

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ОСТАПЕНКО АЛІНА АНАТОЛІЇВНА

УДК 628.16: 676.088: 676.038.2

ДИСЕРТАЦІЯ
ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВИРОБНИЦТВА
ПАПЕРУ ТА КАРТОНУ ІЗ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

21.06.01 – екологічна безпека

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ А. А. Остапенко

Науковий керівник: Барбаш Валерій Анатолійович, кандидат технічних наук,
доцент

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Остапенко А.А. Підвищення екологічної безпеки виробництва паперу та картону із вторинної сировини. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 “Екологічна безпека” – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2018.

Дисертацію присвячено питанням удосконаленню технологічного процесу одержання паперу і картону із вторинної сировини за рахунок використання амфотерних полімерних смол (АПС), що сприятиме зменшенню кількості твердих відходів, зниженню обсягів споживання води та підвищенню фізико-механічних показників картонно-паперової продукції.

Проведено аналіз літературних даних з використання макулатури та хімічних допоміжних речовин, що застосовуються у виробництві паперу та картону. Визначено, що питання впливу хімічних допоміжних речовин, зокрема АПС на паперотворні властивості вторинних волокон, на фізико-хімічні процеси, що протікають за участю АПС, процеси водопоглинання та утримання волокна на сітці папероробної машини, висвітлено недостатньо і потребують подальших досліджень.

Визначено характеристики волокон вторинних волокнистих напівфабрикатів та АПС, що використовувалися для виготовлення паперу і картону. Встановлено, що процес водопоглинання вторинних волокнистих напівфабрикатів складається з трьох стадій: швидкого водопоглинання, повільного водопоглинання і стадії досягнення межі насичення. Встановлено, що волокнисті напівфабрикати за зростаючою здатністю до водопоглинання розташовуються у такій послідовності: макулатура марки МС-8В-3 – макулатура марки МС-7Б-2 – макулатура марки МС-6Б-3 – макулатура марки МС-5Б-2. Підвищення водопоглинання волокон зменшує енергетичні витрати на їх

розмелювання, покращує фібрилювання волокон, знижує утворення дрібноволокнутої фракції у волокнистій суспензії.

Ефективність використання АПС визначається вмістом азетидинових груп, які за рахунок позитивного заряду взаємодіють з негативно зарядженими гідроксильними групами макромолекул целюлози. Тобто і флокулююча здатність і здатність хімічно зв'язуватися з волокнами целюлози залежить від вмісту азетидинових груп в АПС. Тому для визначення найбільш ефективних АПС проведено дослідження даних функціональних груп у смолах. Для визначення вмісту азетидинових груп застосовували методи ^1H і ^{13}C ЯМР – спектроскопії, які дозволяють проводити якісний і кількісний аналіз азетидинових груп АПС за їх структурно-функціональними характеристиками..

Показано, що використання спектрів ЯМР ^1H доцільно використовувати лише для якісної оцінки азетидинових груп АПС, а для дослідження структурно-функціональних особливостей макромолекул смол доцільно використовувати ^{13}C ЯМР – спектроскопії. З використанням ^{13}C ЯМР – спектроскопії розраховано відносний вміст азетидинових груп в різних видах АПС та досліджено механізм взаємодії АПС з макромолекулами целюлози вторинних волокнистих напівфабрикатів. Встановлено закономірності впливу азетидинових груп АПС на фізико-механічні показники паперу та картону з урахуванням різних умов формування паперу і картону. Показано, що в залежності від виду АПС, вміст даних груп від теоретично можливого змінюється в широких межах від 7 % до 81 %. Встановлено, що Ультрарез 200 з вмістом азетидинових груп 76 % є найбільш ефективною АПС серед досліджуваних реагентів для досягнення показників якості картонно-паперової продукції.

Вивчено вплив амфотерних полімерних смол на процес формування паперу і картону із вторинної сировини в залежності від ступеня млива маси та температури. Одним із основних факторів підвищення продуктивності папероробних машин є інтенсифікація процесу зневоднення волокнистої маси у процесі формування паперового полотна. Показано, що використання досліджуваних АПС дозволяє збільшити швидкість зневоднення волокнистої

маси в 1,9-2,4 рази за низьких витрат реагентів і високого ступеня млива волокнистої суспензії. Проведеними порівняльними дослідженнями показано, що використання АПС за низьких температур дозволяє підвищити швидкість зневоднення, не витрачаючи додаткових коштів на підвищення температури волокнистої маси.

Досліджено вплив АПС на рівень забруднення підсіткових вод та утримання маси на сітці для зменшення об'ємів рідких відходів у виробництві паперу і картону із макулатури. Показано, що використання АПС зменшує каламутність підсіткової води зменшується в залежності від їх виду і витрат даних реагентів у композиції волокнистої суспензії.

Визначено, що підвищення вмісту азетидинових груп в АПС за оптимальних витрат сприяє значному підвищенню ефективності утримання короткого волокна на сітці ПРМ до 98,1 %, із використанням низькоякісної волокнистої сировини із макулатури МС-8В-3, що скорочує втрати вихідної волокнистої сировини за рахунок зменшення об'ємів твердих відходів.

Враховуючи те, що АПС є катіонними полімерами, які ефективно взаємодіють з целюлозними волокнами та іншими негативно зарядженими частинками в композиції маси, показано ефективність АПС як флокулянтів у процесі освітленні виробничих підсіткових вод з каламутністю 2900 мг/дм³ і 9540 мг/дм³ за різних витрат АПС.

Показана ефективність використання АПС у процесі освітлення підсіткових вод під час виробництва паперу і картону із вторинної сировини, в яких міститься значна кількість волокнистих матеріалів. Визначено, що раціональна витрата Ультрарез 200 в кількості 5 мг/дм³ забезпечує ефективність освітлення підсіткової води до 64 %.

Для підтвердження ефективності утримання маси на сітці папероробної машини, зниження інтенсивності забрудненості підсіткових вод та об'ємів твердих відходів з використанням АПС визначено показники каламутності та ступеня освітлення. Вивчено вплив АПС на фізико-механічні показники паперу для гофрування та картону для плоских шарів гофрованого картону із макулатури

різних марок. Визначено, що відносний вміст азетидинових груп в складі макромолекул досліджуваних АПС сприяє підвищенню фізико-механічних показників паперу та картону, виготовлених із вторинної сировини. Встановлено, що Ультрарез 200 з вмістом азетидинових груп 76% є найбільш ефективною серед вивчених реагентів для досягнення максимальних показників якості паперу для гофрування. У результаті проведення оптимізації за методом вагової згортки отримано компромісну область процесу виготовлення паперу для гофрування. Фізико-механічні показники паперу для гофрування, виготовленого із макулатури марки МС-5Б-2 за технологічними параметрами у точці оптимуму, мають наступні значення: опір продавлюванню – 444 кПа; опір площинному стисненню паперу після лабораторного гофрування – 371 Н; опір торцевому стисненню гофрованого зразка паперу – 2,38 кН/м; міцність під час розтягування – 10 кН/м; поверхнева вбирність води по Кобб₃₀ – 17 г/м², що відповідають вимогам стандарту для паперу для гофрування марки Б-0.

Встановлено, що висока ефективність використання АПС досягається за зростання в макулатурі коротковолокнистої фракції, показники якості картону збільшуються на 21-26 %. Це свідчить про можливість часткової (до 30%) заміни у волокнистій композиції більш вартісної макулатури марки МС-5Б-2 на коротковолокнисту макулатуру марки МС-8В-3, що дозволить зменшити собівартість виробництва даного виду картону.

Підтвердженням утворення хімічних зв'язків за рахунок трансформації азетидинових груп з утворенням ковалентних хімічних зв'язків з макромолекулами целюлози є результат взаємодії АПС з метилольними сполуками. Для оцінки ступеня трансформації азетидинових груп АПС у процесі взаємодії з метилольними сполуками целюлози методом ¹³С ЯМР – спектроскопії використовували близькі за функціональною належністю до целюлози речовини, які мають гідроксильні групи, але вони розчиняються у воді – глюкоза, цукроза, крохмаль та етиленгліколь.

Встановлено, що під час зневоднення великої кількості води в системі АПС – волокна макулатури утворюються міжмолекулярні водневі зв'язки, а після

досягнення в системі критичної кількості води відбувається утворення нових ковалентних зв'язків етерного типу між функціональними групами компонентів як модельних систем, так і систем амфотерна полімерна смола - целюлоза.

Показано, що повне видалення води у модельних системах амфотерних полімерних смол – целюлоза призводить до процесу полімеризації АПС та етерифікації функціональних груп смоли з функціональними групами вторинних волокон, що підтверджується підвищенням фізико-механічних показників паперу і картону із вторинної сировини і зменшенням кількості волокна у підсіткових водах.

Встановлено, що використання бінарної системи АПС Ультрарез 200 забезпечує зниження собівартості картону із макулатури марки МС-5Б-2 на 3 272,7 грн /т продукції за рахунок заміни первинної сировини, підвищення ступеня утримання волокна на сітці, що призводить до зменшення обсягу рідких відходів та зниження витрат флокулянтів на зневоднення осаду.

Ключові слова: азетидинова група, амфотерна полімерна смола, каламутність, макулатура, ступінь утримання, швидкість зневоднення.

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Остапенко А. А. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко, В. Н. Мороз, В. А. Барбаш, С. Ю. Кожевников, В. К. Дубовой, И. Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 187 – 190. (Закордонне видання)
Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі у аналізі, узагальненні результатів та написанні статті.

2. Остапенко А. А. Інтенсифікація процесів зневоднення волокнистої суспензії з макулатури з використанням амфотерних полімерних смол / А. А. Остапенко, Р. В. Сачок // Международный научный журнал «ИНТЕРНАУКА». – 2017. – №5 (27). – С. 87 – 89 (Входить до наукометричних бази РИНЦ, BASE)
Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу амфотерних полімерних смол на інтенсифікацію процесів зневоднення, участі в аналізі та узагальненні

результатів, написанні статті.

