

УДК 676.038.22

DOI: 10.20535/1810-0546.2017.5.111032

А.А. Остапенко, В.А. Барбаш\*, Ф.П. Рудзей

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

## ОЦІНКА ВПЛИВУ АМФОТЕРНИХ ПОЛІМЕРНИХ СМОЛ НА СТУПІНЬ УТРИМАННЯ ВОЛОКНА І ЗАБРУДНЕННЯ ПІДСІТКОВИХ ВОД

**Background.** Waste paper recycling is characterized by deterioration in the content of fiber mass on the fourdrinier wire of a paper-making (cardboard-making) machine, which leads to the fiber content increase in the pit water and to an increase in losses of the source fiber raw material with waste water.

**Objective.** The aim of the paper is to evaluate the influence of amphoteric polymer resins (APR) on the fiber content effectiveness on the fourdrinier wire and the pit water contamination degree.

**Methods.** According to standard techniques, the degree of fiber content and water turbidity, which arises in the paper and cardboard production during the formation on the paper-making machine fourdrinier wire, is determined.

**Results.** The graphs of the dependence of the pit water turbidity on the APR consumption for different milling degree for MS-5B-2 and MC-8B-3 waste paper grades have been constructed. The high efficiency of the APR influence on the fiber content degree on the PPM wire is confirmed. The optimal values of technological parameters (milling degree and APR consumption) for the estimation of the APR impact on the pit water quality have been established. It is shown that the most effective APR among the investigated chemical auxiliaries is UltraRez 200, and the optimum consumption of all APR is 4 kg/ton of paper. The investigated APR are located by the effectiveness increasing of the APR influence on the degree of fiber content and the pit water turbidity reduction in the following series: Luresin KS – Eka WS 325 – Kymene 25X-Cel – UltraRez 200 – Fennostrengt PA21.

**Conclusions.** The use of APR allows achieving a high degree of fiber retention on the wire up to 97 % and reduces 50–85 % of the pit water turbidity, reduces the loss of the source fibrous raw material, reduces the fresh water consumption and increases the efficiency of paper and paperboard production from waste paper.

**Keywords:** amphoteric polymer resins; turbidity; waste paper; degree of fiber content.

### Вступ

Особливістю виробництва картонно-паперової продукції із макулатури є багатократне повернення її в технологічний процес, у результаті чого відбувається ороговіння волокон, їх укорочення та зниження показників міцності. Збільшення кількості циклів переробки макулатури негативно впливає на паперотвірні властивості целюлозних волокон, що зумовлено більш низькою якістю макулатури порівняно з первинним волокном [1–3]. Тому технологічні процеси переробки макулатури характеризуються погіршеним утриманням волокнистої маси на сітці папероробної (картоноробної) машини, що своєю чергою призводить до підвищення вмісту дрібного волокна у підсіткових водах і, відповідно, до збільшення втрат вихідної волокнистої сировини зі стічними водами, зростання обсягів твердих відходів і кількості свіжої води у процесі виробництва готової продукції [4]. Використання у технологічних процесах переробки макулатури хімічних допоміжних речовин (ХДР) дає змогу не тільки суттєво підвищити ефективність виробництва паперу і картону, але й знизити споживання свіжої води на 1 т продукції [5]. Однак використання

поширених на підприємствах галузі ХДР на основі крохмалів часто призводить до погіршення якості оборотної води, розвитку мікроорганізмів у воді, слизоутворення, біобростання, корозії споруд і устаткування, появи неприємних запахів, погіршення якості продукції, зниження концентрації розчиненого у воді кисню [6, 7]. Тому вченими продовжується пошук нових ефективних ХДР, серед яких останнім часом активно досліджуються амфотерні полімерні смоли (АПС). АПС одержують реакцією полімеризації діамінодіетил-аміну з епіхлоргідрином із подальшою відгонкою води під вакуумом за температури вище 200 °С. Порівняно з традиційними ХДР вони мають суттєві переваги за рахунок наявності більш високого катіонного заряду [8, 9].

### Постановка задачі

Проведені попередні дослідження [10] показали ефективність використання таких АПС, як: Luresin KS, Eka WS 325, Kymene 25X-Cel, Fennostrength PA21 та Ультрарез 200, для покращення фізико-механічних показників різних видів паперу і картону із макулатури. Метою цієї роботи є оцінка впливу АПС на ступінь утриман-

\* corresponding author: v.barbash@kpi.ua

ня макулатурних волокон на сітці папероробної машини та зменшення рівня забруднення підсіткових вод у процесі формування паперового полотна.

