболочки. С учетом вышесказанного можно интерпретировать материалы исследований тензиометрических свойств и других опорных элементов гибкого скелета человека, в том числе оболочек головного мозга.

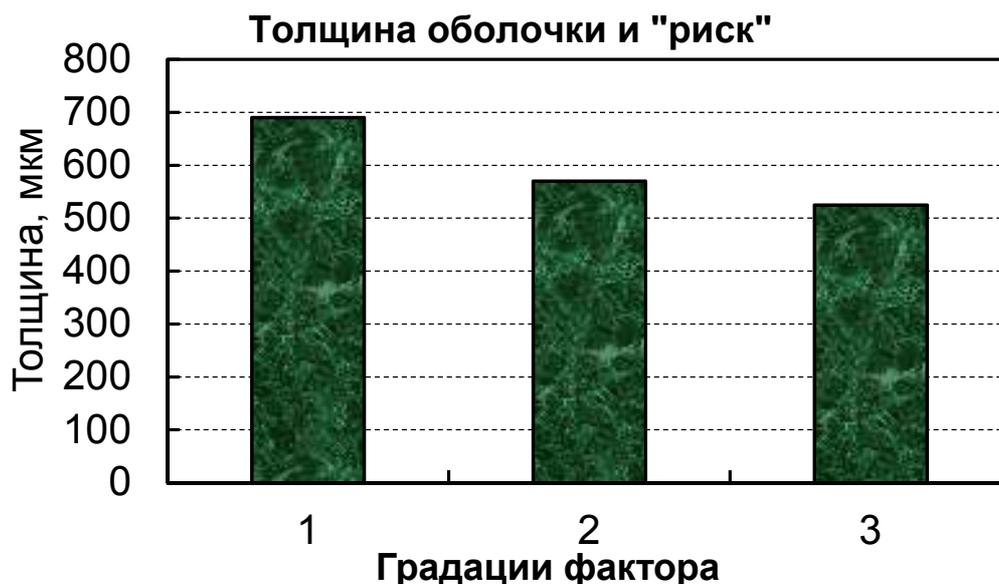
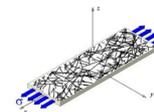
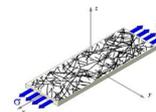


Рис. 1. Значения медиан рядов распределений вариант толщины плодной оболочки в зависимости от риска перинатальной патологии; градации риска: 1 – низкий; 2 – средний; 3 – высокий

Проведенное исследование перспективно для дальнейших исследований индивидуальной изменчивости органов и тканей с учетом возраста, пола и эффектов влияния на организм человека внешних средовых факторов.

#### Список литературы

1. Mills S.E. Histology for Pathologists, 3<sup>rd</sup> Ed, 2007, Lippincott Williams & Wilkins, 1148 P.
2. Boot-Handford R.P, Tackwall D.S. Fibrillar collagen the key to vertebrate evolution? A tale of molecular incest // Bioassays, 2003, Feb. 25(2), P. 143-1513.
3. Комаров В.И., Казаков Я.В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки // Лесной вестник МГУЛ. 2000. №3 (12). С.52–62.
4. Свид. № 2001610526 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Программное обеспечение лабораторного испытательного комплекса для оценки деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов (КОМПЛЕХ). / Я.В. Казаков, В.И. Комаров; заявитель и правообладатель ГОУ ВПО АГТУ (RU). № 2001610250; заявл. 11.03.2001; опубл. 10.05.2001, Реестр программ для ЭВМ. 1 с.
5. ACOG Committee on Practice Bulletins-Obstetrics, authors. Clinical management guidelines for obstetrician-gynecologists. (ACOG Practice Bulletin No. 80: premature rupture of membranes) / Obstet Gynecol., 2007. №109. P. 1007–1019.
6. Вагапова В.П., Стрижаков А.Е. Капсульно-связочный аппарат как маркер морфо-функциональной зрелости сустава. Фундаментальные и прикладные аспекты современной морфологии, Санкт-Петербург, 1997, том 1, с.54–56.



## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ОТБЕЛКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИСТВЕННОЙ И ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**М.А. Молодцова, Ю.В. Севастьянова**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск, Россия*

*Представлены экспериментальные данные по физико-механическим показателям технической СФА целлюлозы, из лиственных и хвойных пород, отбеленной под воздействием сверхвысокочастотного электромагнитного излучения.*

## INFLUENCE BLEACHING PROCESS OF HARDWOOD AND SOFTWOOD PULP APPLICATION OF MICROWAVE RADIATION ON THEIR PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES

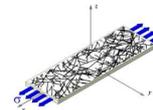
**M.A. Molodtcova, Y.V. Sevastyanova**

*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*

*Experimental data on the physical and mechanical characteristics of technical SFA cellulose hardwood and softwood bleached under the influence of microwave electromagnetic radiation.*

За последние года количество публикаций, посвященных использованию микроволновой обработки в различных областях химии, возросло в несколько раз. Тем не менее, несмотря на столь высокий интерес к данному методу, физико-химические процессы, протекающие при микроволновой обработке различных веществ, практически не изучались. Кроме того, до сих пор четко не сформулированы критерии оценки эффективности использования микроволновой обработки для реализации различных химических процессов [1].

В рамках данного исследования был проведен эксперимент по микроволновой обработке технической сульфатной целлюлозы лиственных и хвойных пород с целью получения белёных образцов. Была проведена отбелка, по традиционной пятиступенчатой схеме (D<sub>0</sub>–Щ<sub>1</sub>–D<sub>1</sub>–Щ<sub>2</sub>–D<sub>2</sub>–K), под действием микроволнового излучения с последующим исследованием влияния СВЧ обработки на физико-механические характеристики лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы. Для отбелки использовали навеску а.с.ц. в количестве 32 г, концентрация массы – 8 %.



Условия отбеливания лиственной сульфатной целлюлозы и расход белящих реагентов представлены в табл. 1. Варьируемыми факторами процесса являлись – расход  $\text{ClO}_2$  на единицу Каппа, продолжительность обработки в СВЧ-камере.

Таблица 1. Условия проведения микроволновой отбеливания образца лиственной целлюлозы (Число Каппа 11,8)

Условия обработки	Степень					
	$D_0^*$	$\text{Щ}_1$	$D_1^*$	$\text{Щ}_2$	$D_2^*$	K
Реагент	$\text{ClO}_2$	NaOH	$\text{ClO}_2$	NaOH	$\text{ClO}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_3$
Расход реагента, кг/т						
– 4,5 кг/ед Каппа	23,0	8	18	8	12,0	0,5
– 5,0 кг/ед Каппа	23,5	8	22	8	14,5	0,5
Температура конечная, °C						
– продолжительность 4 мин	89	88	88	89	88	20
– продолжительность 6 мин	96	96	97	96	97	20
pH начальный	3,2...3,4	10,5...10,7	3,0...3,2	10,5...10,6	3,0...3,2	3,0...4,0

\*Концентрация реагента указана в единицах активного хлора

Результаты проведения отбеливания лиственной целлюлозы по полной схеме представлены на рис.1. Полученные графические зависимости показывают, что увеличение продолжительности обработки в СВЧ в выбранных условиях позволяет повысить конечную белизну целлюлозы на 3,0 %. Также существенное положительное влияние оказывает повышение расхода белящего реагента. При этом увеличение продолжительности процесса снижает влияние расхода реагента, при увеличении продолжительности до 6 минут разница в конечной белизне между образцами составляет 0,5 %, в то время как при продолжительности процесса 4 минуты данная разница составляет примерно 2,0 %.

На следующем этапе эксперимента была проведена отбеливание образца хвойной сульфатной целлюлозы. Условия проведения отбеливания хвойной сульфатной целлюлозы представлены в табл. 2. Расход  $\text{ClO}_2$  задавали по фактору Каппа, который составлял 0,22. Результаты проведения отбеливания хвойной целлюлозы в СВЧ-камере представлены на рис. 2.

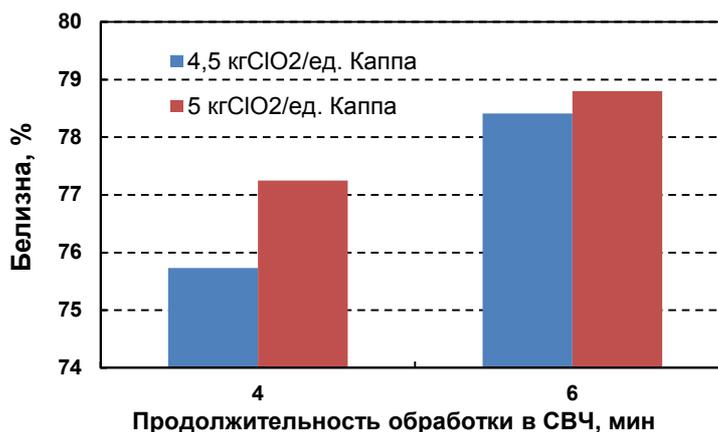
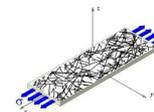


Рис. 1. Влияние расхода реагента и продолжительности обработки в СВЧ-камере на результаты отбеливания лиственной сульфатной целлюлозы

Таблица 2. Условия проведения микроволновой отбеливания образца хвойной целлюлозы (Число Каппа 24,5)

Условия обработки	Степень					
	Д <sub>0</sub> *	Щ <sub>1</sub>	Д <sub>1</sub> *	Щ <sub>2</sub>	Д <sub>2</sub> *	К
Реагент	ClO <sub>2</sub>	NaOH	ClO <sub>2</sub>	NaOH	ClO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Расход реагента, кг/т						
– 4,5 кг/ед Каппа	57	8	37	8	15	0,5
– 5,0 кг/ед Каппа	63	8	40	8	17	0,5
Температура конечная, °С						
– продолжительность 4 мин	91	89	88	90	90	20
– продолжительность 6 мин	96	96	97	96	96	20
рН начальный	3,2...3,4	10,5...10,7	3,0...3,2	10,5...10,6	3,0...3,2	3,0...4,0

\*Концентрация реагента указана в единицах активного хлора

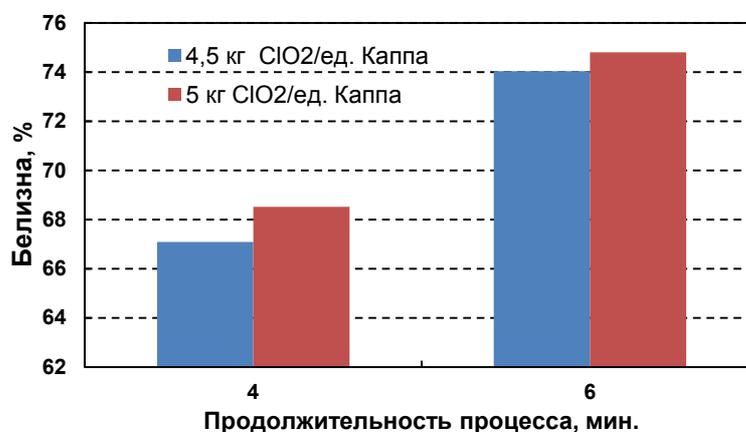
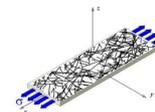


Рис. 2. Влияние расхода реагента и продолжительности обработки в СВЧ-камере на результаты отбеливания хвойной сульфатной целлюлозы



Анализируя полученные графические зависимости, можно сделать вывод о том, что увеличение продолжительности обработки в СВЧ в выбранных условиях позволяет повысить конечную белизну хвойной сульфатной целлюлозы приблизительно на 6,0 %. Также существенное положительное влияние оказывает повышение расхода белящего реагента. При этом увеличение продолжительности процесса снижает влияние расхода реагента, при увеличении продолжительности до 6 минут разница в конечной белизне между образцами составляет 0,7 %, в то время как при продолжительности процесса 4 минуты данная разница составляет примерно 1,5 %.

Для более подробного исследования влияния электромагнитного излучения на свойства беленых образцов целлюлозы были определены основные показатели механической прочности согласно ГОСТ 28172-89 «Целлюлоза сульфатная беленая из смеси лиственных пород древесины» и ГОСТ 3814-89 «Целлюлоза сульфатная беленая из хвойной древесины».

Образцы беленой электромагнитным СВЧ излучением целлюлозы размалывали до 60 °ШР, показатели механической прочности определяли в отливках массой 75 г/м<sup>2</sup>. Сравнительный анализ полученных результатов представлен в таблицах 3-4.

Поскольку уровень белизны, полученных образцов целлюлозы, был невысокий, сравнение показателей механической прочности проводили с маркой ЛС-4 для лиственных пород и с маркой В для хвойных пород.