3. Мороз В. Н. Новое в технологических процессах производства бумаги и картона из макулатуры / В. Н. Мороз, А. А. Остапенко // Упаковка. – 2011. – С. 24 –26. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі у аналізі, узагальненні результатів та написанні статті.*

4. Барбаш В. А. Вплив амфотерної полімерної смоли на показники зневоднення волокнистої суспензії і якості паперу / В. А. Барбаш, А. А. Остапенко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2013. – № 3. – С. 104 – 107. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів з вивчення впливу ступеня млива волокнистої маси, температури та витрат амфотерної полімерної смоли на показники зневоднення волокнистої суспензії і якості паперу та узагальненні результатів.*

5. Барбаш В. А. Влияние степени набухания волокон на физико-механические показатели бумаги / В. А. Барбаш, А. А. Остапенко // Упаковка. – 2014. – № 5. –С. 29 – 32. *Здобувачем виконані експериментальні дослідження впливу ступеня набухання волокнистих напівфабрикатів на фізико-механічні показники паперу та та оформлено результати досліджень у вигляді публікації.*

6. Барбаш В. А. Вплив амфотерних полімерних смол на властивості пакувальних матеріалів із макулатури / В. А. Барбаш, А. А. Остапенко // Упаковка. – 2016. – № 3. – С. 10 – 13. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з вивчення впливу амфотерних полімерних смол на властивості пакувальних матеріалів на написання статті.*

7. Лук'янова В. В. Екологічні аспекти переробки макулатури з використанням хімічних допоміжних речовин / В. В. Лук'янова, А. А. Остапенко // Екологічна безпека і природокористування. – 2017. – № 2. – С. 78 – 86. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі в аналізі, узагальненні результатів та написанні статті.*

8. Патент на корисну модель № 91149 Україна, МПК⁷ D21H 17/00, D21H 21/00. Спосіб виготовлення картонно-паперової продукції / Барбаш В. А., Остапенко А. А., Мороз В. М.; заявник та патентовласник НТУУ «КПІ». –

№ u201315544; заявл. 30.12.2013; опубл. 25.06.2014, бюл. № 12. – 4 с. *Здобувачеві належить ідея, формула та участь у проведенні досліджень, оформлення матеріали заявки.*

9. Барбаш В. А. Вплив структури амфотерних полімерних смол на показники якості паперу для гофрування / В. А. Барбаш, А. А. Остапенко, В. В. Трачевський // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2015. – №1. – С. 58 – 64. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з вивчення процесів впливу структури амфотерних полімерних смол.*

10. Остапенко А. А. Катионная потребность бумажной массы и ее значение в технологии / А. А. Остапенко, В. Н. Мороз, С. Ю. Кожевников, В. К. Дубовой // Водоподготовка и водопользование: Сборник трудов научно-практической конференции 24-25 ноября 2011 г. матер.конф. – Санкт-Петербург, 2011. – С. 33 – 34.

11. Остапенко А. А. Исследование влияние дзета-потенциала на показатели качества вторичных волокон / А. А. Остапенко, В. Н. Мороз, С. Ю. Кожевников // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: V Всероссийской конференции с международным участием 24-26 апреля 2012 г.: матер.конф. – Барнаул, 2012. – С. 407 – 408.

12. Остапенко А. А. Влияние места введения химиката на качество волокнистого полуфабриката / А. А. Остапенко, В. Н. Мороз, С. Ю. Кожевников // Современное оборудование и технологии изготовления бумажно-картонной продукции из макулатурного сырья. Производство гофрокартона и изготовление тары.13-я Международная научно-техническая конференция 23-25 мая 2012 г.: матер.конф. – Караваево, 2012. – С.127 – 132.

13. Остапенко А. А. Влияние химических продуктов Ультрарез 200 и Ультрасайз 200 на механические показатели бумаги из макулатуры марок МС-5В и МС-8В / А. А. Остапенко, С. Ю. Кожевников // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: V Всероссийской конференции с международным участием 24-26 апреля 2014 г.: матер.конф. – Барнаул, 2014. – С. 374 – 375.

14. Остапенко А. А. Исследование скорости обезвоживания макулатурной массы / А. А. Остапенко, С. Ю. Кожевников, И. Н. Ковернинский // Современное оборудование и технологии изготовления бумажно-картонной продукции из макулатурного сырья. Работа целлюлозно-бумажных предприятий в современных условиях 14-я Международная научно-техническая конференция 28-29 мая 2014 г.: матер.конф. – Караваево, 2014. – С. 80 – 83.

15. Остапенко А. А. Визначення впливу амфотерних полімерних смол на якість паперу із макулатури марок МС-6Б-3 і МС-7Б-2 / А. А. Остапенко, В. А. Барбаш // Матеріали доповідей XV Науково-практичної конференції молодих вчених «Новітні технології пакування» 14 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 17 – 20.

SUMMARY

A. A. Ostapenko. The Increase of Ecological Safety of Paper and Cardboard Production from Auxiliary Raw Materials. – A qualification scientific work as a manuscript.

A thesis for obtaining a scientific degree of a Candidate of Engineering Sciences on "The Ecological Safety" (21.06.01) specialty - "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" National Technical University of Ukraine of the Ministry of Education and Science (MES) of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the improvement of the technological process of obtaining paper and cardboard from auxiliary raw materials through the use of amphoteric polymer resins (APR), which will help to reduce the amount of solid waste, to reduce water consumption and to increase physical and mechanical factors of cardboard and paper products.

The literature data on the use of waste paper and chemical auxiliaries used in the production of paper and cardboard are analyzed. It is determined that the problems of the influence of chemical auxiliaries, in particular APR on the auxiliary properties of auxiliary fibers, on the physicochemical processes taking place with the participation of

APR, the processes of water absorption and the fiber holding on the mesh of the paper machine, are insufficiently elucidated and require the further research.

The characteristics of the fibers of auxiliary fibrous semifinished products and APR, used for the production of paper and cardboard, are determined.

It is defined that the process of water absorption of auxiliary fibrous semifinished products consists of three stages: rapid water absorption, slow water absorption and the stage of reaching the saturation limit. It is determined that fibrous semi-finished products with increasing capacity for water absorption are arranged in the following sequence: waste paper of MS-8B-3 grade - waste paper of MS-7B-2 grade - waste paper of MS-6B-3 grade - waste paper of MS-5B-2 grade.

Increasing the water absorption of fibers reduces the energy costs of their grinding, improves fibrillation of fibers and reduces the formation of a fine-grained fraction in the fiber suspension.

To a large extent, the effectiveness of APR is determined by the content of azetidine groups that provide cellulose macromolecules with cationic charge, and substantially increase their reactivity with cellulose macromolecules. That is, the flocculating ability of these polymers, and their ability of chemical binding with cellulose fibers, depends on the content of azetidine groups. Despite a wide range of these reagents on the market, there is no a detailed comparison of their characteristics, and the content of azetidine groups in the studied resins is unknown. Therefore, in order to select the most effective reagents, we have conducted a study on the content of these functional groups in resins of various types using the methods of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

It is shown that the use of ^1H NMR spectra is useful only for qualitative assessment of APR azetidine groups and it is expedient to use ^{13}C NMR spectroscopy to studying the structural and functional features of resin macromolecules. Using ^{13}C NMR spectroscopy, the relative content of azetidine groups in APR various types was calculated and the mechanism of interaction of APR with cellulose macromolecules of auxiliary fibrous intermediates was studied. The regularities of the influence of APR azetidine groups on the physical and mechanical properties of paper and cardboard were

determined, taking into account various conditions for the formation of paper and cardboard. It is shown that, depending on the APR type, the content of these groups from theoretically possible varies within a wide range from 7% to 81%. It was determined that Ultrarez 200 with azetidine content of 76% is the most effective APR among the reagents to achieve the quality indicators of cardboard and paper products.

The influence of amphoteric polymer resins on the process of forming paper and cardboard from auxiliary raw materials is studied, depending on the degree of mass and temperature grinding. One of the main factors for increasing the productivity of papermaking machines is the intensification of the process of dewatering of the pulp during the formation of the paper web. It is shown that the use of the investigated APR allows to increase the dewatering rate of the pulp by 2-2,4 times with the low reagent costs and a high degree of grinding of the fiber suspension. Comparative studies showed that the use of APR at low temperatures makes it possible to increase the rate of dehydration without spending additional funds to increase the temperature of the pulp.

The influence of APR on the level of tray waters contamination and the weight holding on the grid was studied with the aim of reducing the volumes of liquid waste in the production of paper and cardboard using recycled materials.

It was shown that the use of APR reduces the turbidity of the tray water depending on their costs and on the type of these reagents in the fiber suspension composition.

It is determined that an increase in the content of azetidine groups in APR at optimal costs contributes to a significant increase in the fiber content on the grid on the PRM up to 98.1% using poor quality raw materials, which reduces the loss of the initial fiber material by reducing the volume of solid waste.

Taking into account that APR are cationic polymers that efficiently interact with cellulose fibers and other negatively charged particles in a mass composition, the effectiveness of APR as a flocculants is shown in the lightening of production tray waters with a turbidity of 2900 mg/dm³ and 9540 mg/dm³ at different APR use.

It is shown that the effectiveness of tray waters lightening in the production of paper and paperboard from recycled materials, which contain a significant amount of

fibrous materials, increases with the use of APR. It is determined that the rational use of Ultrarez 200 - 5 mg/dm³ ensures the efficiency of lightening of tray water on the level of 64%.

The results on increasing the effectiveness of the mass content on the papermaking machine grid to reduce the intensity of pollution of the tray waters and to reduce the volume of solid waste can be considered positive only if the products obtained meet the existing quality standards. Therefore, the influence of APR on the physical and mechanical properties of corrugated paper and cardboard for flat layers of corrugated cardboard from waste paper of various grades was studied.

It is determined that the relative content of azetidine groups in the macromolecules of the APR studied increases the physico-mechanical characteristics of paper and cardboard made from recycled materials. It was found that Ultrarez 200 with azetidine content of 76% is the most effective among the reagents studied to achieve the maximum quality of corrugating paper. As a result of the optimization by the method of weight convolution, a compromise area of the process for manufacturing a corrugating paper was obtained. The physical and mechanical properties of the corrugated paper made from a waste paper of MS-5B-2 grade by technological parameters at the optimum point have the following values: burst strength - 444 kPa; resistance to paper planar compression after laboratory corrugation - 371 N; resistance to edge compression of corrugating paper sample - 2.38 kN/m; tensile properties -10 kN/m; surface water intake according to Cobb -30 - 17 g/m², corresponding to requirements of the standard for the corrugating paper of B-0 grade.