### Методи дослідження

Для оцінки впливу АПС на якість підсіткових вод, які виникають у процесі виробництва паперу і картону під час їх формування на сітці папероробної машини в лабораторних умовах досліджувалися такі показники: каламутність підсіткової води та ступінь утримання волокна. Каламутність води встановлювалась фотоколориметричним методом. Суть методу полягає у визначенні відповідного коефіцієнта світлопроникності або світлорозсіювання проби води [11]. Ступінь утримання волокна на сітці визначався за стандартною методикою [4]. Для цього відбирали проби підсіткової води під час виготовлення зразків паперу для гофрування з використанням макулатури марок МС-5Б-2 і МС-8В-3 [11].

### Результати і їх обговорення

Результати впливу витрат досліджуваних АПС на каламутність підсіткової води, отрима-

ної під час виготовлення паперу за використання макулатури марок МС-5Б-2 і МС-8В-3 за різного ступеня млива, наведено на рис. 1.

Із наведених на рис. 1 даних видно, що збільшення витрат усіх АПС призводить до зменшення каламутності підсіткової води. При цьому істотне зменшення спостерігається для волокнистої маси зі збільшенням ступеня її млива. Так, наприклад, для макулатури марки МС-5Б-2 зі ступенем млива  $55 \pm 2$  °ШР початкова каламутність підсіткової води без АПС становить  $860,6 \text{ мг/дм}^3$ , а за максимальних витратах АПС Ультрарез 200 ( $10 \text{ кг/т}$ ) каламутність підсіткової води знижується до  $145,4 \text{ мг/дм}^3$  (див. рис. 1, *в*).

Аналогічна тенденція спостерігається за використання макулатури марки МС-8В-3 (див. рис. 1, *г–е*), яка містить у своєму складі, крім великої кількості дрібноволокнистої фракції деревної маси, також ХДР різного походження (наповнювачі, зміцнювальні домішки), що погіршують утримання волокна на сітці папероробної машини. Для макулатури МС-8В-3 каламутність підсіткової води з використанням АПС зменшується зі збільшенням ступеня млива волокнистої маси. При цьому встановлено, що найбільш ефективною АПС серед досліджених ХДР є Ультрарез 200, а оптимальною витратою усіх АПС є