Таблица 3. Сравнение показателей механической прочности лиственной беленой целлюлозы

Показатель качества	ЛС-4	Лабораторный образец			
		Расход реагента, кг/ ед. Каппа / Продолжительность, мин			
		4,5/4	4,5/6	5/4	5/6
Белизна, %	89	78	77	76	79
Абсолютное сопротивление раздиранию, сН	47	30	31	31	33
Разрывная длина, км	7,5	9,0	7,7	7,5	6,9
Сопротивление продавливанию, кПа	–	325	325	360	410
Число двойных перегибов	300	820	825	820	750

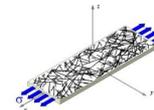


Таблица 4. Сравнение показателей механической прочности хвойной беленой целлюлозы

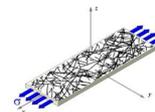
Показатель качества	В	Лабораторный образец			
		Расход реагента, кг/ ед. Каппа / Продолжительность, мин			
		4,5/4	4,5/6	5/4	5/6
Белизна, %	84	67	74	68	75
Абсолютное сопротивление раздиранию, сН	47	40	36	40	42
Разрывная длина, км	7,0	8,8	8,9	8,5	9,5
Сопротивление продавливанию, кПа	–	500	470	540	510
Число двойных перегибов	200	1450	1240	1250	1230

Прочность на излом или число двойных перегибов – это один из существенных показателей, характеризующих механическую прочность бумаги. Он зависит от длины волокон, из которых образована бумага, их прочности, гибкости и сил связи между волокнами [2]. Из приведенных данных видно, что показатель сопротивления излому в разы выше приведенных стандартных значений. Необходимо отметить также и высокий уровень показателя разрывной длины для всех полученных образцов беленых образцов целлюлозы.

Исследование показателей механической прочности лабораторных образцов целлюлозы отбеленной под воздействием СВЧ показало, что использование микроволнового излучения позволяет получать беленую целлюлозу с достаточно высоким уровнем механической прочности. Увеличение продолжительности обработки и расхода белящего реагента приводит к снижению этих показателей. Для оптимизации проведения процесса и получения заданного уровня белизны необходимо проведение дополнительных исследований.

#### Список литературы

1. Ванцев А.С. Использование микроволнового воздействия при синтезе неорганических материалов // III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике. М.: 2006. С.54–58.
2. Фляте Д.М. Технология бумаги. Учебник для вузов. М.: Лесн. пром-сть. 1988. 440 с.



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИСТВЕННОЙ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОТБЕЛЕННОЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**М.А. Молодцова, Ю.В. Севастьянова**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Архангельск, Россия*

*Представлены результаты изменения структурно-размерных характеристик  
лиственной СФА целлюлозы, отбеленной под воздействием сверхвысокочастотного  
электромагнитного излучения.*

## STUDY OF STRUCTURAL-DIMENSIONAL CHARACTERISTICS OF BLEACHED HARDWOOD KRAFT PULP UNDER MICROWAVE IRRADIATION

**M.A. Molodtcova, Y.V. Sevastyanova**

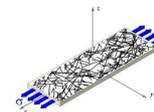
*Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia*

*The results of changes in the structural and dimensional characteristics of kraft hard-  
wood pulp bleached under the influence of microwave irradiation.*

Процесс отбеливания целлюлозы – одна из важнейших стадий в производстве белой целлюлозы для изготовления белых видов бумаги и картона. Рост требований к качеству белой целлюлозы, а так же контроль в области охраны окружающей среды заставляют двигаться в направлении совершенствования существующих на сегодняшний день технологий отбеливания целлюлозы.

Отбеливание целлюлозы под воздействием СВЧ излучения позволяет проводить исследования кинетики химического синтеза с обеспечением контролируемого воздействия микроволнового излучения на реакционную среду.

В настоящее время для оценки бумагообразующих свойств волокнистых полуфабрикатов используется классификация свойств по Кларку [1], принятая в 80-х годах прошлого столетия. В соответствии с этой классификацией одними из основных свойств полуфабрикатов являются структурно-размерные характеристики волокна (средняя длина волокна) и грубость волокон.



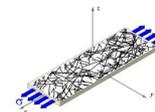
Ключевую роль в данной классификации играет длина волокна, однако кроме этого показателя существенно влияют на свойства готовой продукции и другие структурно-размерные характеристики волокон, такие как ширина волокна, грубость, фактор формы, количество изломов на волокно, доля мелочи и другие [2].

В настоящее время широко используются возможности расширенного анализа свойств целлюлозных волокон, который может быть получен с помощью современного оборудования анализатора волокна FiberTester, позволяющего провести тестирование образца, обработку полученных данных и генерацию отчета по показателям и проанализировать большее количество показателей.

При проведении данного исследования фракционный состав волокна определяли до отбелки и после проведения отбелки в СВЧ-камере. Анализ изменения геометрических размеров волокон позволяет оценить изменение размеров волокон в процессе отбелки под воздействием микроволнового излучения. В табл. 1 представлены результаты измерения структурно-размерных характеристик волокон лиственной сульфатной (СФА) целлюлозы, отбеленной под воздействием микроволнового излучения, средние по двум параллельным измерениям.

Таблица 1. Структурно-размерные характеристики волокон лиственной сульфатной целлюлозы

Характеристики	Исходная	После отбелки в СВЧ-камере			
		Условия обработки			
Продолжительность обработки, мин	–	4	6	4	6
Расход реагента, кг/ ед. Каппа	–	4,5	4,5	5	5
Характеристики волокна					
Средняя длина, мм	0,96	0,93	0,93	0,928	0,926
Средняя ширина, мкм	23,4	22,9	22,9	22,9	22,8
Средний фактор формы, %	91,9	89,8	88,9	89,5	89,5
Доля мелочи, %	2,8	2,6	2,8	2,3	2,5
Грубость	93,1	75,7	72,7	80	76,1
Средний угол излома	45,3	48,8	50,1	49,3	49,1
Число изломов на мм	0,393	0,607	0,688	0,636	0,63
Число больших изломов на мм	0,076	0,156	0,193	0,167	0,165
Число изломов на волокно	0,342	0,514	0,58	0,536	0,53
Число больших изломов на волокно	0,066	0,132	0,163	0,141	0,139
Средний индекс излома	0,937	1,499	1,724	1,582	1,562



Полученные результаты показывают, что основные структурно-размерные характеристики волокон изменяются незначительно. Длина волокна уменьшается примерно на 3,0 % (рис. 1, *а*), ширина волокна – на 2,5 % (рис. 1, *б*). Существенно изменяется доля мелкого волокна (рис. 1, *в*), замеряемого прибором – примерно на 8 % при расходе реагента 4,5 кг на единицу Каппа, увеличение расхода до 5,0 кг на единицу Каппа приводит к снижению доли мелкого волокна на 17 %, что происходит, возможно, из-за разрушения мелкого волокна.

Тонкость и гибкость целлюлозных волокон в бумаге влияют на ее свойства. Следовательно, грубость волокон – одно из важнейших фундаментальных свойств [1]. В данном исследовании именно грубость изменяется наиболее существенно – до 20 % (рис. 1, *г*), это можно объяснить изменением химического состава целлюлозы в процессе отбели и растворением остаточного лигнина.

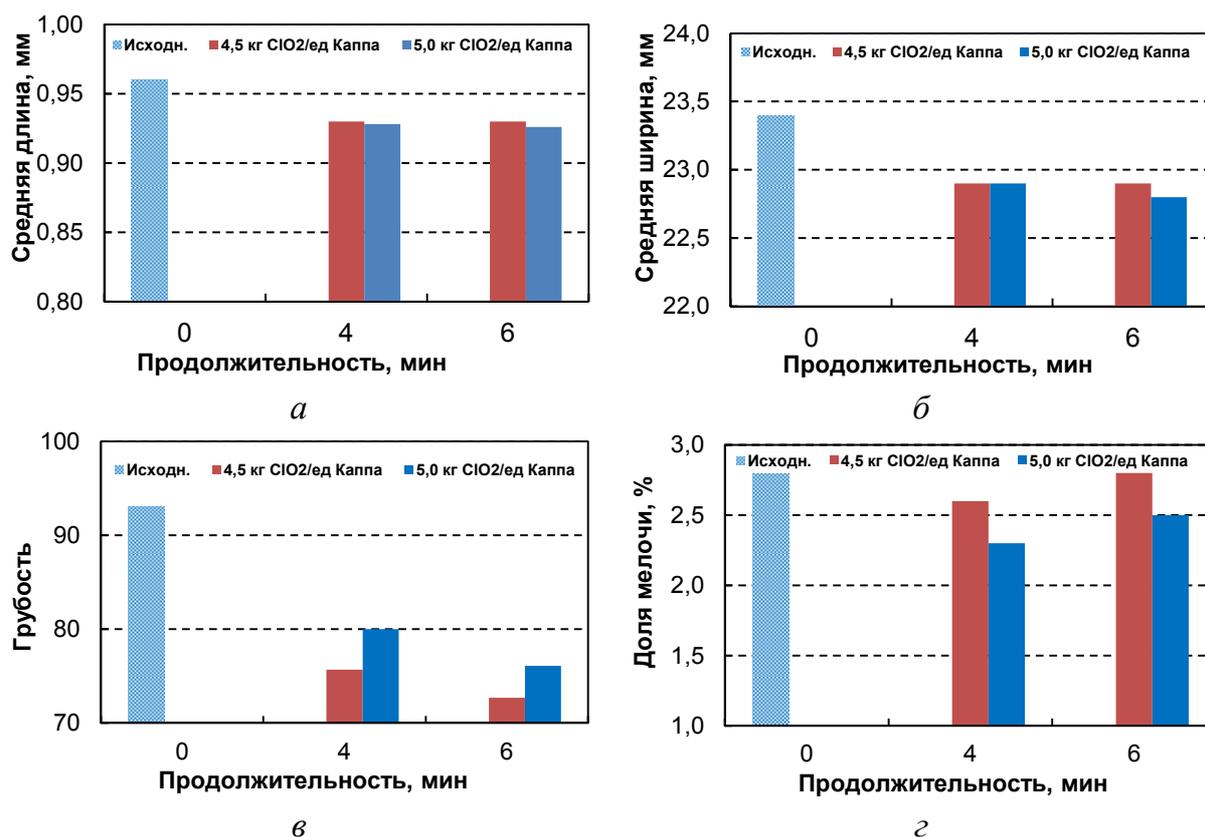
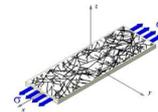


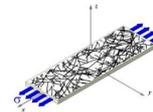
Рис. 1. Влияние СВЧ-обработки на структурно-размерные характеристики лиственной сульфатной целлюлозы: *а* – средняя длина волокна; *б* – средняя ширина волокна; *в* – грубость волокна; *г* – доля мелкого волокна



Таким образом, проведенный анализ структурно-размерных характеристик лиственной СФА целлюлозы отбеленной под воздействием СВЧ излучения, показал, что использование микроволнового излучения в процессе отбеливания по сравнению с традиционными способами не приводит к существенному ухудшению бумагообразующих свойств.

#### Список литературы

1. Кларк Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка на бумагу, методы испытаний): Пер. с англ. А.В. Оболенской и Г.А. Пазухиной. М; Лесн. пром-сть, 1983. 456 с.
2. Синчук А.В., Севастьянова Ю.В., Манахова Т.Н., Молодцова М.А. Структурно-размерные характеристики волокон макулатуры марки МС-5Б // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2015. №1. С.64–66.



## О ВЛИЯНИИ ОБРАБОТКИ ПРЕПАРАТАМИ ЦЕЛЛЮЛАЗ НА РАЗМОЛ И ПРОЧНОСТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Е.В. Новожилов, К.Ю. Терентьев, Я.В. Казаков, М.А. Холмова**

*Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск, Россия*

*В работе обсуждаются результаты размола сульфатной целлюлозы после обработки целлюлазными препаратами на примере показателей прочности образцов. Представлен критический анализ известных данных о влиянии целлюлазной обработки на характеристики прочности бумажного листа. Предложен методически корректный подход для сравнения качественных показателей образцов исходной и ферментативно обработанной целлюлозы.*

## THE EFFECT OF CELLULASE PRETREATMENT ON THE KRAFT PULP REFINING AND STRENGTH PROPERTIES

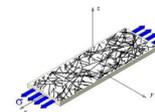
**E. Novozhilov, K. Terentyev, Y. Kazakov, M. Holmova**

*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*The paper discusses the results of kraft pulp refining after treatment with cellulase preparations by the example of the samples strength. The critical analysis of methodological approaches to the comparison and presentation of the results is presented. It is offered the methodical approach to the correct presentation of the results of cellulose samples quality indicators comparison with different degrees of refining.*

Использование целлюлаз при производстве бумаги и картона предполагает достижение трех положительных эффектов: сокращения затрат энергии на процесс размола, улучшения обезвоживания целлюлозной массы и повышения качества готовой продукции. Неоднократно сообщалось [1-3], что воздействие на сульфатную целлюлозу препаратов целлюлаз приводило к ускорению размола и повышению показателей прочности бумажного листа. Тем не менее, такая перспективная модификация целлюлозных волокон имеет очень ограниченное промышленное применение [4,5]. Одной из причин является необходимость подбора эффективных целлюлазных препаратов, обеспечивающих селективное и мягкое воздействие на поверхность целлюлозных волокон.

Предлагаются различные подходы к оценке влияния целлюлаз на процесс размола и показатели механической прочности волокон и изготовленного из них листа бумаги. В большинстве работ сравнение показателей прочности проводилось при равной продолжительности размола или при равном числе оборотов мельницы.