It is determined that the high efficiency of APR use is achieved during the growth of fine-fiber fraction in waste paper, cardboard quality indicators are increased by 21-26%. This indicates the possibility of a partial (up to 30%) replacement in the fibrous composition of more valuable waste paper of MC-5B-2 grade for the fine-grained waste paper of MS-8B-3 grade, which will allow reducing the cost of production of this cardboard type.

The confirmation for the formation of chemical bonds due to the transformation of azetidinic groups with the formation of covalent chemical bonds with

macromolecules of cellulose resulted in the interaction of APR with methylolinium compounds. To assess the degree of transformation of APR azetidine groups in the interaction with methylolumn organic cellulose compounds by ^{13}C NMR spectroscopy method there were used substances similar in functionality to cellulose.

It was determined that during the dehydration of large amount of water in the APR-fiber recycling system, intermolecular hydrogen bonds are formed, and when a critical amount of water reaches the system, new covalent ether-type bonds are formed between the functional groups of the components as model systems and amphoteric polymer resin systems - cellulose.

It is shown that the complete removal of water in the model systems of amphoteric polymer resins - cellulose leads to the polymerization of APR and the etherification of functional groups of the resin with functional groups of auxiliary fibers, which suggests the possibility of increasing physical and mechanical properties of paper and cardboard from auxiliary raw materials and reducing the amount of fiber in tray waters.

It is shown that APR with a high content of azetidine groups ensure the formation of interfiber bonds during the drying process, which ensure high physical and mechanical properties of the products. It was determined that the use of APR Ultrasez 200 and Ultasize 200 binary system ensures the reduction in cost of cardboard from waste paper of MS-5B-2 grade by 3272, UAH per tonne due to the replacement of primary raw materials, an increase in the fiber content on the mesh, which leads to decreasing liquid waste and reducing the costs of flocculants for sludge dewatering.

Key words: azetidine group, amphoteric polymer resin, turbidity, waste paper, keeping degree, dehydration rate.

ЗМІСТ

ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1 СТАН ПИТАННЯ І СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ВИРОБНИЦТВА ПАПЕРУ І КАРТОНУ В КОНТЕКСТІ СТАЛОГО РОЗВИТКУ	23
1.1 Характеристика макулатури як вихідної сировини для виробництва паперу і картону	23
1.2 Екологічно безпечні технології використання хімічних допоміжних речовин у виробництві паперу і картону	30
1.3 Вплив технологічних факторів виробництва паперу і картону на обсяги утворення відходів і рівень забруднення стічних вод.....	40
Висновки до розділу 1.....	43
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	45
2.1 Характеристика макулатури та амфотерних полімерних смол, використаних в роботі.....	45
2.2 Методи дослідження.....	46
2.2.1 Опис експериментальної установки для дослідження процесу зневоднення волокнистої маси із макулатури.....	46
2.2.2 Приготування макулатурної маси, виготовлення лабораторних зразків паперу і картону та визначення їхніх показників якості.....	48
2.2.3 Визначення ступеня освітлення підсіткової води.....	51
2.2.4 Визначення вмісту азетидинових груп в амфотерних полімерних смолах методами ^1H і ^{13}C ЯМР – спектроскопії.....	52
2.2.5 Визначення реакційної здатності азетидинових груп щодо гідроксильних груп целюлози	53
2.2.6 Визначення особливостей взаємодії амфотерних полімерних смол із целюлозою методом ІЧ – спектроскопії.....	53
2.2.7 Оцінка зразків паперу методом електронної мікроскопії.....	54
2.3 Математичні методи обробки експериментальних даних.....	54
РОЗДІЛ 3 ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОЛОКОН ВОЛОКНИСТИХ	

НАПІВФАБРИКАТІВ ТА АМФОТЕРНИХ ПОЛІМЕРНИХ СМОЛ	56
3.1 Дослідження основних властивостей макулатури	56
3.2 Визначення показника водопоглинання волокнистих напівфабрикатів.....	62
3.3 Визначення відносного вмісту азетидинових груп у складі макромолекул амфотерних полімерних смол методами ^1H та ^{13}C ЯМР – спектроскопії	66
3.4 Оцінка ступеня трансформації азетидинових груп при взаємодії з метилольними органічними сполуками методом ^{13}C ЯМР – спектроскопії	73
3.5 Моделювання процесу зневоднення волокнистої маси з використанням амфотерних полімерних смол.....	83
3.5.1 Фізична модель процесу зневоднення	83
3.5.2 Математична модель процесу зневоднення	86
Висновки до розділу 3.....	88
РОЗДІЛ 4 ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ АМФОТЕРНИХ ПОЛІМЕРНИХ СМОЛ НА ПРОЦЕСИ ВИГОТОВЛЕННЯ ПАПЕРУ І КАРТОНУ ТА ЇХ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ПОКАЗНИКИ	90
4.1 Вплив витрат амфотерних полімерних смол на процес зневоднення волокнистої маси із макулатури	91
4.2 Оцінка впливу амфотерних полімерних смол на ефективність утримання волокна на сітці та ступінь забруднення підсіткових вод	97
4.3 Оцінка ефективності амфотерних полімерних смол під час освітлення стічних вод.....	107
4.4 Вплив витрат амфотерних полімерних смол на фізико-механічні властивості паперу для гофрування	112
4.5 Вплив витрат амфотерних полімерних смол на фізико-механічні властивості картону для плоских шарів гофрованого картону.....	128
4.6 Вплив витрат амфотерних полімерних смол на фізико-механічні властивості паперу обгорткового.....	133
4.7 Оцінка ефективної взаємодії амфотерних полімерних смол із волокнами целюлози у зразках паперу методом ІЧ-спектроскопії.....	134
4.8 Економічна оцінка застосування амфотерних полімерних смол у	137

виробництві картону із використанням макулатури.....	141
Висновки до розділу 4.....	143
ВИСНОВКИ.....	145
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	163
ДОДАТКИ.....	

ВСТУП

Актуальність теми. Папір та картон широко використовуються в різних галузях промисловості та побуті. Технологічний процес виробництва паперу та картону потребує значної кількості матеріальних ресурсів: первинних і вторинних волокнистих напівфабрикатів, свіжої води, хімічних допоміжних речовин (ХДР), теплової та електричної енергії.

Основним джерелом волокнистої сировини для виробництва паперу і картону на вітчизняних підприємствах целюлозно-паперової галузі залишається макулатура. Її використання зменшує антропогенне навантаження на навколишнє середовище та є економічно вигідним. Використання макулатури заощаджує деревину, яка є основною сировиною для виробництва целюлози, і зберігає довкілля за рахунок зменшення шкідливих викидів сірко- і хлорвмісних речовин, які утворюються на целюлозних заводах.

Проте в процесі перероблення та утилізації макулатури виникають проблеми, які пов'язані з її більш низькою якістю у порівнянні з первинною сировиною, що призводить до погіршення утримання волокон на сітці папероробної машини, зростання втрат волокна зі стічними водами, а також витрат значної кількості свіжої води, що використовується у виробництві паперу і картону. Збільшення кількості циклів переробки макулатури призводить до укорочення, ороговіння і старіння волокон, а підвищення у композиції паперу і картону вмісту наповнювачів і речовин для проклеювання знижує паперотворні властивості волокон целюлози та створює додаткове навантаження на довкілля. Тому у світовій практиці для покращення показників якості макулатурної маси, фізико-механічних показників картонно-паперової продукції, технологій її формування і проклеювання широко використовуються ХДР, зокрема амфотерні полімерні смоли (АПС), до однієї з основних переваг яких належить наявність більш високого катіонного заряду у порівнянні із традиційними ХДР.

Виходячи з цього, розробка екологічно безпечного виробництва паперу та картону із макулатури за рахунок використання АПС, що дозволить підвищити

ефективність використання вторинної волокнистої сировини, знизити її втрати зі стічними водами, зменшити кількість твердих відходів, знизити споживання природної води і зменшити об'єми стоків, є важливою науково-технічною, соціальною та екологічною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота пов'язана з виконанням «Стратегічної програми розвитку целюлозно-паперової галузі України та ринку картонно-паперової продукції до 2020 року», що розроблена за сприяння Асоціації українських підприємств целюлозно-паперової галузі «УкрПапір» та відповідно до плану наукових досліджень, проведених на кафедрі екології та технології рослинних полімерів в рамках тематичних планів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в процесі виконання держбюджетних НДР "Розробка ресурсозберігаючих екологічно-безпечних технологій перероблення стебел рослинної сировини у товари широкого вжитку" (номер держреєстрації 0111U002486) та "Розробка ресурсозберігаючих технологій перероблення вітчизняної недеревної рослинної сировини у целюлозовмісну продукцію" (номер держреєстрації 0113U001810), замовником яких є Міністерство освіти і науки України.

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає в удосконаленні технологічного процесу одержання паперу і картону із вторинної сировини за рахунок використання амфотерних полімерних смол, що сприятиме зменшенню кількості твердих відходів, зниженню обсягів споживання води та підвищенню фізико-механічних показників картонно-паперової продукції.

Для досягнення поставленої мети сформульовано задачі дослідження:

– оцінити властивості волокон макулатури різних марок, що використовуються у процесі виробництва паперу і картону, та їхній внесок у фізико-механічні показники готової продукції;

– дослідити взаємозв'язок між структурно-функціональними особливостями амфотерних полімерних смол та характеристиками процесу формування паперу і картону;

– встановити вплив амфотерних полімерних смол на процес зневоднення волокнистої маси із макулатури і визначити умови, за яких забезпечується зниження витрат волокнистої сировини при збереженні і підвищенні якості продукції, що виготовляється;

– визначити умови інтенсифікації процесу освітлення підсіткових вод для забезпечення їхнього повторного використання у виробничому процесі одержання паперу та картону.

Об'єкт дослідження – екологічна безпека виробництва паперу і картону з макулатури шляхом застосування сучасних реагентів.

Предмет дослідження – маловідходні процеси перероблення макулатури з отриманням високоякісної картонно-паперової продукції.