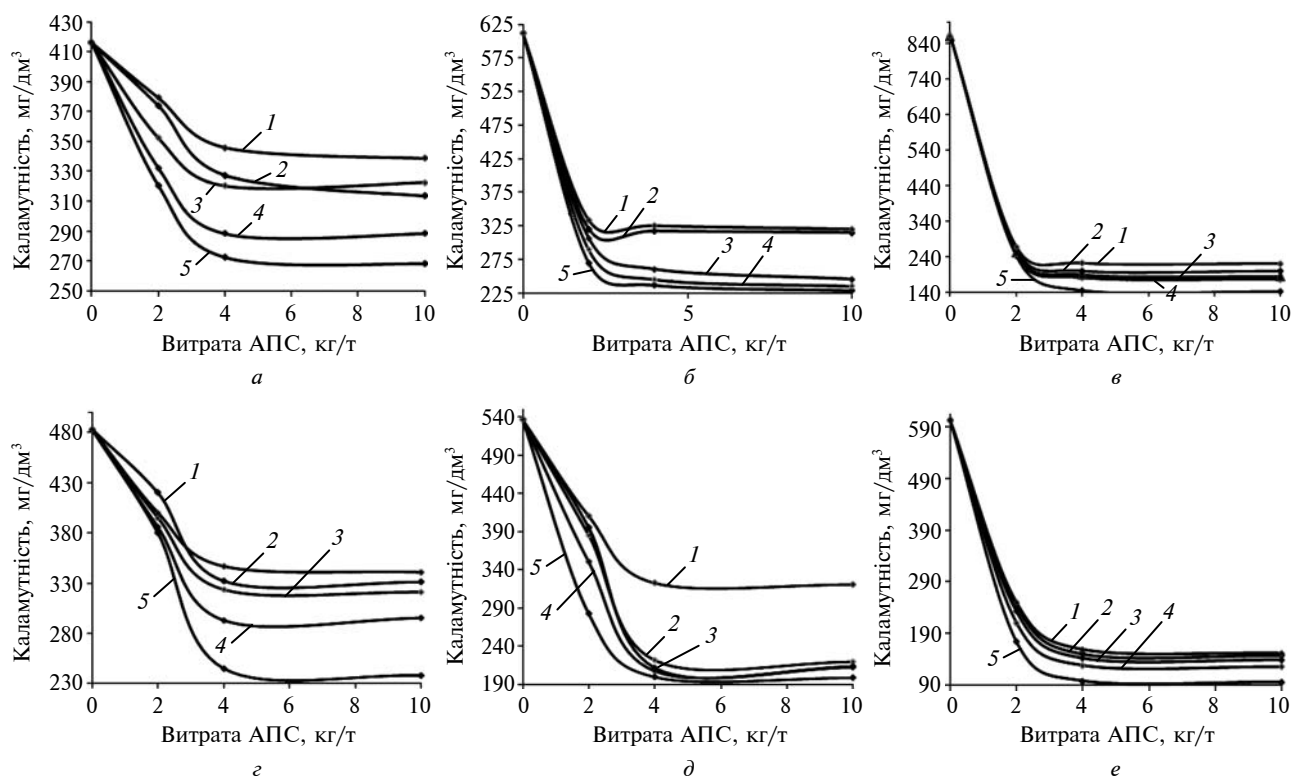


Рис. 1. Залежність каламутності підсіткової води від витрат АПС за використання макулатури марки МС-5Б-2 за ступеня млива: 35 °ШР (а), 50 °ШР (б), 55 °ШР (в); та макулатури марки МС-8В-3 за ступеня млива: 50 °ШР (г), 55 °ШР (д), 60 °ШР (е); 1 – Luresin KS; 2 – Eka WS 325; 3 – Kumene 25X-Cel; 4 – Fennostrength PA21; 5 – Ультрарез 200

4 кг/т паперу. Подальше збільшення витрат АПС не забезпечує значного зменшення каламутності підсіткової води і тому економічно не доцільне.

Цей висновок підтверджується отриманими даними (таблиця) щодо ступеня утримання волокна на сітці папероробної машини (ПРМ). Як видно із даних таблиці, зростання витрат АПС понад 4 кг/т не призводить до збільшення утримання волокна за усіх ступенів млива макулатури марок МС-5Б-2 і МС-8В-3. Дані свідчать про те, що зі збільшенням ступеня млива макулатури марок МС-5Б-2 і МС-8В-3 ступінь утримання волокон макулатурної маси зменшується для всіх досліджених видів АПС.

**Таблиця.** Вплив виду і витрати АПС на ступінь утримання волокна макулатури марок МС-5Б-2 (\*) і МС-8В-3 (\*\*) за різного ступеня млива

Вид АПС	Витрати АПС, кг/т	Ступінь утримання волокна, % для волокон макулатури зі ступенем млива маси, °ШР					
		35*	45*	55*	50**	55**	60**
—	0	89,6	84,7	83,6	83,5	82,8	78,9
Luresin KS	2	90,5	91,6	92,9	89,5	89,7	93,7
	4	91,3	91,8	93,1	91,3	91,4	96,0
	10	91,4	92,0	93,6	94,4	91,9	96,2
Eka WS 325	2	90,6	92,0	93,5	90,0	90,1	93,8
	4	91,8	92,1	93,9	91,7	94,7	96,2
	10	92,1	92,4	94,4	91,8	94,7	96,3
Kymene 25X-Cel	2	91,6	92,3	93,4	90,4	91,2	94,1
	4	92,7	93,5	95,0	92,6	94,8	96,4
	10	92,8	93,9	95,3	92,7	94,6	96,5
Fennostrength PA21	2	91,1	92,7	93,7	91,1	90,2	94,7
	4	91,9	93,8	95,5	91,9	94,7	96,5
	10	91,9	93,9	95,8	92,1	94,7	96,7
Ультрарез 200	2	92,5	93,3	93,9	92,1	92,9	95,6
	4	93,2	94,1	96,3	93,8	95,0	97,4
	10	93,3	94,3	96,3	94,0	95,2	97,6

Із даних таблиці також видно, що зі збільшенням ступеня утримання волокна на сітці ПРМ досліджені АПС розташовуються в такий ряд: Luresin KS — Eka WS 325 — Kymene 25X-Cel — Ультрарез 200 — Fennostrengt PA21. Таке розташування АПС за ефективністю ступеня утримання волокна пояснюється збільшенням у їх складі вмісту азетидинової групи від 7 % у Luresin KS

до 76 % в Ультрарез 200 і 81 % у Fennostrengt PA21 та підтверджується раніше одержаними нами даними щодо впливу АПС на підвищення фізико-механічних показників пакувальних матеріалів із макулатури [12]. Механізм взаємодії азетидинових груп АПС із гідроксильними групами целюлозних макромолекул схематично показано на рис. 2.