В недавно выполненном исследовании [1] было оценено влияние ферментативной обработки небеленой хвойной сульфатной целлюлозы 5 современными коммерческими препаратами целлюлаз, обозначенными авторами от С1 до С5, на процесс размола и бумагообразующие свойства. Расход всех ферментов был выбран одинаковым, 200 г/т целлюлозы. При этом исходные препараты имели различную целлюлазную (эндогликоназную) активность, поэтому расход ферментов, выраженный в международных единицах целлюлазной активности, оказался в интервале от 2,1 до 5,2 IU/г целлюлозы, то есть различался более, чем в 2 раза. Кроме того, некоторые из препаратов имели значительную ксиланазную активность, что имеет большое значение при обработке сульфатной целлюлозы, содержащей значительное количество сорбированного ксилана.

Размол всех образцов проводили в лабораторной мельнице PFI при 3000 и 4500 оборотах [1]. Значительное повышение показателя «силы связи» для всех ферментативно обработанных образцов по сравнению с исходной целлюлозой связано с улучшенной разработкой поверхности волокна (рис. 1). Однако при этом наблюдалось снижение сопротивления продавливанию, обработка только одним препаратом целлюлазы привела к небольшому приросту этого показателя по сравнению с контролем.

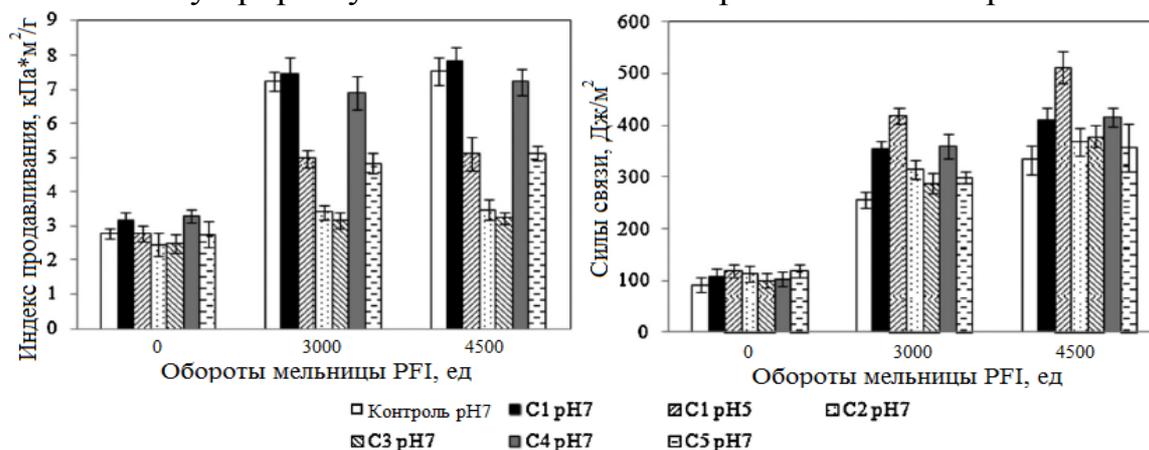
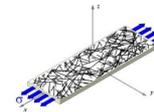


Рис. 1. Влияние обработки целлюлазами С1-С5 и размола на показатели отливок бумаги [1]

Сравнение показателей отливок бумаги проводилось при равном числе оборотов мельницы PFI. При таком подходе не учитывается, что для образцов целлюлозы после ферментативной модификации характерна более высокая степень помола. На рис. 2 значения этих же показателей представлены нами в зависимости от степени помола массы.

Очевидно, что при сравнении показателей образцов с равной степенью помола отмечается отсутствие улучшения показателей «силы связи» и



«индекс продавливания». Степень помола полуфабрикатов имеет высокую корреляцию со скоростью обезвоживания бумажной массы в сеточной части БДМ. Размол в производстве ведут до заданной степени помола, превышение установленного уровня вызывает ухудшение водоотдачи массы и снижение производительности бумагоделательной машины.

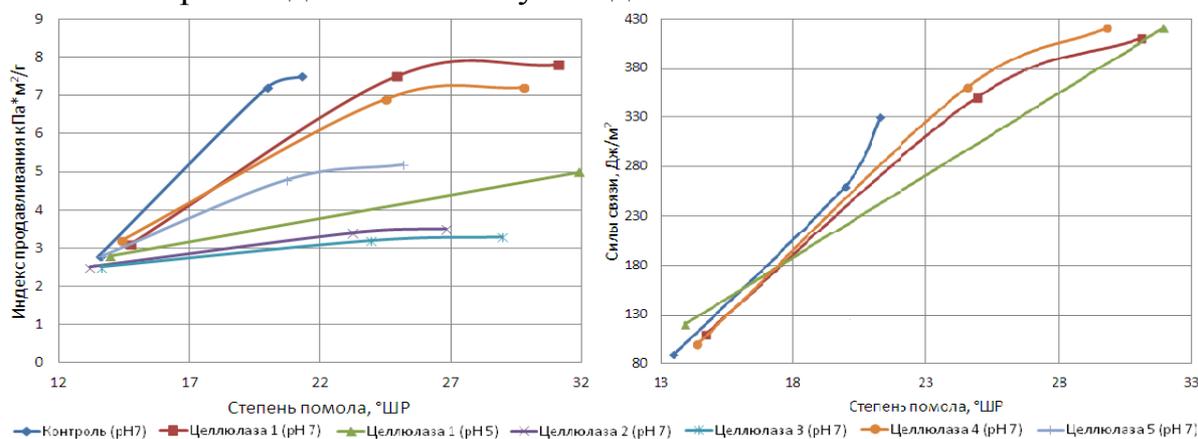


Рис. 2. Влияние обработки целлюлазами С1-С5 и степени помола на показатели прочности отливок бумаги

В другом исследовании [2] размол сульфатной беленой лиственной целлюлозы в мельнице PFI провели после обработки смесью целлюлазных препаратов Celluclast 1.5L и Viscozyme L. Расход ферментов составлял 2 IU/г или 4 IU/г целлюлозы. При размоле ферментативно обработанных образцов по сравнению с контролем было зафиксировано увеличение индекса прочности при растяжении на 10 %, а также значительный рост межволоконных сил связи. И в этом случае все показатели отливок бумаги сравнивались при равном числе оборотов мельницы FPI. В отличие от авторов этой работы, полученные данные представлены нами в другом виде, в зависимости от степени помола массы (рис. 3).

Очевидно, что ферментативно обработанные образцы имеют показатели ниже контроля, если сравнивать их при равной степени помола.

Таким образом, используя известные коммерческие препараты, авторам [1-3] не удалось получить улучшения бумагообразующих свойств при сравнении образцов с равной скоростью обезвоживания целлюлозной массы. Причины снижения прочности отливок бумаги после ферментативной обработки могут быть связаны с чрезмерной деструкцией целлюлозного волокна. Это может происходить при использовании неселективных целлюлазных препаратов, а также при отсутствии оптимальных условий проведения ферментативной обработки, особенно важной является оптимизация расхода фермента.

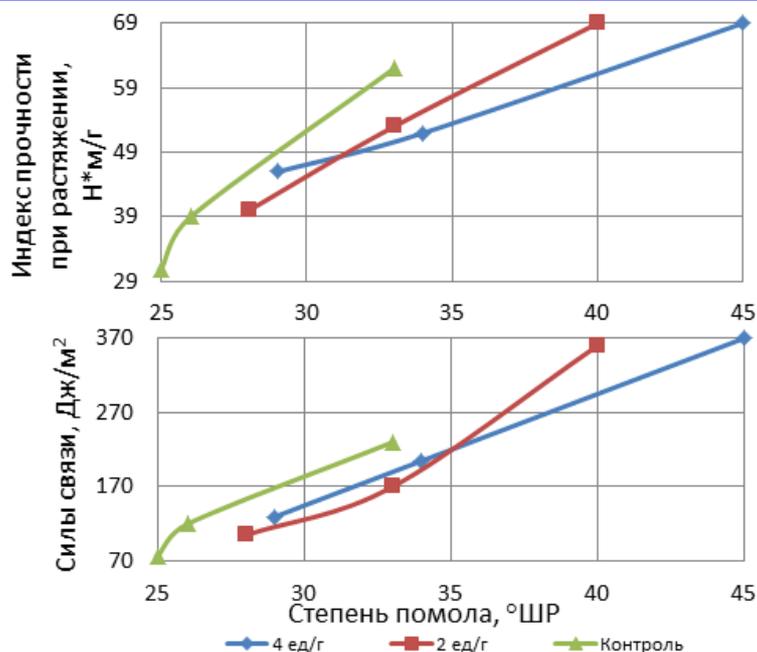
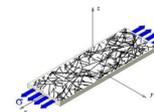


Рис. 3. Влияние обработки целлюлазами Celluclast 1.5L и Viscozyme L на показатели целлюлозы при различной степени помола

На наш взгляд, методически корректным является сравнение показателей прочности бумаги при равной степени помола массы всех образцов. Такой подход был применен нами при ферментативной обработке блененной сульфатной лиственной целлюлозы селективно действующим препаратом целлюлазы В1-EG2#3.383Н, (продуцент *P.verruculosum* В1-EG2) [6]. Основной у этого препарата является эндогликаназная активность, которую определяли как активность по отношению к фильтровальной бумаге (АФБ). Метод контроля расхода ферментов в единицах АФБ (в английском варианте FPU – filter paper unit) широко применяется в научной литературе и позволяет объективно сравнивать эффективность действия различных целлюлаз на субстраты на основе целлюлозы. Расход препарата варьировали в интервале от 0,001 до 0,010 АФБ/г (пробы Ф<sub>1</sub>-Ф<sub>4</sub>). Продолжительность размолки проб К<sub>1</sub>, Ф<sub>1</sub>-Ф<sub>4</sub> на мельнице Йокро была равна 35 мин, пробы К<sub>2</sub> – 50 мин. Полученные результаты представлены на рис. 4.

С учетом лучшей способности ферментативно обработанных образцов к размолу было проведено два контрольных опыта. Контрольный образец К<sub>1</sub>, был получен при одинаковой продолжительности размолки исходной блененной сульфатной лиственной целлюлозы с ферментативно обработанными образцами, другой образец, К<sub>2</sub> – после более продолжительного размолки, чтобы достичь равной или более высокой степени помола по отношению к ферментативно обработанным образцам.

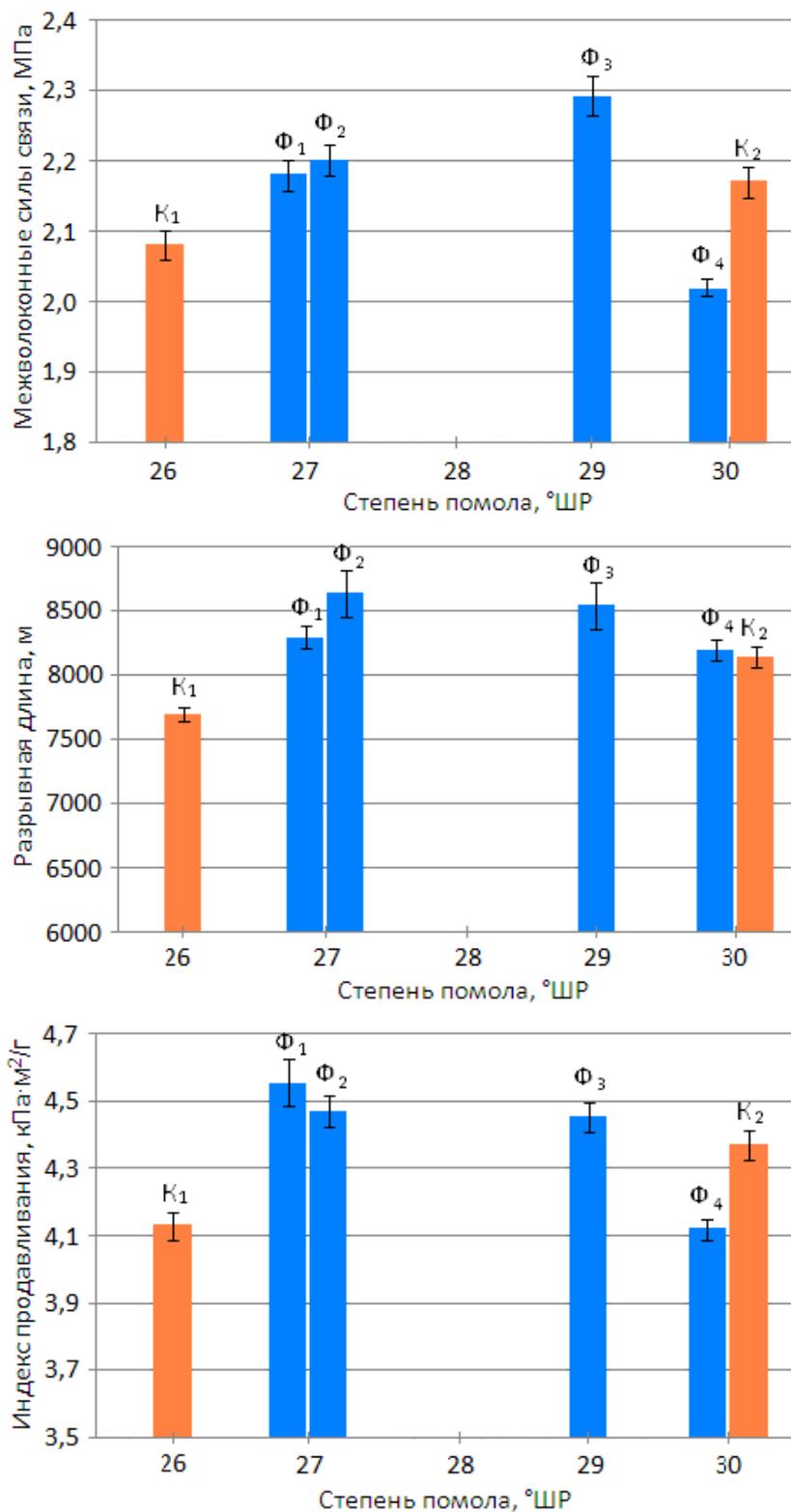
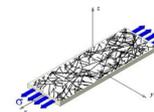
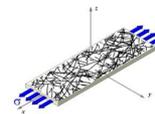


Рис. 4. Влияние расхода целлюлазы В1-EG2 на величину межволоконных сил связи и прочность бумажного листа



В эксперименте была определена оптимальная дозировка целлюлазы В1-EG2. Выбранный нами препарат при расходе 0,001–0,005 АФБ/г позволил ускорить размол целлюлозы, при этом межволоконные силы связи и характеристики прочности были выше, чем при равной и более высокой степени помола контрольных образцов  $K_1$  и  $K_2$  (рис. 4). Указанный интервал расхода фермента является оптимальным, его увеличение до 0,010 АФБ/г вызвало слишком сильную ферментативную деструкцию волокон, что в процессе размола привело к ухудшению их бумагообразующих свойств.