Методи дослідження. Для оцінки якості макулатурної маси, підсіткових вод, фізико-механічних показників паперу і картону використовували стандартизовані методи. Для вивчення структурно-функціональних особливостей амфотерних полімерних смол і встановлення механізму їхньої взаємодії із целюлозою застосовано методи ^1H і ^{13}C ЯМР та ІЧ – спектроскопії. Каламутність підсіткової води визначали методом фотоколориметрії на концентраційному фотоелектроколориметрі КФК-2. Для одержання математичних залежностей фізико-механічних показників паперу і картону від параметрів основних технологічних факторів використано метод повного факторного експерименту (ПФЕ), а для визначення оптимальних значень параметрів технологічного процесу – метод вагової адитивної згортки критеріїв.

Наукова новизна одержаних результатів. Вирішення поставленої наукової задачі підвищення екологічної безпеки виробництва паперу та картону із вторинної сировини за рахунок використання амфотерних полімерних смол дало можливість **вперше отримати** наступні результати:

– встановлено залежності технологічних параметрів формування паперу і картону, їх фізико-механічних показників, інтенсивності забрудненості підсіткових вод від виду та вмісту амфотерних полімерних смол в композиції волокнистої суспензії;

– методами ^1H і ^{13}C ЯМР – спектроскопії встановлено відносний вміст азетидинових груп в амфотерних полімерних смолах та визначено закономірності їхнього впливу на процес виробництва паперу за рахунок флокуляції компонентів композиції на стадії формування та хімічного зв'язування волокон целюлози в процесі сушіння;

– показано, що збільшення вмісту азетидинових груп в амфотерних полімерних смолах сприяє значному підвищенню ефективності утримання маси на сітці, що забезпечує значне зниження рівня забрудненості підсіткових вод та зменшення обсягів твердих відходів;

– на основі даних про вміст азетидинових груп в амфотерних полімерних смолах, які визначають рівень ζ – потенціалу макромолекул смол, визначено умови ефективного очищення підсіткових вод методом флокуляції під час застосування даних реагентів.

Практичне значення одержаних результатів. В роботі сформульовано технологічні засади щодо проведення екологічно безпечного виробництва паперу та картону із вторинної волокнистої сировини з використанням амфотерних полімерних смол, що дасть змогу підвищити ефективність роботи папероробної машини за рахунок зростання швидкості зневоднення волокнистої маси, зменшення обсягів твердих і рідких відходів та досягнення необхідного рівня фізико-механічних показників паперу та картону.

Використання амфотерних полімерних смол дозволить збільшити частку коротковолокнистої фракції (макулатури марки МС-8В-3) у волокнистій композиції, що знижує собівартість готової продукції із дотриманням необхідного рівня фізико-механічних показників кінцевої продукції та зменшенням об'ємів стічних вод і твердих відходів на одиницю виготовленої продукції.

Результати роботи впроваджено на ТОВ «Понінківська картонно-паперова фабрика», ТОВ «ПАПІР-МАЛ», ПрАТ «Київський картонно-паперовий комбінат» та в навчальному процесі кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних за темою досліджень, плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних та апробації отриманих наукових результатів на наукових конференціях. В спільних роботах автору належить наступне: [1, 3, 6, 7, 8] – експериментальне дослідження екологічних аспектів переробки макулатури із застосуванням амфотерних полімерних смол та їхній вплив на фізико-механічні показники паперу і картону, проведено математичну обробку результатів дослідження; [2, 4] – вивчено вплив основних технологічних параметрів використання амфотерних полімерних смол (витрати амфотерних полімерних смол, ступеня млива та температури макулатурної маси) на швидкість зневоднення; [5] – досліджено процес водопоглинання вторинних волокнистих напівфабрикатів; [9] – проведено системне дослідження структурно-функціональних характеристик амфотерних полімерних смол методами ^1H і ^{13}C ЯМР та ІЧ – спектроскопії. За результатами роботи зроблену низку доповідей на міжнародних науково-практичних конференціях [10-15].

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на Міжнародній науково-технічній конференції "Водопідготовка і водокористування" (Санкт-Петербург, 23–25 листопада 2011 р.); V-й Всеросійській конференції з міжнародною участю "Нові досягнення в хімії та хімічній технології рослинної сировини" (Барнаул, 24–26 квітня 2012 р.); XIII-й Міжнародній науково-технічній конференції "Сучасне обладнання і технології паперово-картонної продукції із макулатурної сировини. Виробництво гофрокартону та виготовлення тари" (Караваєво, 23–25 травня 2012 р.); VI-й Всеросійській конференції з міжнародною участю "Нові досягнення в хімії та хімічній технології рослинної сировини" (Барнаул, 22–24 квітня 2014 р.); XV-й Міжнародній науково-технічній конференції "Сучасне обладнання і технології паперово-картонної продукції із макулатурної сировини. Виробництво гофрокартону та виготовлення тари" (Караваєво, 29–30 травня 2014 р.); Науково-практичній конференції "Новітні технології пакування" (Київ, 14 квітня 2016 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 15 друкованих праць, у тому числі 7 статей у наукових фахових виданнях, з них 1 стаття у виданні іноземної держави, 1 стаття у виданні України, яке включено до міжнародних наукометричних баз, 1 патент України на корисну модель, 6 тез доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій та 1 стаття у інших наукових виданнях України.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота включає вступ, 4 розділи, висновки, список використаних джерел літератури і додатки. Загальний обсяг складає 198 сторінок. Обсяг основного тексту становить 144 сторінки, з яких площа 3 сторінок повністю зайнята таблицями. Робота містить 20 таблиць і 51 рисунок, список використаних джерел літератури складається із 172 найменувань

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ І СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ВИРОБНИЦТВА ПАПЕРУ І КАРТОНУ В КОНТЕКСТІ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

1.1 Характеристика макулатури як сировини для виробництва паперу і картону

Концепція сталого розвитку людства включає три аспекти: екологічний, економічний і соціальний [1], які передбачають впровадження ресурсощадних технологій виробництва товарів широкого споживання, зокрема паперу і картону.

Обсяги виробництва картонно-паперової продукції в світі постійно зростають, і в 2016 році сягнули 400 млн. тонн [1-2]. Передбачається, що світове споживання картонно-паперової продукції в період до 2025 року буде щорічно зростати на 2,1% [2]. Разом з тим, темпи зростання виробництва паперу і картону, пов'язані з ринком сировини і допоміжних матеріалів для їх виготовлення і, в першу чергу, з ринком вторинних волокнистих напівфабрикатів. З урахуванням в довготерміновій перспективі глобального економічного росту, попит на картонно-паперову продукцію до 2020 року буде зростати щорічно на 1,1 % [3].

Із 400 млн. тонн картонно-паперової продукції, близько 41 % складають таропаковальні матеріали, 42 % - папір для друку і 6 % - санітарно-гігієнічний папір [4].

Аналіз вітчизняного ринку целюлозно-паперової продукції показує, що за останні 10-15 років найбільш масовими видами є папір для друку та таропакувальні целюлозовмісні матеріали [5-6].

В Україні найбільш швидкими темпами зростає споживання високоякісного гофрокартону, коробкового картону, целюлозного крейдованого і некрейдованого паперу [6]. Це пов'язано зі збільшенням попиту на високоякісну друкарську продукцію (журнали, реклама, книги, газети); зі збільшенням попиту на

високоякісну тару і упаковку; з використанням нових технологій друку і сучасного друкарського поліграфічного устаткування. При цьому, якщо за останні роки попит на журнали, газети і друкарську рекламу знижується у зв'язку з активним впровадженням електронних засобів зв'язку і інформації, то попит на високоякісне пакування на основі паперу і картону зростає. Згідно з дослідженням [6-8], частка реклами в газетах і журналах за останні 10 років знизилась з 60 до 46 % і до 2025 року ймовірно складатиме 27 %. Пакувальна продукція такого виду використовується в харчовій, хімічній, парфумерно-косметичній і скляній промисловості. Основним споживачем картонно-паперової тари та пакування є харчова промисловість. На її частку випадає близько 65 % від усього ринку.

Серед целюлозовмісних матеріалів значне місце відводиться виробництву гофрованого картону, конструкційними елементами якого є папір для гофрування і картон для плоских шарів гофрованого картону [8]. Виробництво паперу і картону - це складний багатофункціональний процес, який постійно розвивається і удосконалюється. Аналіз літературних джерел на цю тему показує, що можна виділити декілька сучасних тенденцій, спрямованих на удосконалення технології виготовлення паперу і картону. Одній із таких тенденцій присвячена дана дисертаційна робота.

Вітчизняне виробництво паперу і картону значною мірою базується на вторинній волокнистій сировині – макулатурі, частка якої в композиції паперу та картону перевищує 80 % [8-9]. Разом з тим, на сьогоднішній день підприємства галузі відчувають дефіцит у вторинній волокнистій сировині і тому продовжують вкладати значні інвестиції в розвиток системи заготівлі макулатури в Україні.

Загальна потужність паперо- і картоноробних машин українських підприємств становить близько 1 млн. тонн паперу і картону в рік. Такі виробничі потужності вітчизняних картонно-паперових підприємств, за умови їх повного завантаження, у змозі переробити близько 900 тисяч тонн макулатури в рік. Однак, внаслідок недостатнього розвитку системи збору вторинної сировини та ринку вторинних ресурсів тисячі тонн відходів паперу та картону потрапляють на звалища, а на внутрішньому ринку спостерігається значний дефіцит макулатури,

який покривається за рахунок імпорту [7-9]. В Україні в 2014 році утворилося близько 12 мільйонів тонн твердих побутових відходів, а з них щонайменше мільйон тонн – це відходи паперу та картону [8]. Такого обсягу макулатури цілком достатньо, щоб забезпечити потребу підприємств української целюлозно-паперової промисловості. Тим не менш, через відсутність ефективної системи роздільного збору відходів, українські підприємства щороку витрачають мільйони доларів на закупівлю макулатури за кордоном.

Як відомо, целюлозно-паперова промисловість відноситься до галузей промисловості із найбільшим споживанням таких природних ресурсів як вода та деревина. При цьому через недосконалість технологій значна кількість волокна виводиться із технологічних процесів зі стічними водами. Після проходження через локальні та загальнозаводські очисні споруди воно видаляється із системи виробництва і вивозиться в спеціально відведені для цього місця. Відповідно збільшення витрат волокнистих напівфабрикатів в процесі виробництва, в кінцевому варіанті призводить до підвищення рівня споживання такого природного ресурсу як деревина.