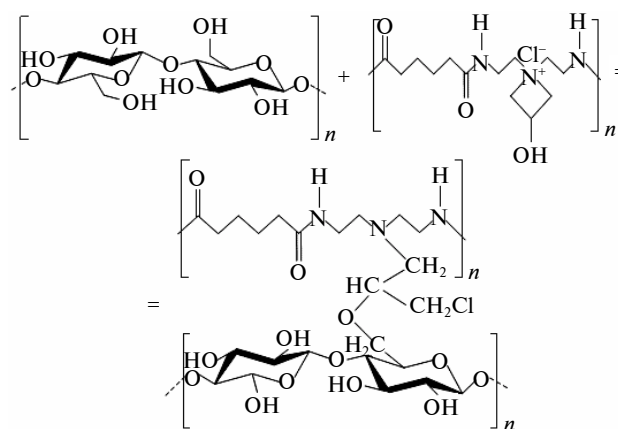


Рис. 2. Механізм взаємодії амфотерної полімерної смоли із гідроксильними групами целюлози

У процесі взаємодії АПС із целюлозними макромолекулами макулатури спочатку відбувається розрив азетидинового кільця, а потім утворення водневого зв'язку між первинною гідроксильною групою шостого атома вуглецю піранозного кільця целюлози і гідроксильною групою другого атома вуглецю азетидинової групи АПС. Утворення водневих зв'язків між макромолекулами целюлози й АПС сприяє збільшенню утримання волокон макулатури на сітці ПРМ та зменшенню каламутності підсіткової води. Зменшення каламутності підсіткової води у процесі використання вказаних вище марок макулатури можна пояснити флокулюючою дією досліджуваних АПС, яка забезпечує поліпшення утримання дрібноволокнистої фракції волокон макулатури на сітці ПРМ. У разі використання цих АПС, які є високомолекулярними високочарядженими полімерами, процес флокуляції відбувається за містковим механізмом (волокно — АПС — волокно) за рахунок утворення сітки водневих зв'язків між азетидиновими групами АПС та гідроксильними групами целюлозних макромолекул.

Таким чином, проведені дослідження показали, що застосування АПС за використання низькоякісного волокна — макулатури, дає змогу досягти високої ефективності утримання волокна на сітці ПРМ, що приведе до зменшення твердих відходів і зниження забрудненості підсіт-

кових вод, про що свідчить зменшення каламутності підсіткової води навіть за високих ступенів млива макулатурної маси.

### Висновки

Використання досліджених АПС за витрат 4 кг/т паперу сприяє досягненню високого ступеня утримання волокна на сітці до 97 %, що скорочує втрати вихідної волокнистої сировини та обсяги твердих відходів.

Використання АПС знижує на 50–85 % каламутність підсіткових вод, що свідчить про можливість зниження споживання свіжої води і під-

вищення ефективності виробництва паперу і картону із макулатури.

За збільшенням ефективності впливу АПС на ступінь утримання волокна і зменшення каламутності підсіткової води досліджені АПС розташовуються в такий ряд: Luresin KS – Ека WS 325 – Кумене 25X-Cel – Ультразвук 200 – Fennostrengt PA21.

У майбутньому планується дослідити дію АПС як флокулянта у процесі освітлення підсіткових вод та визначити електрокінетичний потенціал АПС волокнистих мас різних марок макулатури, що використовується у виробництві масових видів картонно-паперової продукції.