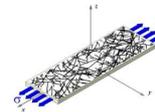
Таким образом, при подборе целлюлазных препаратов и условий их использования в производстве бумаги необходимо учитывать взаимозависимость между свойствами волокон, водоотдачей массы и прочностью бумажного листа, сравнение показателей прочности необходимо проводить с учетом степени помола образцов целлюлозы.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Архангельской области регионального конкурса «Север» в рамках научного проекта №14-04-98825 «Применение новых гликозилгидролаз для биомодификации полисахаридного комплекса растительного происхождения» на оборудовании ИПЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова).*

*Авторы выражают благодарность профессору А.П. Сеницыну (МГУ имени М.В. Ломоносова) за предоставленный препарат целлюлазы В1-EG2.*

#### Список литературы:

1. Cui, L. Effect of commercial cellulases and refining on kraft pulp properties: Correlations between treatment impacts and enzymatic activity components / L. Cui, F. Meddeb-Mouelhi, F. Laframboise, M. Beauregard // Carbohydrate Polymers. 2015. V. 115. P. 193–199.
2. Gil, N. Use of enzymes to improve the refining of bleached Eucalyptus globuluskraft pulp / N. Gil, C. Gil, M.E. Amaral, A.P. Costa, A.P. Duarte // Biochemical Engineering Journal. 2009. V. 46. P. 89–95.
3. Tang, Y. Effect of cellulose enzyme treatment on the pulp beatability and fiber properties / Y. Tang, G. Huang, J. Xia, G. Xue, Y. Zhang // Advanced Materials Research. 2012. V. 441. P. 746–749.
4. Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: монография. Архангельск: ИПЦ САФУ. 2013. 364 с.
5. Vajrai P. Biotechnology for Pulp and Paper Processing. Springer Science. 2012. 427 p.
6. Терентьев К.Ю. Модификация волокон сульфатной целлюлозы препаратами гликозил-гидролаз: автореф. дис. ... канд. техн. наук. / Константин Юрьевич Терентьев. Архангельск, 2015. 20 с.



## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФИЛЬТРОВАЛЬНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**А.А. Перепелкина, М.Ф. Галиханов, Д.А. Перепелкина**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

*В работе исследована возможность получения фильтровальной бумаги с улучшенными сорбционными свойствами с помощью обработки в отрицательном коронном разряде. Показано, что изменение гидрофобных свойств фильтровального материала при воздействии электрического поля связано с возникновением поляризационного заряда, влияющего на изменение сорбционных свойств целлюлозно-бумажного материала.*

## INFLUENCE OF ELECTRIC IMPACT ON SORPTION PROPERTIES OF THE FILTER PULP AND PAPER MATERIALS

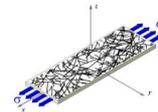
**A.A. Perepelkina, M.F. Galikhanov, D.A. Perepelkina**

*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

*We studied the possibility of filter paper with improved absorption properties by treatment with a negative corona discharge. It is shown that the change in hydrophobic properties of the filter material when exposed to an electric field associated with the occurrence of polarization charge that affects the change of sorption properties of pulp and paper material.*

Для фильтрации различных жидкостей, воздушно-капельных и эмульсионных сред применяются различные фильтровальные материалы. Одними из них являются целлюлозно-бумажные – например, фильтровальная бумага. В то же время, в качестве элементов воздушных фильтров и мембранных систем зачастую используют электретные материалы – диэлектрики, длительное время сохраняющие поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, которое привело к их поляризации (или зарядению), т.е., создающие в окружающем пространстве электрическое поле [1,2]. Преимущественно электретные фильтры используются для фильтрации воздуха и других газовых сред от аэрозольных твердых (пылевых) частиц.

В основном электретные фильтры и мембраны изготавливаются на основе полимерных материалов [2-4]. Однако имеются сведения о применении электретирования для изменения тех или иных свойств целлюлозно-бумажных материалов (воздухопроницаемости, прочности, сопротивления



продавливанию и др.) [5-7]. В этих работах показана возможность улучшения барьерных свойств и механических характеристик бумаги и картона при их обработке в униполярном коронном разряде.

Целью настоящей работы явилось оценка изменения сорбционных фильтровальной бумаги при переводе ее в электретное состояние.

Для исследования была выбрана лабораторная фильтровальная бумага марки ФС (средней фильтрации) типа III (для качественных анализов) (ГОСТ 12026-76).

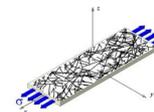
Электретирование фильтровальных бумаг осуществлялось в отрицательном коронном разряде с помощью коронатора при следующих параметрах: с лавсановой подложкой, напряжение поляризации  $U_{пол} = 30$  кВ, время поляризации  $\tau_{пол} = 30$  с. Электретные характеристики (потенциал поверхности  $V_s$ , напряженность электрического поля  $E$ , эффективная поверхностная плотность заряда  $\sigma_{эф}$ ) образцов определяли на измерителе параметров электростатического поля ИПЭП-1.

Впитываемость при полном погружении определяли в соответствии с ГОСТ 12604-71, капиллярное смачивание – в соответствии с ГОСТ 12602-93.

Фильтровальная бумага плохо электретруется в поле отрицательного коронного разряда. Быстрый спад заряда электретов на основе полярных диэлектриков (к которым относится и целлюлоза) известен и наблюдался ранее [8]. Процесс электретирования в коронном разряде сопровождается инжекцией носителей зарядов в объем диэлектрика и удержание их на различного рода энергетических ловушках. В процессе разрядки электрета (деполяризации) происходит высвобождение носителей заряда из ловушек, скорость которого определяется электропроводностью материала, которая у целлюлозы высока относительно неполярных диэлектриков. Кроме того, из-за наличия сквозных пор в фильтровальной бумаге, носители заряда «облетают» целлюлозные волокна бумаги, достигают нижнего электрода и не электретуют материал.

Однако в случае использования лавсановой подложки значения электретных свойств фильтровальной бумаги достаточны для проведения сравнительного анализа. В первые сутки хранения фильтровальной бумаги после обработки в коронном разряде, значения ее электретных свойств составляют:  $V_s = 42$  В,  $E = 1,2$  В/м,  $\sigma_{эф} = 0,023$  мкКл/м<sup>2</sup>.

Под действием коронного разряда в бумаге происходят ряд изменений, обуславливающих изменение энергетических характеристик поверх-



ностных слоев бумаги, например, поверхностное натяжение (свободная поверхностная энергия) [9]. Это влияет и на процессы смачивания материала водой [7,10].

В результате исследования впитываемости при полном погружении и капиллярного смачивания фильтровальной бумаги были получены следующие значения (табл. 1).

Таблица 1. Впитываемость при полном погружении и капиллярного смачивания фильтровальной бумаги

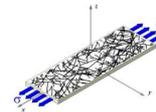
Фильтровальная бумага	Впитываемость при полном погружении, %	Капиллярное смачивание, см
Без обработки в коронном разряде	213	1,65
После обработки в коронном разряде	178	1,60

Видно, что фильтровальная бумага за 15 минут увеличивается в массе на 213 %. Проникновение молекул воды происходит в межволоконное пространство бумаги (поры) и вследствие набухания самих волокон. Известно также, что когда свободное межволоконное пространство заполняется водой, молекулы жидкости начинают раздвигать целлюлозные волокна, тем самым, образуя новые пустоты, которые снова заполняются водой [11].

Обработка бумаги полем коронного разряда уменьшает впитываемость при полном погружении целлюлозно-бумажных материалов до 178 % (на 16,4 % к контрольному образцу). Незначительно, но уменьшается и величина капиллярного смачивания бумаги после электретирирования (на 3 % к контрольному образцу). Подобное влияние заряда электрета на процессы растекания, сорбции и диффузии различных жидкостей наблюдали и ранее и объясняли созданием своеобразного энергетического барьера, на преодоление которого расходуется движущая сила этих процессов [12, 13].

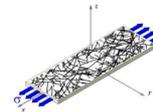
Полученные результаты делают возможным управление уровнем сорбционных свойств целлюлозно-бумажного материала с помощью изменения их электретного состояния и, как следствие, их фильтрующей способности.

Таким образом, при обработке целлюлозно-бумажных материалов в коронном разряде значения их впитываемости при полном погружении и капиллярного смачивания уменьшается, что связано с образованием электретного энергетического барьера, замедляющего процессы смачивания и сорбции.



## Список литературы

1. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications. – Boston-Dordrecht-London: Kluwer Acad. Publ., 2000. 281 p.
2. Кравцов А.Г., Гольдаде В.А., Зотов С.В. Полимерные электретные фильтроматериалы для защиты органов дыхания. / Под науч. ред. Л.С. Пинчука. Гомель: ИММС НАНБ, 2003. 204 с.
3. Кочервинский В.В., Воробьева Г.А., Шкинев В.М. Электретное состояние в пористых полимерных мембранах и его влияние на процессы удерживания полиэлектролитов. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, № 7. С. 1111–1115.
4. Dryakhlov V.O., Nikitina M.Yu., Shaikhiev I.G., Galikhanov M.F., Shaikhiev T.I., Bonev B.S. Effect of Parameters of the Corona Discharge Treatment of the Surface of Polyacrylonitrile Membranes on the Separation Efficiency of Oil-In-Water Emulsions // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2015. Vol. 51, Issue 4. P. 406–411.
5. Мусина Л.Р. Применение электретирования как способа упрочнения комбинированного гофрированного картона // Вестник Каз. технол. ун-та. 2014. Т. 17, № 10. С. 45–47.
6. Перепелкина А.А., Галиханов М.Ф. Влияние термической обработки и электрофизического воздействия на сопротивление продавливанию целлюлозно-бумажного материала // Вестник Каз. технол. ун-та. 2013. Т.16 № 7. С. 113–114.
7. Perpelkina A.A., Galikhanov M.F., Musina L.R. Effect of unipolar corona discharges on properties of pulp-and-paper materials // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2015. Vol. 51, Issue 2. P. 138-142.
8. Electrets / Ed. Sessler G. Berlin: Springer, 1987. 453 p.
9. Ананьев В.В., Чалых А.Е., Банникова О.А. Адгезионные свойства комбинированного материала бумага (картон) – полиэтилен. Исследование энергетических характеристик поверхности //Пластические массы. 2009. № 6. С. 27–29.
10. Назмиева А.И., Мусина Л.Р. Использование поверхностной обработки крахмальным клеем и электретирования для улучшения качества целлюлозно-бумажных материалов // Вестник технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 4. С. 211–212.
11. Фляте Д.М. Свойства бумаги. Издание 3-е. М.: Лесн. пром-сть, 1986. 680 с.
12. Вертячих И.М., Гольдаде В.А., Неверов А.С., Пинчук Л.С. Влияние электрического поля полимерного электрета на сорбцию паров органического растворителя // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1982. Т. 24, № 9. С. 683–687.
13. Кравцов А.Г. О влиянии электретного эффекта в полимерных волокнистых материалах на капиллярное проникновение жидкостей // Материаловедение. 2001. № 12. С. 8–11.



## ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКИ НА РАЗМОЛ И СВОЙСТВА БИСУЛЬФИТНОЙ ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Д.Н. Пошина, К.Ю. Терентьев, Е.В. Новожилов**

*Северный (Арктический) федеральный университет, г. Архангельск, Россия*

*Показана возможность ускорения размола хвойной бисульфитной целлюлозы при модификации ее ферментами целлюлазного комплекса. Выбраны ферментные препараты для получения целлюлозы с улучшенными свойствами.*

## INFLUENCE THE ENZYME TREATMENT ON THE REFINING PROCESS AND PROPERTIES OF BISULPHITE SOFTWOOD PULP

**D.N. Poshina, K.Y. Terentyev, E.V. Novozhilov**

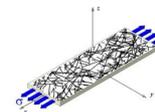
*Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia*

*The possibility of acceleration of the refining process of bisulphite softwood pulp in at its modification by cellulase enzyme complex is established. The enzyme preparations for producing cellulose with improved properties are found.*

Модификация поверхности целлюлозных волокон с помощью целлюлаз может уменьшать продолжительность размола и улучшать связеобразование между волокнами, что положительно сказывается на механических характеристиках бумаги [1].