Разом з тим, повторне використання макулатури у процесі виробництва паперу і картону – один із шляхів збереження такого природного ресурсу як деревина. Авторами робіт [9-12] показано, що макулатура, як волокниста сировина, є досить неоднорідною за фракційним складом та складом волокна і може містити різні за характером включення: наповнювачі, проклеювальні речовини, барвники, типографські фарби, інші хімічні допоміжні речовини. Всі ці фактори в процесі виготовлення паперу та картону з використанням макулатури можуть негативно впливати на процеси формування картонно-паперового полотна, сприяють зниженню утримання волокна на сітці папероробної машини, тим самим забруднюючи обігові води, підвищують катіонну потребу приготовленої макулатурної маси, що, в кінцевому варіанті, знижує продуктивність роботи машини [13].

Використання макулатури у виробництві паперу і картону характеризується такими показниками, як: ступінь використання і ступінь утилізації макулатури

[14]. Під ступенем використання макулатури розуміють відношення обсягу вторинного волокна, що переробляється, до загального обсягу виробництва паперу і картону, а під ступенем утилізації (регенерації або повернення) макулатури – відношення загального обсягу зібраної макулатури до обсягу споживання паперу і картону [15-16].

В процесі виробництва паперу і картону в залежності від виду продукції, що виготовляється, та її композиції, можуть використовуватися різні волокнисті напівфабрикати: первинні (целюлоза, деревна маса) і вторинні (макулатура) у різних співвідношеннях [17]. Однак, не всі види готової продукції, які виробляються підприємствами целюлозно-паперової галузі, стають джерелами утворення вторинної волокнистої сировини (макулатури) - це пов'язано із сферою застосування кожного виду картонно-паперової продукції. Таким чином, частина целюлозних волокон повертаються у процес виробництва кілька разів, а інші види паперу і картону - повторно не використовуються.

Проведеними дослідженнями [10, 17-19] не однократно підтверджується факт, що використання макулатури у виробництві паперу і картону економічно вигідне і доцільне з точки зору ресурсозбереження. У той же час, на шляху широкого використання макулатури стоїть ряд проблем, пов'язаних з ороговінням поверхні волокон, втратою їх еластичності та збільшенням їх крихкості за рахунок багатократного сушіння в процесі виробництва готової продукції і, як результат, ці проблеми в комплексі призводять до погіршення фізико-механічних показників продукції, яка з неї виготовляється.

Як показано в роботах [18-20], однією із причин, що можуть пояснити погіршення ряду важливих фізико-механічних показників вторинного волокна, є незворотні зміни в структурі клітинних стінок. Такі зміни відбуваються під впливом багатьох виробничих технологічних факторів та обумовлені, перш за все, активною кислотністю паперової маси (підвищеним рівнем рН) і високою температурою сушіння картонно-паперового полотна.

Аналіз літературних джерел також показує, що волокна макулатури під впливом технологічних факторів в процесі багатократного її використання

істотно втрачають внутрішню і поверхневу здатність до гідратації, при цьому різко підвищується крихкість волокна. Таким чином, волокна макулатури набувають низької здатності до набухання і міжволоконного утворення зв'язків, що трактується в літературі як «ороговіння» волокна [21-23].

Автори робіт [23-26] переконливо доводять, що в процесі багатократного використання макулатури переважно відбувається послаблення зв'язків між окремими волокнами, а не зменшення міцності самих волокон.

У роботі [27] автор відмічає, що характеристикою ороговіння є величина, що відображає відносне зменшення водоутримання вторинного волокна у порівнянні з первинним, тобто чим глибше всередину волокна проникли процеси ороговіння волокна, тим нижча його здатність до водоутримання.

Слід вказати, що метод визначення водоутримання за Джайме [28] показує високу ступінь кореляційної залежності показника водоутримання від здатності волокна до взаємодії з водою. В ряді робіт [29-30] наводиться лінійна залежність між показником водоутримання і паперотворними властивостями волокнистої маси (мається на увазі здатність волокон до фібрилювання, гідратації та утворення зв'язків в процесі її розпускання та розмелювання).

Таким чином, наведені в літературних джерелах результати досліджень [31-34] підтверджують прямий зв'язок ороговіння вторинних волокон з гідратаційними явищами в структурі і на поверхні волокна. Чим інтенсивніше і глибше протікає процес гідратації, тим повніше відновлюються паперотворні, переважно структурно-механічні властивості волокна і тим якісніший папір або картон можна отримати.

Автором роботи [33] показано, що ступінь набухання волокон сприяє їх гнучкості і пластичності, що позитивно впливає на показники механічної міцності готової продукції, що виготовляється з цих волокнистих напівфабрикатів. Величина водоутримання, що безпосередньо пов'язана з ступенем набухання волокон, опосередковано відображає стан субмікроструктуру целюлозних волокон і паперотворних властивостей паперу. Як показано в дослідженнях [33-

34], паперотворні властивості за рахунок набухання можуть бути підвищені на 15-20%.

Таким чином, здатність целюлозних волокон до набухання може змінюватися в широких межах, залежно від умов їх отримання, якості вихідної сировини і способу отримання целюлози. Як відмічено, ступінь набухання волокон позитивно впливає на процес розмелювання, при цьому полегшується утворення на поверхні волокон тонких фібрил (зовнішнє фібрилювання), які здатні в подальшому зв'язувати волокна між собою [44].

Аналіз літературних даних [35-37] свідчить про неоднозначність впливу циклічності використання макулатури на паперотворні властивості волокна. Так, наприклад, відмічається, що головним джерелом впливу на первинне, а надалі, і на вторинне волокно, є технологічні умови попереднього процесу переробки волокна у готову продукцію. Подальше використання макулатури призводить до того, що вторинне волокно багаторазово проходить технологічний цикл переробки, кожен з яких надає певний вплив на паперотворні властивості волокна. Цей вплив є одночасно позитивним на такі показники якості, як: жорсткість, опір роздиранню, коефіцієнт розсіювання, непрозорість і повітропроникність картону, так і негативним, наприклад, на такі показники паперу, як: розривна довжина, індекс опору продавлювання, міцність на злом під час багаторазових перегинів, питома щільність. І як відмічається в роботах [38-39], повторне використання уловленого волокна суттєво обмежене вимогами до якості готової продукції, яка суттєво знижується зі збільшенням вмісту фракції дрібного волокна в композиції паперу і картону.

Разом з тим, істотне збільшення сили зв'язку між волокнами за рахунок процесу розмелювання, значно інтенсивніше надає міцності і менше жорсткості. Навпаки, наявність в композиції паперової маси волокон з високим вмістом лігніну (напівцелюлоза, деревна маса) значно інтенсивніше сприяє росту показника жорсткості, але шкодить міцності. З огляду на обмежені можливості для підвищення, як міцності, так і жорсткості матеріалів, в технологічних

процесах виробництва залишається гострою проблема одночасного забезпечення паперу і картону з макулатури необхідними показниками і міцності, і жорсткості.

Дослідженнями [40-43] встановлено, що якість виготовленого паперу і картону знаходиться в складній залежності від характеру зв'язку між волокнами. Авторами відмічається, що міцність паперу не можливо пов'язувати з одним із впливових факторів. Вона є складною функцією розміру волокон, виду і стану поверхні волокон, орієнтації їх в листі і щільності самого листа паперу. Проте, з усіх факторів, що впливають на міцність листа, найважливішим є ступінь зв'язування волокон між собою.

Автором роботи [44] показано, що виробництва, які використовують для виготовлення картону для плоских шарів гофрованого картону і паперу для гофрування макулатуру, яка містить карфт-целюлозу, волокна розділяються сортуванням за довжиною, і довговолокнусту фракцію волокон розмелюють окремо для подальшого використання у виробництві картону. Оскільки коротковолокниста фракція обумовлює не тільки погіршення зневоднення волокнистої суспензії на сітці паперової машини, але також перешкоджає обробленню довговолокнистої фракції в процесі розмелювання з метою покращення її паперотворних властивостей. Крім того, волокна коротковолонистої фракції мають ослаблену здатність до міжмолекулярної хімічної взаємодії через водневі зв'язки при формуванні листа паперу, і тим самим знижують її механічну міцність [45-47].

Разом з тим, як показано в ряді робіт [48-51], найбільш перспективними для вирішення даної проблеми залишаються дослідження, які включають питання, що пов'язані з розмірно-структурними і гідрофільними властивостями волокна (довжина і товщина волокна, фракційність маси, гідрофільність і набухання), питання, що пов'язані з утворення зв'язків між волокнами (водневі зв'язки, зв'язки обумовлюються за участю хімічних допоміжних речовин, поєднання різних видів зв'язку), і, в першу чергу, питання, що пов'язані з ефективністю використання хімічних допоміжних речовин (процеси зміцнення, гідрофобізації).

Вирішити проблему якості вторинної сировини без великих капіталовкладень достатньо складно, разом з тим, використання хімічних допоміжних речовин дає перспективу можливості суттєво підвищити ефективність процесу виробництва паперу і картону, зменшуючи при цьому питомі витрати свіжої води на 1 тону готової продукції [52-54] .

1.2 Екологічно безпечні технології використання хімічних допоміжних речовин у виробництві паперу і картону

Аналіз літературних джерел переконливо показує, що однією із головних технологічних проблем, науково-практичне вирішення якої надає можливість збільшити частку використання макулатури як сировини в процесі виробництва різних видів паперу і картону, є відновлення паперотворних властивостей вторинних волокон та доведення їх до рівня властивостей первинного волокна.

На підтвердження цього, дослідженнями, проведеними у рамках робіт [55] показано, що фізико-механічні показники паперу, виготовленого із макулатурної маси, поступають аналогічним показникам паперу, виготовленого із первинних волокнистих напівфабрикатів: стосовно розривної довжини - на 20-25%; стосовно міцності на злом під час багаторазових перегинів - на 10-15%.

Досить перспективний шлях вирішення проблеми, а саме: відновлення паперотворних властивостей вторинних волокон та доведення їх до рівня властивостей первинного полотна, пропонується автором досліджень [56-57], в яких показано, що підвищення фізико-механічних показників паперу і картону, виготовлених із вторинної волокнистої сировини, тісно пов'язано з використанням хімічних допоміжних речовин, за витрати їх по відношенню до загального обсягу компонентів паперової композиції до 3 %.