### Список літератури

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 АГТУ, 2007. – 1118 с.
2. Pivnenko K., Eriksson E., Astrup T.F. Waste paper for recycling: Overview and identification of potentially critical substances // *Waste Management*. – 2015. – **45**. – P. 134–142.
3. Кулешов А.В., Смолин А.С. Влияние цикличности использования макулатурного волокна на бумагообразующие свойства // *Лесной журнал*. – 2008. – № 4. – С. 131–138.
4. Гомеля Н.Д., Коваль А.С., Шаблій Т.А. Снижение объема твердых отходов на картонно-бумажных производствах // Сб. науч. статей ОЦНТЭИ. – Одесса, 2004. – С. 148–153.
5. Кожевников С.Ю., Ковернинский И.Н. Химия и технологии Скиф для бумаги. – М.: Изд-во Москов. гос. ун-та леса, 2010. – 91 с.
6. Hyoung L., Won-Seok N., Sang-Don S. Effect of different types of fines on the properties of recycled chemical pulp // *J. Industrial Eng. Chem.* – 2011. – **17**, № 1. – P. 100–104.
7. Das S. Mechanical and water swelling properties of waste paper reinforced unsaturated polyester composites // *Construction and Building Materials*. – 2017. – **138**. – P. 469–478.
8. Obokata T., Isogai A. Wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin by physical interactions // *Nordic Pulp Paper Res. J.* – 2009. – **24**, № 2. – P. 135–140.
9. *The role of polyaminoamide-epichlorohydrin (PAE) on antibody longevity in bioactive paper* / H. Ziwei, T. Gengenbach, T. Junfei et al. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2017. – **158**. – P. 197–202.
10. Барбаш В.А., Остапенко А.А., Трачевський В.В. Вплив структури амфотерних полімерних смол на якість паперу для гофрування // *Вісник НТУУ “КПІ”*. Хім. інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2015. – № 1. – С. 58–64.
11. *Макулатура паперова й картонна*. Технічні умови: ДСТУ 3500:2009 на заміну ДСТУ 3500–97 (ГОСТ 10700–97) зі скасуванням ГОСТ 10700–97. – К.: Держ. комітет України з питань техн. регулювання та споживчої політики, 2009. – 10 с.
12. Барбаш В.А., Остапенко А.А. Вплив амфотерних полімерних смол на показники пакувальних матеріалів із макулатури // *Упаковка*. – 2016. – № 3. – С. 10–13.

### References

- [1] D.A. Dulkan *et al.*, *Current State and Prospects of Using Recycled Fiber from Waste Paper in the World and Domestic Paper Industry* Arkhangelsk, Russia: Publ. House ASTU, 2007 (in Russian).
- [2] K. Pivnenko *et al.*, “Waste paper for recycling: Overview and identification of potentially critical substances”, *Waste Management*, vol. 45, pp. 134–142, 2015. doi: 10.1016/j.wasman.2015.02.028
- [3] A.V. Kuleshov *et al.*, “Influence of cyclic use of recycled fiber on paper-forming properties”, *Lesnoj Zhurnal*, no. 4, pp. 131–138, 2008 (in Russian).
- [4] N.D. Homelya *et al.*, “Reducing the solid waste volume in cardboard and paper industries”, in *Proc. OCNTEI*, Odessa, 2004, pp. 148–153 (in Russian).
- [5] S.Yu. Kozhevnikov *et al.*, *Chemistry and Skiff Technology for Paper*. Moscow, Russia: Moscow State Forest University Publ., 2010 (in Russian).
- [6] L. Hyoung *et al.*, “Effect of different types of fines on the properties of recycled chemical pulp”, *J. Industrial Eng. Chem.*, vol. 17, no. 1, pp. 100–104, 2011. doi: 10.1016/j.jiec.2010.12.004

- [7] S. Das, "Mechanical and water swelling properties of waste paper reinforced unsaturated polyester composites", *Construction and Building Materials*, vol. 138, pp. 469–478, 2017. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.041
- [8] T. Obokata and A. Isogai, "Wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin by physical interactions", *Nordic Pulp Paper Res. J.*, vol. 24, no. 2, pp. 135–140, 2009. doi: 10.3183/NPPRJ-2009-24-02-p135-140
- [9] H. Ziwei *et al.*, "The role of polyaminoamide-epichlorohydrin (PAE) on antibody longevity in bioactive paper", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 158, pp. 197–202, 2017. doi: 10.1016/j.colsurfb.2017.07.005
- [10] V.A. Barbash *et al.*, "Influence of amphoteric polymeric resins structure on quality of corrugating paper", *Visnyk NTUU "KPI". Khimichna Inzheneriya, Ekolohiya ta Resursozberezhennya*, no. 1, pp. 58–64, 2015 (in Ukrainian).
- [11] *Paper and Cardboard Waste Paper. Specifications*, DSTU 3500:2009, 2009 (in Ukrainian).
- [12] V.A. Barbash *et al.*, "Influence of amphoteric polymer resins on indicators of packaging materials from waste paper", *Upakovka*, no. 3, pp. 10–13, 2016 (in Ukrainian).