Эффективность ферментативной обработки зависит от состава и свойств исходной технической целлюлозы, которые определяются видом древесины, способом варки, режимом отбелки. В научной литературе в основном приведены сведения об обработке ферментами сульфатной целлюлозы, данных о модификации сульфитной целлюлозы крайне мало [2,3]. Отчасти это связано с тем, что масштабы производства сульфитной целлюлозы в мире много меньше, чем сульфатной. Однако в России объем производства различных видов сульфитной целлюлозы составляет около 1 млн. т/год, поэтому исследования ее ферментативной модификации представляют не только научный, но и практический интерес.

Ранее было показано [4], что различные целлюлазы по-разному действуют на сульфатную и сульфитную целлюлозу. В процессе сульфитной варки адсорбции ксилана на волокна не происходит, поэтому их поверхность более доступна действию целлюлаз. Эта особенность состава сульфит-целлюлозных волокон оказывает большое влияние на эффективность ферментной обработки.



Целью данной работы являлось изучение влияния обработки препаратами целлюлаз на размол и показатели бисульфитной хвойной целлюлозы.

В работе использовали образцы промышленной небеленой бисульфитной целлюлозы (число Каппа 48) и беленой бисульфитной хвойной целлюлозы предприятий России. Ферментативную обработку проводили коммерческими препаратами целлюлаз: препаратом Fiber Care D компании Novozymes A/S (Дания) и отечественным препаратом [5], который имеет коммерческое название Палпфор. Их эндоглюканазную активность определяли по снижению вязкости карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). При температуре 50 °С для препарата Fiber Care D активность составила 273 ед. КМЦ/г, для препарата Палпфор – 110 ед. КМЦ/г. Условия ферментативной обработки представлены ниже.

Размол проводили на мельнице ЦРА при 6 %-ной концентрации массы. В отдельных экспериментах использовали пробу бисульфитной целлюлозы, размолотую в условиях производства.

Первоначально проверяли действие ферментов на небеленую неразмолотую целлюлозу. К пробам целлюлозы добавляли ферменты (0,016 ед. КМЦ/г целлюлозы препарата Fiber Care D и 0,011 ед. КМЦ/г целлюлозы препарата Палпфор) и проводили обработку при концентрации массы 8 % температуре 20 °С в течение 2 часов. Контрольный опыт проводили в тех же условиях, но без добавления фермента. Показатели механической прочности отливок массой 75 г/м<sup>2</sup> были выше после ферментативной обработки (рис. 1), что связано с улучшением связеобразования за счет деформации поверхности волокон.

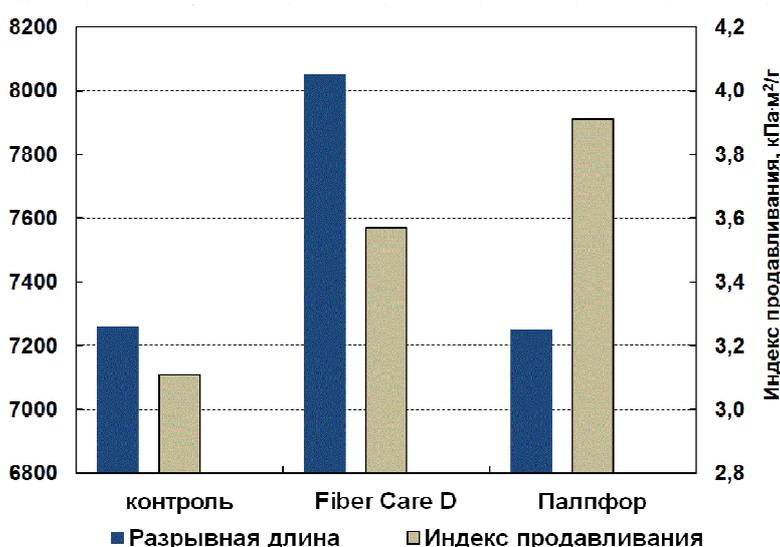
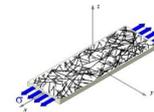


Рис. 1. Показатели прочности неразмолотой бисульфитной целлюлозы после ферментативной обработки



Обработку бисульфитной небеленой целлюлозы перед размолем проводили при тех же расходах ферментов, что указано ранее, но при температуре 30 °С в течение 2 часов.

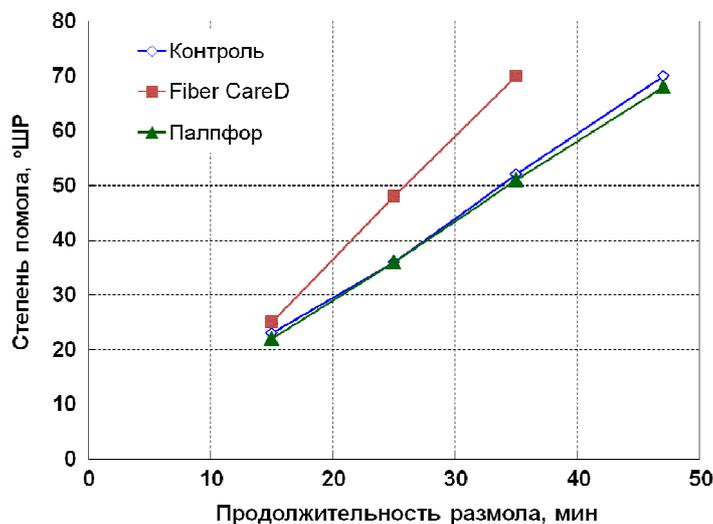


Рис. 2. Влияние обработки препаратом Fiber Care D на размол небеленой бисульфитной хвойной целлюлозы

Обработка целлюлозой Fiber Care D обеспечила ускорение размола целлюлозы на 17-24 % (рис. 2). Специфичные, мягко действующие целлюлазы обладают высокой топоферментной активностью, но из-за больших размеров они способны воздействовать лишь на поверхность волокон. Ускорение размола после обработки целлюлазами связано с модификацией поверхности целлюлозных волокон, с частичной деструкцией наружных слоев клеточной стенки, что повышает гибкость волокон, увеличивает их фибриллирование.

Однако обработка целлюлозой Палпфор не привела к улучшению способности небеленой бисульфитной целлюлозы к размолу. Это подтверждает ранее полученные данные [2–4], что действие различных препаратов целлюлаз на технические виды целлюлозы весьма специфично, требуется подбор эффективных ферментных комплексов для каждого из субстратов, а также оптимизация расхода ферментов.

Представляло интерес оценить, как ферментативное воздействие влияет на показатели прочности бумажного листа. Для этого после обработки бисульфитной небеленой целлюлозы целлюлозой Fiber Care D провели размол и изготовили отливки массой 75 г/м<sup>2</sup>. Ферментативная обработка обеспечила сокращение продолжительности размола и, соответственно, экономию энергии на этот процесс на 26 %. Показатели прочности отливок остались на уровне контрольного образца.

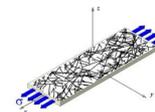


Таблица 1. Показатели прочности размоленной небеленой бисульфитной целлюлозы после обработки препаратом Fiber Care D

Образец целлюлозы	Длительность размола, мин	Степень помола, °ШР	Разрывная длина, м	Индекс продавливания, кПа·м <sup>2</sup> /г
Контрольный образец	47	70	11860	5,57
Образец после ФО	35	70	11000	5,67

Ферментативную обработку влажной бисульфитной хвойной беле-ной целлюлозы препаратом Палпфор проводили в условиях: температура 40 °С, продолжительность 2 часа, концентрация массы 8 %. Расход фер-мента с учетом ранее полученных данных (рис. 2) был увеличен до 0,050 ед. КМЦ/г целлюлозы. При достижении равной степени помола со-кращение продолжительности процесса размола составило 31 % (табл. 2). Показатели механической прочности отливок беле-ной целлюлозы при сте-пени помола 26 °ШР превышали показатели контрольного образца при бо-лее высокой степени помола.

Таблица 2. Влияние обработки беле-ной бисульфитной целлюлозы препаратом Палпфор на размол и показатели прочности отливок

Образец целлюлозы	Длительность размола, мин	Степень помола, °ШР	Разрывная длина, м	Индекс продавливания, кПа·м <sup>2</sup> /г
Контрольный образец	20,0	26	—	—
	23,0	31	7400	4,31
Образец после ФО	12,0	23	—	—
	14,5	26	7730	4,45

Известно, что условия размола в лаборатории и на производстве су-щественно различаются, что влияет на свойства бумаги. Для следующего эксперимента взяли небеленую бисульфитную целлюлозу, размолотую на дисковых мельницах. Высокая степень помола массы, примерно 70 °ШР, связана с тем, что из этой целлюлозы далее изготавливали бумагу-подпергамент с хорошими барьерными свойствами.

Обработку препаратом Fiber Care D проводили в течение 30 мин при температуре 30 °С. Готовили отливки массой 50 г/м<sup>2</sup>. При небольшом рас-ходе целлюлозы достигается некоторое повышение показателей прочно-сти, но, что особенно важно, значительно улучшается такая характери-стика, как жиростойкость бумаги (табл. 3). Передозировка фермента вызывает снижение показателей прочности.

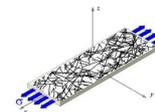


Таблица 3. Физико-механические показатели отливок размолотой сульфитной целлюлозы до и после обработки ферментом Fiber Care D

Образец целлюлозы	Расход фермента, ед.КМЦ/г	Степень помола, °ШР	Разрывная длина, м	Индекс продавливания, кПа·м <sup>2</sup> /г	Излом, ч.д.п.	Жиропроницаемость, ед.
Контроль (без ФО)	–	68	8460	4,56	608	52
Образец после ФО	0,0068	67	8640	4,70	689	32
Образец после ФО	0,0546	61	8600	4,26	450	39

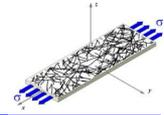
**Заключение.** Применение целлюлаз для обработки небеленой и беленой хвойной бисульфитной целлюлозы обеспечивает сокращение затрат энергии на размол при достижении высоких показателей качества.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Архангельской области регионального конкурса «Север» в рамках научного проекта №14-04-98825 «Применение новых гликозилгидролаз для биомодификации полисахаридного комплекса растительного происхождения» на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова).*

*Авторы выражают благодарность компаниям Novozymes (Дания) и ЗАО «Фермент» (Россия) за предоставленные ферментные препараты.*

#### Список литературы

1. Холмова М.А., Терентьев К.Ю., Казаков Я.В., Новожилов Е.В., Сеницына О.А, Рожкова А.М., Сеницын А.П., Ивлева А.Р. Технологические свойства сульфатной листовенной беленой целлюлозы, обработанной эндоглюканазным препаратом *PENICILIUM VERRUCULOSUM* // Вестник Казанского технологического университета, 2015. Том 18. № 5. С. 101–104.
2. Новожилов Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: монография // Архангельск: ИПЦ САФУ. 2013. 364 с.
3. Pozhina D., Novozhilov E. Modification of spruce sulphite pulp by cellulase treatment *Cellulose Chemistry and Technology*. 2015. V. 49. N. 2. P. 187–194.
4. Пошина Д.Н. Изучение начальных стадий ферментативной деградации сульфитной и сульфатной целлюлоз // Сборник научных трудов студентов АГТУ по итогам НИР за 2007 год. Архангельск. Изд-во АГТУ. 2008. С. 86–90.
5. Патент РФ 2361915. Штамм мицелиального гриба *Myceliophthora Fergusii* – продуцент нейтральных целлюлазы, бета-глюканазы и ксиланазы / А.П. Сеницын, О.Н. Окунев, В.М. Черноглазов, Н.В.Цурикова, Е.В. Новожилов, О.А. Сеницына // Изобретения. Полезные модели. Бюллетень. 2009. № 20.



## НОВАЯ МЕТОДИКА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ МАКРОПРИМЕСЕЙ

П. Хубер<sup>1</sup>, П. Борель<sup>1</sup>, С. Оссар<sup>1</sup>, Д. Сойсован<sup>1</sup>, Т. Делагут<sup>1</sup>, Д. Рек<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centre Technique du Papier (Технический центр бумажной промышленности),  
Сен-Мартин-д'Эр, Франция

<sup>2</sup>Компания TechPar, Сен-Мартин-д'Эр, Франция

*Многие сбои в процессе переработки бумаги связаны с наличием в составе бумаги клейких примесей. В данном исследовании представлена методика автоматического измерения количества макропримесей, которая позволяет (1) определить трехмерную морфологию сканируемых частиц (без каких-либо деформаций) и (2) определить, являются ли данные примеси клейкими. Для этого используется технология лазерной триангуляции в сочетании с локальной спектроскопией в ближнем инфракрасном диапазоне.*

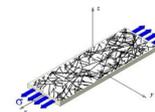
Примечание: Некоторые из приведенных данных были опубликованы в вестнике NPPRJ ("Северный вестник целлюлозно-бумажной промышленности"):

П. Хубер, П. Борель, Д. Сойсован, С. Оссар и Т. Делагут (2015). Метод автоматического измерения количества клейких макропримесей с использованием лазерной триангуляции и спектроскопией в ближнем ИК-диапазоне. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 30(2).