Підтвердженням того, що частка хімічних допоміжних речовин у складі паперу і картону суттєво зросте вже найближчим часом є дослідження, проведені авторами роботи [58].

Асортимент хімічних допоміжних речовин, які можливо, з точки зору

наукової теорії хімічної технології, використати з метою підвищення фізико-механічних показників паперу і картону, виготовлених із вторинної волокнистої сировини, достатньо великий [59-63]. Разом з тим, найбільш рекомендованими з практичної точки зору є наступні хімічні допоміжні речовини:

1. Проклеювальні речовини, які застосовуються з метою надання картонно-паперовому полотну гідрофобності (парафін, стеарати, віск, синтетичні проклеювальні речовини – димери алкілкетенів, катіонові полімери акрилової кислоти і співполімери ангідриду малеїнової кислоти).

2. Засоби для утримання дрібно-волокнистої фракції волокна і наповнювачів, які покращують формування паперового полотна, підвищують ефективність роботи папероробних машин, сприяють зниженню витрат на виробництво одиниці продукції (сірчаноокислий алюміній, катіонний крохмаль, полімери на основі поліакриламідів і полівініламіну).

3. Зневоднювальні реагенти – поліетиленіміни, катіонні поліакриламідів і катіонні поліамідів, які застосовують для інтенсифікації зневоднення паперової маси, особливо з вторинної сировини.

4. Засоби для підвищення міцності паперу в сухому стані. Для цього застосовують крохмалі, особливо катіономодифіковані, карбоксиметилцелюлозу, рідке скло і синтетичні полімери, такі, як катіонні поліакриламідів і високомолекулярний полівініламін.

5. Сечовиноформальдегідні і меламіноформальдегідні смоли з метою надання паперу міцності у вологому стані. В останні роки для надання вологоміцності застосовують поліамідоамінові смоли – поліамідепіхлоргідрин чи поліамін-поліамід-епіхлоргідрин, які використовують як засоби, що не містять формальдегіду.

Необхідно зауважити, що асортимент хімічних допоміжних речовин, що можуть бути використані з метою підвищення фізико-механічних показників паперу і картону, виготовлених із вторинної волокнистої сировини, набагато ширший, ніж зазначено вище.

Як зазначено в основах наукової теорії хімічної технології, поле для

науково-практичної діяльності широке, тому освоєння та практичне використання основ цієї наукової теорії дає перспективу досягнути високих показників рентабельності в процесі виробництва паперу і картону з використанням в композиції вторинних волокон макулатури.

Продовжуючи вивчення літературних джерел в указаному напрямку, необхідно зосередити певну увагу на роботах [64-66], яких показано, що управління гідрофобними властивостями (проклеювання, поглинання), одна із важливих задач, що вирішується в процесі виробництва паперу і картону. Ця тема досить широко досліджується і обговорюється в наукових виданнях протягом тривалого періоду розвитку технологічних процесів виробництва паперу і картону. До теперішнього часу сформувалися два основних підходи до вирішення завдань гідрофобізації: проклеювання в масі та поверхневе проклеювання паперу та картону.

Аналіз, проведений авторами досліджень [67] показує, що на даний час у процесах виробництва паперу і картону проклеювання в масі займає 88%, а поверхневе проклеювання паперу та картону -12%. Разом з тим, проклеювання в масі, з використанням алкілкетендімерів стабільно утримується на рівні 42%, дещо поступається цьому напрямку проклеювання в масі каніфольне проклеювання - 38%. Решта - 8% це проклеювання з використанням алкенілсукцінового ангідриду.

Автори [68-70] акцентують увагу дослідників та практиків, що показник рН паперової маси до теперішнього часу залишається одним з головних визначальних факторів, які потрібно враховувати для оптимізації технології проклеювання. З таким твердженням дослідників важко не погодитися, тому що результат переважної більшості фізико-хімічних процесів і хімічних реакцій, що відбуваються у водних системах виробництв паперу і картону, визначається величиною рН. А відомі на сьогодні товарні форми клеїв, що використовуються з метою проклеювання паперу та картону, є гідрофільними колоїдними дисперсіями з водним дисперсійним середовищем і дисперсною фазою різної хімічної природи. Точки їх подачі в технологічний процес виробництва

визначаються природою волокна та проклеюючих речовин, рівнем рН паперової маси, природою і цільовим призначенням інших хімічних допоміжних речовин, які, у відповідності із композицією, складають основу паперової маси.

Разом з тим, проклеювання в масі можливо розділити на два альтернативних варіанти: проклеювання в кислому середовищі, яке здійснюється під час відливання паперу з волокнистої маси з рівнем рН в інтервалі 4,5-6,5; та проклеювання в нейтральному або слаболужному середовищі, яке здійснюється під час відливання паперу з волокнистої маси з рівнем рН в інтервалі 6,5-8,0 [70-71]. Наявність двох альтернативних технологій проклеювання, а саме: в кислому і нейтральному середовищах, стало можливим завдяки появі гідрофобізуючих засобів, які забезпечують необхідний рівень ефективності проклеювання в інтервалі рН від 4,8 до 7,5 [72].

З метою вирішення задач проклеювання в кислому середовищі (рН 4,5-6,5), як показано авторами робіт [73-75], служать каніфольні клеї (аніонні і катіонні). Як відомо, каніфольні клеї є водними мікрогетерогенними дисперсіями, що застосовуються у технологічному процесі у вигляді готового продукту. Вони застосовуються з метою проклеювання паперової маси в кислому середовищі з витратою 6-12 кг/т (за сухим клеєм) і вимагають обов'язкового застосування коагулянту - сульфату алюмінію. Коагулянт ефективно працює за витрати 1,0-1,5 кг/т (за Al_2O_3).

Разом з тим, відмічається, що катіонні дисперсії, в порівнянні з аніонними, дозволяють більш раціонально використовувати клеї за рахунок кращого утримання їх в масі, а, отже, за менших втрат з підвищеним вмістом дрібного волокна в обіговій воді і, що важливо, дозволяють знижувати загальний рівень «шкідливих» частинок, які здатні до відкладення на стінках обладнання та трубопроводів і одязі машин [76]. Як відмічається в проведених дослідженнях, в процесі проклеювання з використанням каніфольних клеїв доцільно застосовувати хімічні допоміжні речовини катіонного характеру. Основною перевагою каніфольних клеїв залишається легкокерований процес проклеювання на накаті папероробної машини і здатність проклеювати невібілені

напівфабрикати високого і надвисокого виходу. До числа основних недоліків можна віднести високі витрати клею і коагулянту, а також всі інші недоліки, які стосуються процесів виробництва паперу в кислому середовищі.

В роботах [77-81] відмічається, що за рахунок використання таких реакційноактивних гідрофобізуючих продуктів, як алкілкетендимер (АКД) та ангідрид алкенілянтраної кислоти або інакше алкенілсукціновий ангідрид - скорочено АСА, є можливість розширити поле досліджень та надати шанс більш широкого практичного застосування отриманих результатів в процесах виробництва паперу і картону в нейтральному або слаболужному середовищах. Відмічається важлива відмінність вищевказаних гідрофобізуючих продуктів, а саме: особливий механізм протікання процесу проклеювання: відбувається хімічна реакція активних функціональних груп ангідридів з гідроксильними групами волокна. Суть цієї відмінності - в швидкості протікання реакції (швидкості дозрівання процесу проклеювання).

Встановлено [82-83], що процес проклеювання клеями на основі АКД вимагає тривалого часу дозрівання і на накаті папероробної машини досягає рівня 20-40%; в той час, як проклейка компонентами АСА на накаті папероробної машини досягає рівня 80-100%.

За всіх позитивних аспектів застосування клею на основі АКД, неможливість оперативно управляти процесом проклеювання паперу на накаті папероробної машини орієнтує переважну більшість виробників на використання клеїв на основі АСА. Цей вид клею забезпечує керований процес проклейки на накаті папероробної машини, але має деякі особливості, які поки що стримують його широке впровадження і вимагають проведення додаткових досліджень. Перш за все - це висока швидкість реакції гідролізу основного продукту у водній дисперсії (у формі готового клею). Цей недолік вимагає обов'язкового промислового устаткування для отримання клею безпосередньо перед подачею його в волокнисту масу. Очевидно, що це пов'язано з витратами і рекомендується виробникам паперу і картону з середніми і великими обсягами виробництва. Так, у роботах [84-85] показано, що найбільш затребуваними на сьогоднішній день

хімічними допоміжними речовинами, що використовуються з метою підвищення фізико-механічних показників паперу і картону, залишаються крохмалі різного природного походження та їх численні модифіковані продукти, а також використання їх в композиції з різними гідрофобізуючими речовинами [86].

Роль крохмалів як зміцнюючого компонента в процесі виготовлення паперу та картону особливо зростає в умовах дефіциту високоякісного целюлозного волокна та зважаючи на його природне походження і відносно високий ступінь відновлення у природі, який становить 98% [87]. Разом з тим, крохмалі в чистому виді можуть бути джерелом забруднення стічних вод за низького утримання в паперовому та картонному полотні.

Тому автори досліджень [88-90] доводять, що для підвищення ефективності використання крохмального клею (клейстеру), покращення його характеристик і зниження витрат клею, крохмалі піддають хімічній модифікації.

Із літературних джерел відомо, що найбільш відомою модифікацією крохмалю є хімічне включення до його макромолекул четвертинного аміну, який надає крохмалю позитивного заряду, що сприяє протіканню процесу взаємодії крохмалю з молекулами целюлози (рисунок 1.1).