А.А. Остапенко, В.А. Барбаш, Ф.П. Рудзей

#### ОЦІНКА ВПЛИВУ АМФОТЕРНИХ ПОЛІМЕРНИХ СМОЛ НА СТУПІНЬ УТРИМАННЯ ВОЛОКНА І ЗАБРУДНЕННЯ ПІДСІТКОВИХ ВОД

**Проблематика.** Переробка макулатури характеризується погіршенням утримання волокнистої маси на сітці папероробної (картоноробної) машини, що призводить до підвищення вмісту волокна у підсіткових водах і до збільшення втрат вихідної волокнистої сировини зі стічними водами.

**Мета дослідження.** Оцінка впливу амфотерних полімерних смол (АПС) на ефективність утримання волокна на сітці та ступінь забруднення підсіткових вод.

**Методика реалізації.** За стандартними методиками визначено ступінь утримання волокна і каламутність води, яка виникає у процесі виробництва паперу і картону під час формування на сітці папероробної машини.

**Результати дослідження.** Побудовано графіки залежності каламутності підсіткової води від витрат АПС для різного ступеня млива для марок макулатури МС-5Б-2 і МС-8В-3. Підтверджено високу ефективність впливу АПС на ступінь утримання волокна на сітці папероробної машини. Встановлено оптимальні значення технологічних параметрів (ступеня млива і витрат АПС) для оцінки впливу АПС на якість підсіткових вод. Показано, що найбільш ефективною АПС серед досліджених хімічних допоміжних речовин є Ультрарез 200, а оптимальна витрата всіх АПС – 4 кг/т паперу. За збільшенням ефективності впливу АПС на ступінь утримання волокна і зменшення каламутності підсіткової води досліджені АПС розташовуються в такий ряд: Luresin KS – Ека WS 325 – Кумене 25Х-Сел – Ультрарез 200 – Fennostrengt PA21.

**Висновки.** Використання АПС дає змогу досягти високого ступеня утримання волокна на сітці до 97 % та знижує на 50–85 % каламутність підсіткових вод, що скорочує втрати вихідної волокнистої сировини, знижує споживання свіжої води і підвищує ефективність виробництва паперу і картону із макулатури.

**Ключові слова:** амфотерні полімерні смоли; каламутність; макулатура; ступінь утримання волокна.

А.А. Остапенко, В.А. Барбаш, Ф.П. Рудзей

#### ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ АМФОТЕРНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ НА СТЕПЕНЬ УДЕРЖАНИЯ ВОЛОКНА И ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДСЕТОЧНЫХ ВОД

**Проблематика.** Переработка макулатуры характеризуется ухудшенным содержанием волокнистой массы на сетке бумагоделательной (картоноделательной) машины, что приводит к повышению содержания волокна в подсеточных водах и к увеличению потерь исходного волокнистого сырья со сточными водами.

**Цель исследования.** Оценка влияния амфотерных полимерных смол (АПС) на эффективность содержания волокна на сетке и степень загрязнения подсеточных вод.

**Методика реализации.** По стандартным методикам определена степень содержания волокна и мутности воды, возникающей в процессе производства бумаги и картона при формировании на сетке бумагоделательной машины.

**Результаты исследования.** Построены графики зависимости мутности подсеточной воды от расходов АПС для разной степени помола для марок макулатуры МС-5Б-2 и МС-8В-3. Подтверждена высокая эффективность влияния АПС на степень содержания волокна на сетке бумагоделательной машины. Установлены оптимальные значения технологических параметров (степени помола и расходов АПС) для оценки влияния АПС на качество подсеточных вод. Показано, что наиболее эффективной АПС среди исследованных химических вспомогательных веществ является Ультрарез 200, а оптимальный расход всех АПС – 4 кг/т бумаги. За увеличением эффективности влияния АПС на степень содержания волокна и уменьшения мутности подсеточной воды исследованные АПС располагаются в такой ряд: Luresin KS – Ека WS 325 – Кумене 25Х-Сел – Ультрарез 200 – Fennostrengt PA21.

**Выводы.** Использование АПС позволяет достичь высокой степени содержания волокна на сетке до 97 % и снижает на 50–85 % мутность подсеточных вод, сокращает потери исходного волокнистого сырья, снижает потребление свежей воды и повышает эффективность производства бумаги и картона из макулатуры.

**Ключевые слова:** амфотерные полимерные смоли; мутность; макулатура; степень содержания волокна.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції  
12 вересня 2017 року