### Введение

В процессе переработки бумаги частицы клейких примесей являются причиной многочисленных сбоев рабочего процесса, таких как поломки оборудования, дефекты бумаги и проблемы в ходе переработки. Степень присутствия клейких макропримесей, как правило, оценивается путем измерения их количества в целлюлозной массе после фильтрования. Мониторинг количества макропримесей является важной задачей для большинства фабрик по переработке бумаги, при этом задачей трудоемкой и занимающей длительное время в случае использования обычных методов. Частицы макропримесей отделяются от целлюлозной массы при просеивании, после чего используются различные методики проверки и классификации.

В Европе наиболее широко используется методика INGEDE#4 [1]. Применяя данную методику, можно получить ценные сведения о количестве и размере клейких частиц. Методика INGEDE#4 состоит в том, что частицы загрязнений отфильтровываются и проводится их гранулометрический анализ на бумажном фильтре. Частицы клейких примесей особым образом окрашиваются и учитываются при анализе изображений. Однако в ходе дальнейших этапов прессования и высушивания происходит деформация частиц клейких примесей. Кроме того, такой метод измерений явля-



ется времязатратным, поскольку требует ручной подготовки, состоящей из нескольких последовательных шагов.

Химические свойства клейких примесей позволяют анализировать их при помощи спектроскопии в ближней инфракрасной области. Эта технология быстро завоевывает промышленное признание и используется при переработке бумаги для таких процессов, как сортировка потоков макулатуры [2,3,4], оценка качества сырья [5,6,7] или количественная оценка клейких частиц в листе [8,9].

Целью настоящего исследования является описание нового метода измерения количества клейких частиц в переработанной целлюлозной массе. Эта методика позволяет выделить клейкие частицы среди всех остальных загрязнений и представляет трехмерное отображение их морфологии. Это достигается благодаря сочетанию системы лазерной триангуляции и спектроскопии в ближнем ИК-диапазоне примесей, нанесенных на фильтровальную бумагу. Загрязнения классифицируются в зависимости от их спектральных характеристик в ближней инфракрасной области. Разработанная сенсорная система 3DStick обеспечивает полностью автоматизированную оценку наличия клейких примесей.

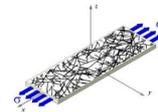
## **Материалы и методы**

### Образцы целлюлозной массы с загрязнениями

Частицы клейких примесей для моделей, используемых в исследовании, были приготовлены при помощи стикерной ленты (акриловый контактный клей, E115 Jackstadt, 3,5 % на целлюлозной массе) уложенной на лист из беленой лиственной крафт-целлюлозы (ВНКР) и переработана в гидроразбивателе Helico (10 %, 20 мин., 45 °С). Кроме того, был изготовлен образец "промышленной целлюлозы" путем полного удаления красок с бумажного вторсырья при помощи опытной размольно-подготовительной установки центра СТР.

### Подготовка бумажных фильтров с примесями

Каждый образец загрязненной целлюлозной массы отсеивается (установка типа "Соммервиль", ячейки 0,1 мм, 25 г, 20 минут). Остатки переносятся на фильтровальную бумагу и высушиваются под струей воздуха. Далее фильтровальная бумага с нанесенными загрязнениями передается на анализ 3DStick. После процедуры неразрушающего анализа тот же образец на фильтровальной бумаге передается для исследования стандартной методикой (INGEDE #4).



## Предложенный метод измерения клейких макрочастиц

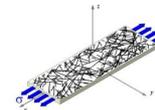
*Шаг 1: Получение характеристик загрязнений в естественном состоянии (метод 3DStick)*

Получение трехмерных характеристик состава частиц клейких примесей выполняется при помощи устройства 3DStick. Находящиеся на фильтровальной бумаге загрязнения сканируются при помощи красного лазера (рис.1). Снимающая в видимом спектре камера с ПЗС матрицей (ширина поля 2048 пикселей), расположенная под углом  $90^\circ$ , анализирует искажения спроецированной лазером световой полосы, вызванные присутствием объекта. По мере того как пара лазер/камера движется в горизонтальной плоскости относительно фильтровальной бумаги, производится полное сканирование профиля для создания трехмерного отображения поверхности фильтровальной бумаги с находящимися на ней частицами примесей (разрешение по  $dx = dy = 20 \text{ мкм}$ ,  $dz = 3 \text{ мкм}$ ). После этого каждая обнаруженная частица загрязнения анализируется при помощи метода анализа массивных объектов двоичных данных. Эквивалентный кубоид определяется параметрами ( $L \times w \times t$ ), где длина  $L$  соответствует большой оси эквивалентного эллипса, ширина  $w$  вычисляется из площади проекции  $S$  обнаруженных клейких частиц ( $w = S/L$ ) и толщина  $t$  рассчитывается из полного объема  $V$  обнаруженных частиц ( $t = V/S$ ). Таким образом, после создания трехмерной карты всех загрязнений количество, длина, ширина и толщина всех объектов может быть статистически обработана.

Оптическая система способна перемещаться с высокой точностью по осям  $X$  и  $Y$ . Максимальная сканируемая площадь составляет  $250 \times 250 \text{ мм}^2$ . Фильтровальная бумага не обязательно должна быть плоской, поскольку проекционный алгоритм автоматически пересчитывает вариации профиля основной плоскости.

*Шаг 2: Классификация загрязнений на основе их спектра в ближнем ИК-излучении*

Оценка химической природы загрязнений производится на основе результатов спектроскопии в ближнем ИК. Сканирующая головка спектроскопа, работающего в ближнем ИК-диапазоне, состоящая из источника и приемника света, проходит над каждым элементом загрязнения, выполняя местное сканирование. Отраженный свет принимается оптическим устройством спектрометра ближнего ИК-диапазона (коэффициент оптического усиления 1), подключенным через оптоволоконную линию (диаметр оптоволоконной линии 200 мкм). Спектрометр ближнего ИК-диапазона работа-



ет в диапазоне от 1103 до 2197 нм, с 256 каналами и временем интеграции 4 мс. Новый спектр проходит первичную обработку классическим методом. Далее мы рассматриваем только 1 производный спектр для всех вычислений, построений и анализа. Диапазон спектра ограничивается интересующим окном (длины волн от 1604 до 1840 нм, что приблизительно соответствует спектру углеводов).

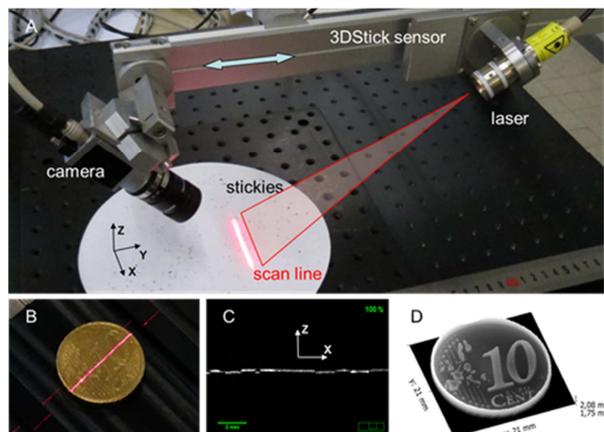


Рис. 1. Регулировка системы лазерной триангуляции. (А), образец сканирования профиля поверхности монеты (В), распознанная линия сканирования (С), и созданное отображение высот объекта (D). Для упрощения не показана головка спектроскопа ближнего инфракрасного диапазона

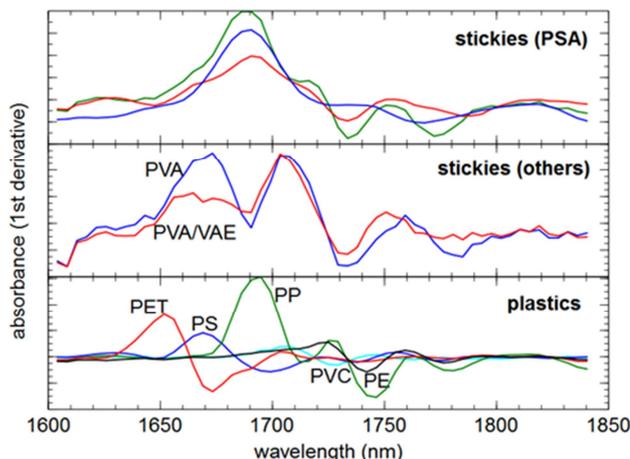
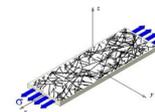


Рис. 2. Примеры первого производного спектра в ближнем ИК для основных стандартных чистых веществ из базы данных.

("absorbance (1st derivative)" – "поглощение (1-я производная)", "stickies (PSA)" – "клейкие примеси (PSA)", "stickies (other)" – "клейкие примеси (прочее)", "plastics" – "пластики")

Необходимо идентифицировать макрозагрязнения на фильтровальной бумаге, т.е. целлюлозном фоне. Разработанный метод спектральной идентификации использует поточечное сравнение со стандартным спектром в базе данных. При использовании данного метода отыскивается максимально точное соответствие между считанным спектром и линейными спектрами чистых веществ и целлюлозы. Выбранный индекс подобия – коэффициент корреляции Пирсона  $r$ .

В первую очередь создается база данных для чистых веществ, которые могут быть обнаружены при анализе. Для классификации определены три класса примесей: клейкие примеси (PSA; контактные виды клея), клейкие примеси (прочие) и пластики (см. пример спектра на рис. 2). В каждый из этих классов были занесены определенные вещества. Для каждого вещества в базе данных мы вычислили спектр в сочетании с цел-



люлозой, и должны подобрать из них спектр с максимальным коэффициентом соответствия измеренному спектру (для быстрого анализа в реальном времени используется таблица рассчитанных заранее спектров). Мы выбираем из базы данных вещество с максимальным индексом соответствия  $r$ . Считаем, что соответствие достигнуто, в случае если  $r > 0,975$ . В противном случае спектр считается нераспознанным.

### Результаты

При измерении в системе 3DStick сканируемые загрязнения на фильтровальной бумаге сначала сканируются при помощи лазерной триангуляции. Пример такой трехмерной карты показан на рис. 3. Выступающие частицы загрязнения изолируются в ходе анализа, определяется их местоположение, они измеряются и подвергаются дополнительному спектрографическому анализу.

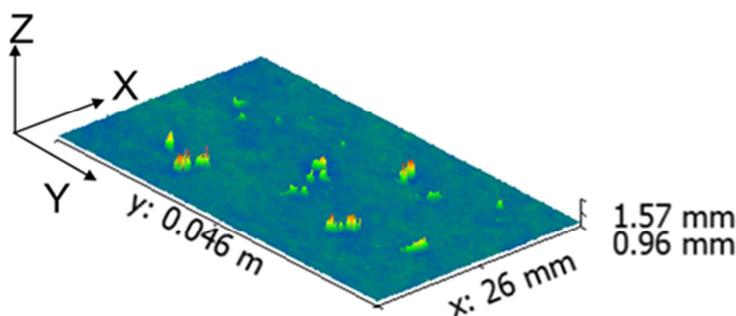
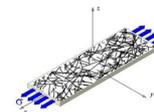


Рис. 3. Пример трехмерной карты высот частиц загрязнения на фильтровальной бумаге

После того, как все частицы загрязнения измерены и их положение определено при помощи лазерной триангуляции, они классифицируются при помощи местного спектрографирования в ближнем ИК-диапазоне.

В материале, взятом в качестве "образца с клейкими примесями", большая часть примесей (97,9 %) были определены как "клейкие примеси (контактный клей)", в соответствии с моделью (рис. 4А). Небольшая часть загрязнений (0,8 %) осталась не распознанной алгоритмом классификации спектров в ближнем ИК-диапазоне.

В образце промышленной целлюлозной массы основная часть загрязнений (92,6 %) также была определена как "клейкие примеси (контактный клей)" (рис. 4В). Почти не было обнаружено пластиков (0,4 %). Небольшая, но значительная часть загрязнений (6,1 %) не была распознана. Действительно, в соответствии с ожиданиями, образец промышленной



целлюлозной массы содержит большое количество клеевых частиц, остающихся в материале, который подается с установки переработки бумажных отходов, в то время как другие примеси, такие как пластики, в значительной степени устраняются в ходе тщательного удаления красителей, перед тем как осуществляется сканирование.