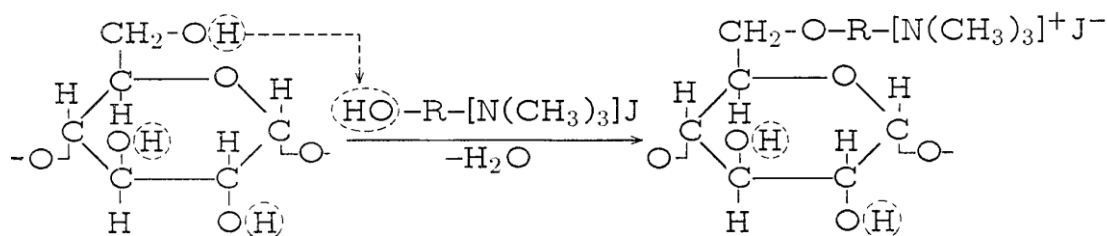


Рисунок 1.1.- Схема взаємодії крохмалю та четвертинного аміну

У подібні реакції вступає крохмаль з четвертинними аміном і фосфором, третинними аміно-, сульфо- групами. Результатом реакції завжди є модифікований крохмаль, що набуває у розчині позитивного (катіонного) заряду. Запропонована хімічна реакція відноситься до класу реакцій заміщення і характеризується мірою заміщення водню в D-глюкопіранозних ланках макромолекули крохмалю на групи, що несуть катіони. Ступінь заміщення водню

на катіонні групи може знаходитися в межах 0,02.....0,07 груп на 1 ланку целюлози або, по-іншому, на 1 залишок, наприклад, четвертинного аміну може доводитися від 50 до 15 ланок макромолекули крохмалю [91]. Ступінь заміщення катіонного крохмалю є його визначальною характеристикою за ефективністю його використання в технології виробництва паперу та картону.

Разом з тим, для кращого розуміння та для можливості порівнювати наукові та практичні результати, яких можливо досягти за використання нового типу хімічних допоміжних речовин в процесі виробництва паперу та картону, автори досліджень в роботі [92], звертають увагу дослідників на те, що тільки науково-обґрунтоване і підтвержене практикою поєднання всіх зазначених компонентів паперової маси, як за співвідношенням їх між собою, так і за черговістю введення в паперову масу з урахуванням фактора рН, слугує запорукою ефективної технології проклейки каніфольним клеєм та гарантує досягнення бажаного результату.

Останнім часом, поряд з широковживаним каніфольним проклеюванням та використанням природних і модифікованих крохмалів, помітне місце у процесі виробництва паперу і картону відводиться також синтетичним зміцнюючим засобам, які, як визнано авторами роботи [93], покращують фізико-механічні показники міцності паперу за рахунок утворення нових зв'язків між волокнами. Інтерес науковців та практиків до використання полімерних синтетичних продуктів взамін крохмалю в певній мірі зростає, що пояснюється тим, що синтетичні хімічні допоміжні речовини екологічно безпечні, вирізняються високим утриманням целюлозним волокном, проявляють високий ефект утримання дрібного волокна та покращують зневоднення паперової маси, мають велику енергію для утворення зв'язків [93].

Разом з тим, у роботах [94-96] автори звертають увагу науковців-дослідників до того, що маючи лінійну структуру і поліфункціональний характер, макромолекули хімічних допоміжних речовин підсилюють зв'язок між поверхневими волокнами та беруть участь у зв'язках між більш віддаленими поверхнями інших волокон. Такий механізм дії цього виду полімерів, на відміну

від крохмалю, збільшує сили зв'язку між волокнами, а також надає рухливість волокнам відносно одне одного. В роботах [97-99] показано області використання систем хімічних речовин, які впливають на протікання основних процесів в сітковій частині папероробної машини, а саме: формування, зневоднення, утримання, флокулювання, в залежності від щільності заряду паперової маси та молекулярної маси хімічних компонентів. Так, із підвищенням молекулярної маси застосованих катіонних полімерних систем щільність заряду маси знижується, а отже, поліпшується протікання всіх вищеназваних процесів в мокрій частині папероробної машини.

В роботах [100] акцентується увага на тому, що хімічні допоміжні речовини на синтетичній основі за рахунок високого катіонного заряду і невеликої молекулярної маси ефективно діють у сильно забруднених середовищах, які часто спостерігаються в процесах виробництва паперу і картону з використанням макулатурного волокна, якщо питомі втрати свіжої води знижуються.

Разом з тим, автори в роботі [101] звертають увагу дослідників та практиків на те, що застосування хімічних допоміжних речовин може призводити не тільки до підвищення фізико-механічних показників паперу і картону, але й до погіршення фільтраційних та зневоднюючих характеристик волокон. Такі питання потребують проведення додаткових досліджень та наукового обґрунтування, тому що негативні фактори повинні бути виявленими та детально вивченими. Адже, з одного боку, фільтраційна і зневоднююча здатність волокон повинна забезпечити стійку роботу паперо- і картоноробних машин, і, в першу чергу, формуючої частини.

На ряду з цим, автори робіт [102-103] показують, що для підвищення утримання на сітці папероробної машини дрібного волокон і наповнювача зазвичай додатково використовують аніонні та катіонні форми поліакриламід. В'язкість водневих розчинів підвищується з ростом молекулярної маси кінцевого продукту. В інтервалі значень рН від 1 до 10 поліакриламід веде себе як неіонний полімер. За рН > 10 відбувається інтенсивний гідроліз амідної групи з утворенням карбоксильної групи. Макромолекули поліакриламід уже у розведених розчинах

(концентрація 0,01%) здатні до утворення асоціатів різної будови. Тому під час зберігання водних розчинів поліакриламідів можуть утворюватися нерозчинні осади.

В роботі [103] авторами досліджень встановлено, що такі хімічні допоміжні речовини як поліетиленіміни, поліетиленаміни, поліетиленоксиди, поліамінаміди наділені катіонними властивостями. Загальним для всіх вказаних синтетичних полімерів є їх флокулююча дія на дисперсію паперової маси. Це явище може бути викликано нейтралізацією негативного ξ -потенціалу целюлозних волокон і наповнювача, взаємодією між протилежно зарядженими частинками, з утворенням сполук за допомогою водневих зв'язків (Н- зв'язки). Таким чином, полімерні добавки можуть сприяти взаємодії компонентів паперової маси один з одним (завдяки зниженню ξ -потенціалу), або не опосередковано беруть участь в утворенні зв'язків між частинками (місткові зв'язки), або діють за двома механізмами одночасно.

У роботах [104-105] автори звертають увагу на те, що процес флокуляції в багатьох випадках визначається інтенсивністю утворення місткових зв'язків. Полімери, які утворюють дані зв'язки, повинні бути водорозчинними і з багаточисельними боковими активними ланцюгами. Аніоноактивні та неіоногенні полімери проявляють свою ефективність в присутності, наприклад, сульфату алюмінію, що може знижувати негативний заряд компонентів паперової маси і, тим самим, може створити умови взаємодії між частинками. На ефективність взаємодії полімерів, в першу чергу, виявляє вплив властивість самих полімерів – величина молекулярної маси, ступінь гідролізу, а також витрата полімеру, час контакту з паперовою масою, рН середовища в процесі формування паперового полотна. Основні принципи сучасного підходу до підвищення фізико-механічних показників паперу і картону викладено в роботі [106]. На думку автора, для цього необхідно скористатися наступними принципами використання хімічних допоміжних речовин:

- застосовувати натуральні або синтетичні хімічні допоміжні речовини (окремо) у вигляді дозування їх в масу або на поверхню паперового полотна, або в поєднанні - в масу і на поверхню;

- двокомпонентні системи натуральних і синтетичних хімічних допоміжних речовин застосовувати з дозуванням в масу або на поверхню паперу, або комбінуванням - в масу і на поверхню;

- застосовувати двокомпонентні системи хімічних допоміжних речовин різного заряду (катионно-аніонний), різної хімічної природи (крохмаль - поліакриламід), крохмаль-поліамінамідепіхлоргідринова смола, полівініламін-поліакриламід та ін, і безумовно, із зміною точок дозування і витратою речовин;

Рядом дослідників [107-110] встановлено, що перспективними хімічними допоміжними речовинами для застосування у волокнистій масі є амфотерні полімерні смоли (АПС) (рисунок 1.2). В залежності від умов протікання реакції, природи і витрати кислого каталізатора отримують полімери різної молекулярної маси. З урахуванням того, що рівень утримання волокон підвищується з ростом молекулярної маси полімеру, процес отримання синтетичних хімічних допоміжних речовин намагаються проводити з одержанням продукту з більшою молекулярною масою. Але, оскільки за полімеризації можуть утворюватися побічні продукти, існує небезпека, що за занадто великої молекулярної маси виникне нерозчинний гель [110].

Залежно від особливостей функціонального складу компонентів АПС, поліамінполіамідепіхлоргідринові смоли вводяться в систему виробництва шляхом реалізації відповідного механізму для формування нових водостійких композицій [111-113].

В той же час, підвищення ступеня утримання дрібного волокна пропорційно зменшує показник зневоднення волокнистої маси на сітці ПРМ, а також зменшує механічну міцність паперу, а, тим самим, нівелює ефективність дії зміцнюючих і проклеюючих реагентів [113]. Авторами робіт [112, 114] показано, що для надання композиції, яка виглядає як: волокно – поліамінполіамідепіхлоргідринова

смола – вода, необхідних властивостей і характеристик надання вологоміцності необхідно реалізувати два основні механізми, суть яких полягає у наступному.