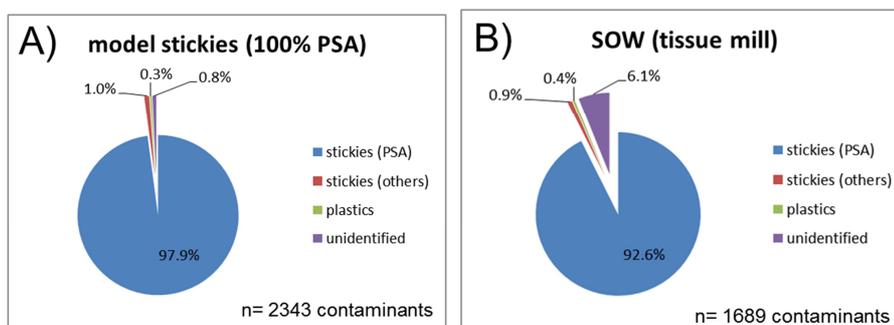
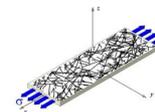


Рис. 4. Соотношение количества загрязнений по классам А) чистая целлюлозная масса с модельными примесями. В) целлюлозная масса из переработанной бумаги (целлюлозно-гигиеническая продукция)

При сборе результатов было проведено 5 исследований модельных клейких загрязнений и 6 исследований промышленных клейких загрязнений, и было определено приемлемое соответствие между результатами исследований при помощи прибора 3DStick и результатами INGEDE#4 (рис. 5). В обоих случаях оба метода подсчета дают одинаковые результаты. Уровень поверхности, измеренной с использованием 3DStick систематически ниже, чем тот, который получается при помощи метода INGEDE#4 для модельных загрязнений: при применении метода INGEDE#4 деформация клейких примесей на этапе прессования приводит к тому, что площадь клейких загрязнений оказывается завышенной по сравнению с исходными данными. Деформация частиц клейких примесей наблюдалась при анализе модельных примесей, но была менее явно выражена при анализе промышленной целлюлозной массы с примесями. Следует предполагать, что различные виды клейких примесей различным образом реагируют на деформацию при нагревании и прессовании.

Датчик 3DStick обладает многими преимуществами по сравнению со стандартным методом (INGEDE#4). Процесс измерения автоматизирован, не требует подготовки образцов, за исключением отсеивания загрязнений и их помещения на фильтровальную бумагу (по сравнению с прессованием, высушиванием, окрашиванием, выявлением и анализом изображений). Измерение производится с высокой скоростью (20 минут). Становится из-



вестно трехмерное строение клейких примесей, без деформаций при пресовке. Метод выборки при помощи спектрографа ближнего ИК-диапазона позволяет немедленно определять клейкие примеси среди прочих.

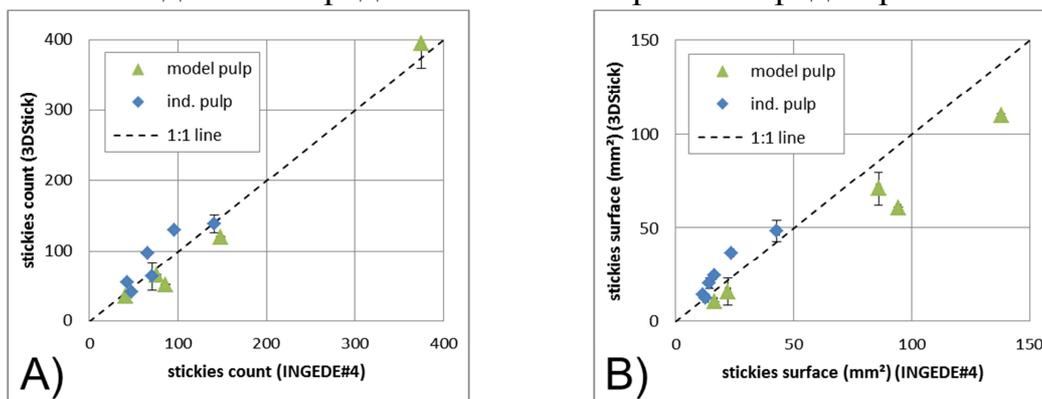


Рис. 5. Сравнение результатов измерений при помощи 3DStick и по методу INGEDE#4, по количеству (А) и по поверхности (В); величина ошибки – 2 среднеквадратичных отклонения

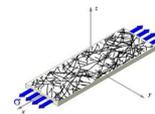
## Вывод

Загрязнения на фильтровальной бумаге сначала картографируются при помощи лазерной триангуляции. После в ходе анализа их спектра в ближнем ИК-диапазоне они подразделяются на различные классы (клейкие загрязнения, которые являются частицами контактного клея, прочие клейкие загрязнения, частицы пластика и пр.).

Количество частиц клейких примесей, учтенных при помощи 3DStick достаточно точно соответствует учтенному при помощи метода INGEDE#4. Тем не менее, анализ трехмерной морфологии клейких примесей показывает, что при анализе методом INGEDE#4 некоторые из клейких примесей расплющиваются, что искусственно увеличивает их поверхность.

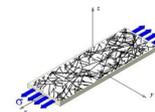
Кроме мониторинга присутствия клейких примесей прибор 3DStick может быть использован для мониторинга эффективности удаления примесей в линиях переработки (во время фильтрования, флотации и пр.), определения загрязнений в сырье и пр.

Прибор 3DStick можно подключить к устройству отбора проб целлюлозной массы и устройству просеивания, и мы планируем приспособить его для выявления клейких примесей при переработке бумаги в режиме реального времени.



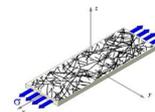
## Список литературы

1. Ackermann, C., Putz, H.-J. and Götsching, L. (1998): “Improved Macro Sticky Analysis for Deinked Pulp Based on Screening.” *Progress in Paper Recycling*, 7(2), 22–32.
2. Rahman, M. O., Hussain, A. and Basri, H. (2014): “A critical review on waste paper sorting techniques.” *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(2), 551–564.
3. Vidal, M., Gowen, A. and Amigo Rubio, J. M. (2012): “NIR hyperspectral imaging for plastics classification.” *NIR news*, 23(1), 13–15.
4. Tatzert, P., Wolf, M. and Panner, T. (2005): “Industrial application for inline material sorting using hyperspectral imaging in the NIR range.” *Real-Time Imaging, Spectral Imaging II Spectral Imaging II*, 11(2), 99–107.
5. Riba Ruiz, J.-R., Canals, T. and Cantero Gomez, R. (2012): “Comparative Study of Multivariate Methods to Identify Paper Finishes Using Infrared Spectroscopy.” *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 61(4), 1029–1036.
6. Borel, P., Cochaux, A. and Eymin Petot Tourtollet, G. (2010): “NIR spectroscopy for recovered raw material quality control.” *6th CTP/PTS International Symposium on Packaging design and recycling*, Grenoble, France, 1–11.
7. Pigorsch, E. (2010): “Short communication: Classification of offset and flexo printed newspapers by near infrared spectroscopy.” *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 18(1), 225.
8. Pigorsch, E., Petzold, M. and Gärtner, G. (2012): “New possibilities for paper analysis.” *Int. Papwirtsch.*, 1, 44–47.
9. Pigorsch, E. and Behnsen, P. (2010): “NIR measuring techniques for the quantification of micro and macro stickies.” *Revue ATIP*, 64(4), 19–22.

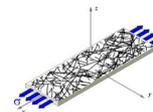


### Алфавитный указатель

- Andersson N. 37  
Berger R. 37  
Borel P. 31, 354  
Cowan J. 82  
Damlin S-A. 37  
Delagoutte T. 31, 354  
Gooding R. 101  
Heymer J. 101  
Huber P. 31, 354  
Lindeberg O. 82  
Ossard S. 31, 354  
Rasmusson M 107  
Rech D. 31, 354  
Saikkonen H. 101  
Soysouvanh D. 31, 354  
Storsjö T. 82  
Sundvall Ö. 82  
Wällberg P. 107  
Wassenius H. 107  
Wilke C. 37  
Zibulski U. 107  
Алашкевич Ю.Д. 128,146,181,253  
Аликберова М.Н. 326  
Алимпиев Э.Л. 316  
Безносова Е. 76  
Белкина Е.В. 165  
Белоглазов В.И. 304  
Беляев О.С. 279  
Бойцова Т.А. 206  
Бровко О.С. 206  
Будаева В.В. 135, 267  
Вайсман Я.И. 165  
Вальчук Н.А. 206  
Воронин И.А. 146  
Галиханов М.Ф. 96, 345  
Гисматулина Ю.А. 135, 267  
Глезман Е.А. 46, 53, 165  
Гордейко С.А. 248  
Гурьев А.В. 66, 152, 263, 310  
Гурьянов А.М. 46, 53  
Гущин В.С. 241  
Денисова М.Н. 135  
Дубовый В.К. 206  
Дулькин Д.А. 94, 159, 177  
Дьякова Е.В. 66, 152, 159, 310  
Дю А.В. 218  
Ермолинский В.Г. 258  
Жирнов Д.Н. 159  
Жирнова И.М. 177  
Житнюк В.А. 46, 53,165  
Жолнерович Н.В. 141,224,248  
Замыслов С.Ю. 66  
Звонарева Т.К. 25  
Золотухин В.Н. 267  
Иванов А. 101  
Иванов А.Ю. 64  
Иванов Г.Е. 88  
Иванова В.Н. 212  
Иванова Е.П. 25  
Иванов-Омский В.И. 25  
Идиатуллин А.М. 46, 53  
Иконникова М.А. 294  
Казаков Я.В. 17, 72, 94, 191,  
230, 235, 273, 279, 288, 298,  
304, 326, 339  
Казакова О.Я. 273, 304  
Канарский А.В. 94



Карбышев М.А. 284	Окулова Е.О. 263
Кастен У. 76	Онохина Н.А. 201
Князева Ю.А. 122	Павлов И.Н. 135
Ковалева О.П. 258	Паламарчук И.А. 206
Ковернинский И.Н. 58	Перепелкина А.А. 345
Кожевников С.Ю. 58	Перепелкина Д.А. 345
Кожухов В.А. 253	Поташев А.В. 152
Кокшаров А.В. 132	Пошина Д.Н. 349
Комарова Г.В. 321	Решетова Н.С. 146
Кононов А.В. 111	Романов О.Е. 111, 294
Королева Т.А. 294, 321	Романова А.Н. 298
Крякунова Е.В. 94	Рябов И.П. 46, 53
Кузнецов А.Г. 172	Сакович Г.В. 135
Куприяник И.В. 326	Севастьянова Ю.В. 135, 177, 187, 196, 267, 330, 335
Куркова Е.В. 88	Сейтмагзимов А.А. 196
Ладесов А.В. 72	Сейтмагзимова Г.М. 196
Ларина Е.Ю. 230	Смолин А.С. 25
Ларионова А.И. 128, 146	Суханов С.Г. 326
Лебедев И.В. 288	Сысоева Н.В. 201, 206
Лянг А.В. 64	Терентьев К.Ю. 191, 339, 349
Малков А.В. 273	Тюрикова В.В. 66, 310
Мамчур Т.Н. 212	Уварова Д.Ю. 212
Манахова Т.Н. 273, 304	Фетюкова Н.Н. 187
Марончук Е.Ю. 76	Фокин Д.А. 65
Мартьянова О.С. 88	Хадыко И.А. 235
Марченко Р.А. 181, 253	Холмова М.А. 191, 339
Махотина Л.Г. 122, 172, 212	Черная Н.В. 141, 224, 248
Миловидова Л.А. 321	Чухчин Д.Г. 72, 298
Михайлова О.С. 94	Шабиев Р.О. 25, 117
Молодцова М.А. 330, 335	Ширинкина Е.С. 165
Морозов Н.А. 172	Шуркина В.И. 181
Мусина Л.Р. 96	Щербакова Т.О. 248
Назмиева А.И. 96	Юха Ю. 82
Николайчик И.В. 141, 224, 248	
Новожилов Е.В. 191, 235, 339, 349	



## Организаторы конференции



Министерство образования и науки  
Российской Федерации



Российский фонд фундаментальных исследований



Северный (Арктический) федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова

## Конференция проводится при поддержке



ОАО «Архангельский ЦБК»



ОАО «Группа «Илим»



ООО «Управляющая компания «Объединенные бумажные фабрики»



ООО «БКТ-Сервис»



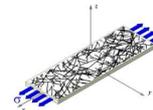
ООО «ОПТЭК»



Журнал «Целлюлоза. Бумага. Картон.»



Лесной журнал. Известия высших учебных заведений






## ОАО «Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат»

**ПРОИЗВОДСТВО КАРТОНА**  
 Картон для плоских слоев  
 гофрокартона  
 Бумага для гофрирования  
 Картон универсальный  
 Гофрокартон  
 Ящики из гофрированного картона

**ПРОИЗВОДСТВО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**  
 Целлюлоза лиственная сульфатная  
 белая  
 Целлюлоза хвойная сульфатная  
 белая

**ПРОИЗВОДСТВО БУМАГИ И ТЕТРАДЕЙ**  
 Бумага писчая, оберточная,  
 обложечная тетрадная  
 Тетради ученические, общие

**ПРОИЗВОДСТВО ДВП**  
 Плиты древесно-волокнистые твердые

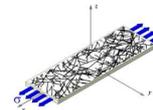
Россия, 164900,  
 Архангельская область,  
 г. Новодвинск, ул. Мельникова, 1  
 Тел. 8 (818-52) 6-35-00  
 Факс 8 (818-52) 6-32-31  
[www.appm.ru](http://www.appm.ru)

**Отдел сбыта**  
 Тел.: 8 (818-52) 6-31-95, 6-31-97  
 Факс 8 (818-52) 6-36-75, 6-31-92, 4-39-32  
 e-mail: [sale@appm.ru](mailto:sale@appm.ru)

**Отдел экспорта**  
 Тел. 8 (818-52) 6-31-28  
 Факс 8 (818-52) 4-92-33  
 e-mail: [export@appm.ru](mailto:export@appm.ru)

**Отдел маркетинга**  
 Тел. 8 (818-52) 6-31-23  
 Факс 8 (818-52) 6-32-79  
 e-mail: [market@appm.ru](mailto:market@appm.ru)

Продукция сертифицирована



**ЛИДЕР РОССИЙСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**



**ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ МОЩНОСТИ ФИЛИАЛА В КОРЯЖМЕ**

Собственный энергетический комплекс (электрическая мощность станций комбината – 353 мегаватта, тепловая – 1248 Гигакалорий в час).

Пять бумагоделательных комплексов (производительность - 630 тыс. тонн в год)

Два картоноделательные комплекса (295 тыс. тонн в год)

Комплекс по выпуску сульфатной беленой лиственной целлюлозы (165 тыс. тонн в год)

Два комплекса по выпуску сульфатной небеленой хвойной целлюлозы (120 тыс. тонн в год)

**ПРОДУКТОВАЯ ЛИНЕЙКА ФИЛИАЛА В КОРЯЖМЕ**

- Мелованная бумага
- Офисная бумага
- Офсетная бумага
- Картон
- Флютинг
- Крафтлайнер
- Мешочная бумага
- Упаковочная бумага
- Бумага для лент ККМ
- Сульфатная небеленая хвойная целлюлоза
- Сульфатная беленая лиственная целлюлоза
- Продукты лесохимии



ВЫПУСК ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ

**2000**  
736 тыс. тонн

**2005**  
905 тыс. тонн

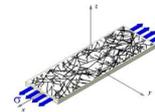
**2009**  
897 тыс. тонн

**2010**  
1002 тыс. тонн

**2012**  
1088 тыс. тонн

**2013**  
1165 тыс. тонн

3 марта 2013 года  
выпущена первая  
продукция на БДМ-7



# ОБФ

Объединенные  
бумажные  
фабрики

*«Мы задаем стандарт высокотехнологичного тарного картона, совершенствующего потребительские свойства гофроупаковки»*



#### Мы усовершенствовали качество

**S-LINE** — марка тарного картона, инновационный продукт ОБФ, отличающийся повышенными физико-механическими характеристиками и высокой технологичностью переработки на гофроагрегате: целевое значение скорости переработки — 350 м/мин.

■ Картон для плоских слоев  
Бумага для гофрирования  
Переплетный картон  
Коробочный картон  
Гильзовый картон

■ Гофрокартон  
Гофрокороба

■ Тетради  
Блокноты  
Альбомы для рисования  
Записные книжки

■ Плиты  
древесноволокнистые  
твердые



**СКБК**  
Сухонский  
картонно-бумажный  
комбинат



**ПЗБМ**  
Полотняно-Заводская  
бумажная  
мануфактура



**БКФ**  
Балахинская  
картонная  
фабрика

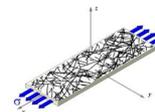


**ФОРМАТ**  
Торговый дом

+7 (495) 514-03-24

ukobf@ukobf.com

www.ukobf.com



### О КОМПАНИИ:

Компания «БКТ-Сервис» успешно работает на российском рынке целлюлозно-бумажной промышленности с 1999 года. За это время компания заработала себе имя на рынке, а также репутацию надежного, открытого бизнес-партнера, а ее специалисты ценятся на целлюлозно-бумажных комбинатах не только России, но и других стран.

### НАШИ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ:



Химические технологии



Одежда машин



Оборудование для производства целлюлозы, бумаги и картона



Проектирование оборудования и технологических процессов

### ОБ ОТДЕЛЕ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ:

Отдел химических технологий успешно реализует проекты с использованием продуктов компании BIM Finland OY по следующим направлениям:

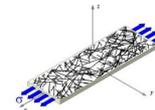
- улучшение процесса варки и отбелки целлюлозы
- увеличение физико-механических показателей вырабатываемой продукции
- решение вопроса с <липкими> при использовании макулатуры
- контроль микробиологической заражённости/слизи на БДМ и КДМ
- консервация волокна, крахмала и наполнителей
- кондиционирование одежды бумагоделательных машин
- улучшение печатных свойств бумаги и картона
- придание барьерных свойств бумаге и картону
- контроль минеральных отложений
- пеногашение и деаэрация
- контроль смолы

### СВЯЖИТЕСЬ С НАМИ: ПОДРОБНЕЕ О НАС:

BKT@BKTSERVICE.RU  
 8 (812) 347 88 51

WWW.BKTSERVICE.RU

ЛУЧШИЕ ТЕХНОЛОГИИ  
 ДЛЯ ЛУЧШЕЙ БУМАГИ!



## ИТЦ СТПБС

163002 Архангельск,  
 Наб. Северной Двины, д.17,  
 Тел. 8-8182-21-1785;

Севастьянова Ю.В.  
 j.sevastyanova@narfu.ru  
 +79522511246

Гурьев А.В.  
 a.guriev@narfu.ru

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ:

- древесное сырье
- недревесное сырье
- волокнистые полуфабрикаты
- бумагоподобные материалы
- картон
- бумага

### ИССЛЕДУЕМЫЕ СВОЙСТВА:

- оптические
- деформационные
- прочностные
- электрокинетические



ФГАУ ВПО «Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

## Инновационно-технологический центр «Современные технологии переработки биоресурсов Севера»

### Научно-исследовательские и технологические работы для предприятий отрасли

Исследование структурно-морфологических параметров волокон полуфабрикатов и анализ их влияния на свойства бумаги и картона.

Совершенствование технологий и оптимизация качества продукции на основе анализа деформативности и прочности бумаги и картона при растяжении, сжатии и изгибе.

Повышение трещиностойкости тарного картона при переработке.

Мобильный анализ электрокинетических и ретенционных параметров бумажной массы в технологических потоках.

Анализ и оптимизация параметров работы РПО БДМ при массоподготовке первичных и вторичных полуфабрикатов.

Оптимизация режимов получения целлюлозы и полуцеллюлозы из лиственных и хвойных пород древесины с целью снижения затрат и обеспечения заданного уровня показателей.

Анализ, моделирование и оптимизация режимов отбели целлюлозы с целью снижения расхода химикатов и поддержания стабильной белизны.

Предотвращение смоляных затруднений при производстве беленой целлюлозы.

Оценка эффективности работы промывного оборудования, схем сортирования и очистки целлюлозных потоков. производства целлюлозы, БДМ и КДМ.

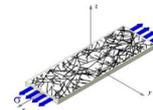
Расчёт минимально допустимого уровня прочности гофрокартона и предложения по оптимизации композиции гофрокартона в зависимости от назначения.

Новые аналитические методы определения углеводов и лигнинных соединений.

Разработка и синтез комплексонов биогенных металлов для сельского хозяйства.

Комплексный анализ качества целлюлозы, бумаги и картона современными стандартными методами контроля.





ФГАУ ВПО «Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Инновационно-технологический центр

«Современные технологии переработки биоресурсов Севера»

## Лаборатория исследований свойств картона, гофрокартона и гофротары

Проведение испытаний гофротары в соответствии со стандартами: ГОСТ 18211-72; ISO 12048; DIN EN 22872; TAPPI T804; ASTM D 642

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ:

- гофротара
- гофрированный картон
- флютинг
- картон-лайнер
- бумага
- волокнистые полуфабрикаты



### ИССЛЕДУЕМЫЕ СВОЙСТВА:

- оптические
- деформационные
- прочностные



- Для изучения эксплуатационных свойств тары из гофрированного картона в соответствии с требованиями российских и международных стандартов используется лабораторный пресс *Validator™*.
- Испытания гофротары различных размеров могут проводиться в режимах:
  - сжатия с постоянной скоростью (ВСТ-тест);
  - регистрации смещения при постоянной нагрузке (штабелирование);
  - регистрации нагрузки при постоянном смещении (релаксация);
  - циклического нагружения до заданной нагрузки или деформации.

Проводимый комплекс испытаний позволяет моделировать реально действующие нагрузки, возникающие при транспортировке и хранении гофротары.

Компьютерное управление прессом обеспечивает широкие возможности для статистической обработки и графического представления результатов.

Для обеспечения воспроизводимости тестов гофротары используются высокоточные устройства для нарезания образцов.

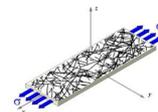
Приборная база лаборатории позволяет проводить комплексное исследование свойств гофрокартона и его компонентов при приложении нагрузок различного вида:

- прибор для определения сопротивления продавливанию;
- прессы для испытания тарного картона на сжатие (RCT, SCT, CMT, CCT, EST);
- ультразвуковой тестер для определения анизотропии характеристик жесткости структуры (ТСО-тестер), в том числе по ширине БДМ и КДМ;
- комплект разрывных машин, для испытаний в широком диапазоне скорости и нагрузки, моделирования динамических испытаний, релаксации и ползучести, исследования трещиностойкости материалов;
- прибор для определения жесткости при изгибе картона-лайнера и флютинга (двухточечный метод) и жесткости при изгибе гофрированного картона (четырёхточечный метод);
- прибор для определения энергии внутренних связей (сопротивление расслаиванию) по Скотт Бонду;
- прибор для определения межслоевой прочности структуры в z-направлении.

ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера»

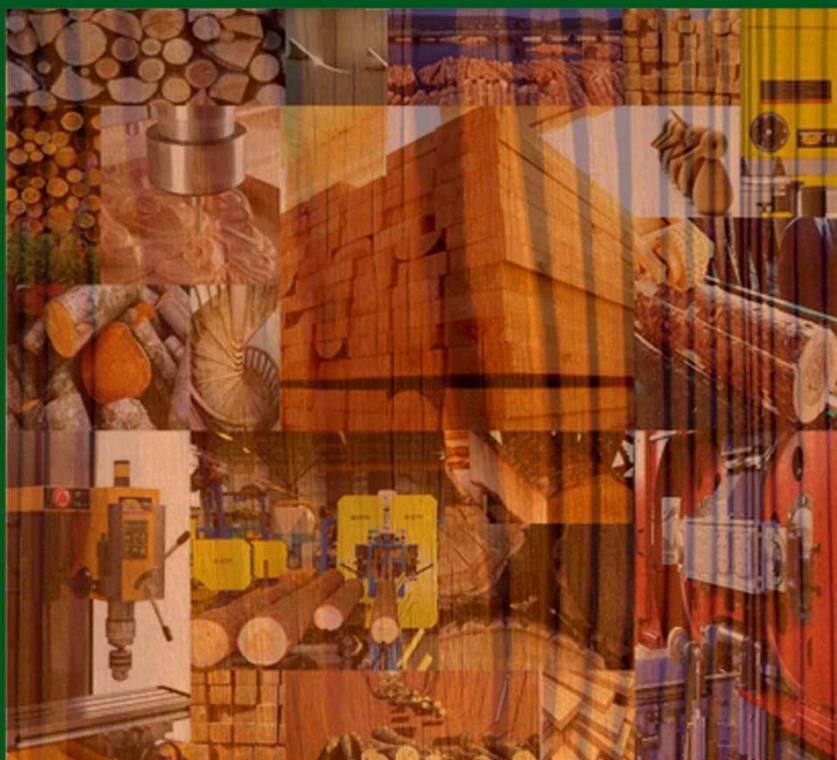
Наб. Северной Двины, д.17,  
 Архангельск, 163002  
 Тел. 8-8182-65-0092;  
 8-8182-21-8995;  
[a.guriev@narfu.ru](mailto:a.guriev@narfu.ru)  
[j.sevastyanova@narfu.ru](mailto:j.sevastyanova@narfu.ru)





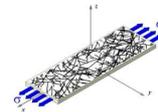
Министерство образования и науки Российской Федерации  
 федеральное государственное образовательное учреждение  
 высшего профессионального образования  
 «Северный (Арктический) федеральный университет  
 имени М. В. Ломоносова»

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ  
 „ЛЕСНОЙ ЖУРНАЛ“

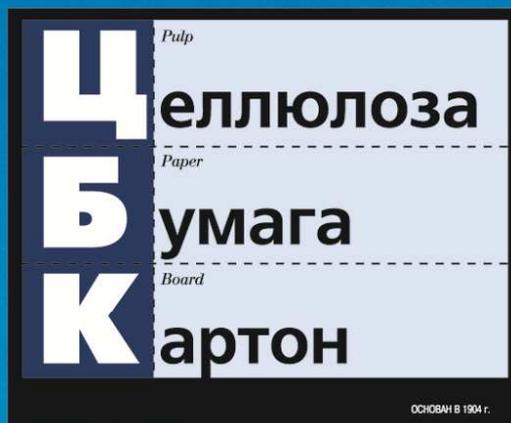


Подписка на „Лесной журнал“ (индекс 70368) принимается  
 по каталогу Агентства „Роспечать“ „Газеты. Журналы.“  
 серия „Известия высших учебных заведений“.

Адрес редакции: 163002, Россия,  
 г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17.  
 Тел./факс (812-2) 28-76-18  
 E-mail: forest@narfu.ru



## СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ ЖУРНАЛ



Полная информация о:

- технологии
- оборудовании
- химикатах
- экологии

производства

- целлюлозы
- бумаги
- картона

[www.cbk.ru](http://www.cbk.ru)



# **ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Матриалы III Международной  
научно-технической конференции*

**9 – 11 сентября 2015 г.**

**Подписано в печать 01.09.2015. Формат 70×84/16.  
Усл. печ. л. 22,35. Тираж 150 экз. Заказ № 165.**

---

Отпечатано в полном соответствии  
с предоставленным оригинал-макетом в издательстве  
ФГАОУ ВПО «Северного (Арктического) федерального  
университета имени М.В. Ломоносова»

163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17