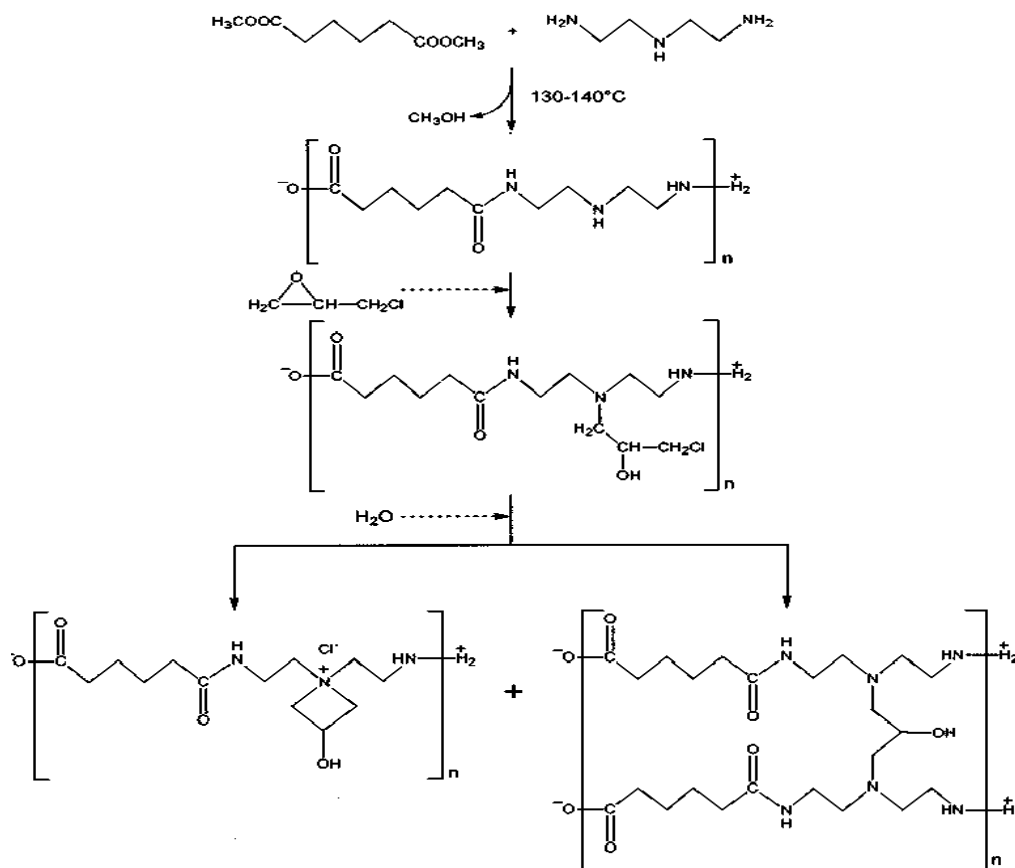


Рисунок 1.2 - Схема реакції синтезу амфотерних полімерних смол [110]

За першим механізмом - механізмом захисту - відбувається розподіл часток смоли між волокнами, самозшивання її молекул за рахунок контактів з утворенням стійкої розгалуженої структури. За другим механізмом - механізмом зміцнення – в результаті реакції поліамінполіамідепіхлоргідринової смоли з целюлозою (або геміцелюлозою) утворюються хімічні зв'язки з молекулярними фрагментами волокон [115-116].

У переважній більшості літературних джерел стверджується, що поліамінполіамідепіхлоргідринові смоли використовувалися в основному з метою надання властивостей вологоміцності паперу та картону. Разом з тим, недостатньо досліджено їх вплив на фізико-механічні показники паперу і картону в сухому стані, що виготовляються із використанням як волокнистого напівфабрикату макулатури.

1.3 Вплив технологічних факторів виробництва паперу і картону на об'єми відходів і рівень забруднення стічних вод

Виробництво паперу та картону завжди відрізнялося високим ступенем використання вихідної сировини і за своєю природою відноситься до маловідходних процесів. Використання макулатури в багатьох видах продукції замість свіжого волокна значно знижує потребу у використанні целюлози, а тому є найбільш перспективним напрямом розвитку маловідходних технологій виробництва паперу та картону [110, 119].

Важлива вимога безвідходної технології - екологічність продукції, що виготовляється тобто сукупність властивостей, що забезпечують можливість її повторного використання. Тому основна маса целюлозно-паперових виробів легко переробляється і відповідає умові екологічності. Однак серед широкого асортименту картонно-паперової продукції, що підлягає повторному переробленню, є значна кількість виробів, перероблення яких за традиційною технологією ускладнена і потребує розробки спеціальних процесів щодо усунення або повної ліквідації відходів [119]. Таким чином, раціональний вибір окремих компонентів продукції, яка в подальшому може стати потенційно вторинною сировиною, повинен багато в чому сприяти розвитку досконалої технології, що сприяє поліпшенню охорони навколишнього середовища.

Одним із важливих елементів маловідходних технологій, що впливають на підвищення ступеня використання сировини, є зниження відходів в процесі виробництва. Зменшення втрат волокна із стічними водами пропорційне зменшенню використання свіжої води [120]. Крім того, це одна з головних проблем при переробці макулатури при замкнутих циклах водопостачання, оскільки при цьому відбувається накопичення домішок у внутрішніх системах водообороту, що в свою чергу, викликає багато негативних явищ, що перешкоджають повторному використанню виробничої води і протіканню технологічного процесу [121]. Особливо інтенсивно накопичуються відпрацьований наповнювач, дрібне волокно, а також вторинні суспензії, що

утворюються в результаті багатократної циркуляції води, слизу, колоїдних і субколоїдних речовин.

В роботі [122] показано, що при скороченні водоспоживання в середньому на $10 \text{ м}^3/\text{т}$ вміст дисперсних речовин в оборотній системі однотипних підприємств підвищується на 25-30 кг/т. Особливо інтенсивно накопичувались зважені речовини, пов'язані з «минулим» макулатури: наявність відпрацьованого наповнювача, дрібного волокна, а також вторинних суспензій, що утворюються в результаті багаторазової циркуляції води, слизу, колоїдних і субколоїдних речовин; підвищується зольність дисперсної фази.

На практиці скорочення втрат волокна зі стічними водами здійснюється за двома напрямками: використання всієї маси скопа, а також частини скопа, збагаченого волокном, і виведення з процесу дрібного волокна, колоїдів і відпрацьованого наповнювача [123]. Традиційна технологія виробництва паперу і картону, цілком ймовірно, навряд чи буде докорінно змінена в найближчі роки. У зв'язку з цим оборотне водопостачання і раціональне водокористування стануть основними елементами, від яких буде залежати широкий розвиток маловідходних процесів виробництва паперу і картону на основі замкнутих систем водокористування [124-126].

Багаторазове використання води в умовах замкнутого циклу призводить до накопичення в технологічних потоках розчинених речовин органічного і мінерального походження, що не видаляються з системи існуючими методами очищення стічних вод. При питомій витраті свіжої води нижче $12-15 \text{ м}^3 / \text{т}$ концентрація розчинених компонентів значно зростає [125]. Особливу небезпеку при цьому викликає накопичення агресивних сульфат-іонів, що вводяться з сировиною, хімічними допоміжними речовинами в технологічний процес і при очищенні стічних вод. Сульфат-іони в поєднанні з розчиненими органічними речовинами створюють в системах водообороту сприятливі умови для підвищення агресивності середовища і корозії устаткування.

Одним з напрямків подальшого скорочення водоспоживання при виробництві паперу і картону є заміна сульфатвмістних реагентів (коагулянтів),

що застосовуються в технології і для очищення стічних вод, як показано в роботах [98, 127]. Це один з резервів зниження мінералізації і агресивності води в оборотній системі, а отже, один із шляхів, що забезпечують можливість подальшого замикання системи водообороту.

Особливо важливим елементом маловідходних процесів виробництва паперу і картону є зневоднення і переробка осадів стічних вод. Застосування швидкісних вакуум-формуєчих пристроїв в поєднанні з високою замкнутістю водообороту призводить до підвищення мінералізації твердих відходів. Однак в них ще міститься високий відсоток придатного для використання волокна [80].

В даний час розроблено досить багато технічних рішень як по поверненню придатного волокна в технологічний процес, так і по переробці осаду в новий вид продукції (мінералізовані будівельні матеріали, ізоляційні плити, добрива та ін.) [128]. Реалізація того чи іншого технічного рішення в кожному окремому випадку повинна визначатися потребою промислового комплексу регіону або його технічними можливостями, тобто напрямок реалізації і маловідходної технології повинно враховувати регіональний характер і особливо промислового району.

Таким чином, розвиток безвідходної технології у ЦПП здійснюється шляхом розширення великої кількості маловідходних технологічних процесів, що характеризуються нижчим, порівняно з існуючим, споживанням природних ресурсів: сировини, енергії, води. Основним її елементом в найближчій перспективі будуть технології з близьким до замкнутих циклів водопостачання та утилізації відходів [128].

Висновки до розділу 1

В результаті аналізу приведених літературних джерел стосовно перспектив використання макулатури як волокнистого напівфабрикату у виробництві паперу та картону, а також хімічних допоміжних речовин, що розробляються та впроваджуються в процесах виробництва для ресурсозберігання, зниження об'ємів твердих відходів та підвищення паперотворних властивостей вторинної

сировини, можна зробити наступні висновки для обґрунтування задач, які необхідно вирішити в ході виконання дисертаційної роботи:

- в результаті повторного використання макулатури, як сировини в процесах виробництва паперу і картону, погіршується ряд важливих фізико-механічних показників вторинного волокна, що призводить до втрати паперотворних властивостей даного виду волокнистих напівфабрикатів;

- процес водопоглинання вторинного волокна відіграє значну роль у вирішенні проблем підвищити ефективність використання вторинних волокнистих напівфабрикатів у процесі виробництва паперу і картону і потребує проведення додаткових досліджень з метою розкриття залежностей протікання процесів водопоглинання від виду напівфабрикату, що використовується для виготовлення паперу та картону;

- значну роль у процесах виробництва паперу і картону із макулатури відіграють хімічні допоміжні речовини для забезпечення продуктивності процесу, підвищенню утримання на сітці дрібноволокнистої фракції, і, тим самим, для досягнення необхідних показників міцності паперу і картону;

- складність хімічних і фізико-хімічних процесів, що протікають за участю амфотерних полімерних смол в процесі їх використання з метою підвищення паперотворних властивостей вторинних волокон макулатури, потребують подальшого дослідження їх властивостей із використанням спеціальних методів та визначення оптимальних параметрів їх застосування в технологічних процесах виробництва паперу та картону, зокрема із макулатури різних марок;

- використання нових бінарних систем у виробництві паперу і картону із макулатури дозволить покращити стан довкілля за рахунок зменшення кількості твердих відходів та рідких відходів та підвищити рівень споживання паперу і картону на душу населення.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика макулатури та амфотерних полімерних смол, використаних в роботі

В роботі для дослідження та визначення впливу амфотерних полімерних смол на фізико-механічні показники паперу і картону, що виготовляються із макулатури, використовували наступні волокнисті напівфабрикати: макулатура марок МС-5Б-2 – у вигляді невикористаних ящиків трьохшарового картону гофрованого з кольоровим друком на 30 %; МС-8В-3 – газети, що були у використанні; МС-6Б-3 – відходи картону тарного та коробкового з кольоровим друком (у співвідношенні 30 % і 70 % відповідно); МС-7Б-2 – використані книжки з однофарбовим друком без палітурок на друкарському папері № 2 [129]. Як хімічні допоміжні речовини використовували амфотерні полімерні смоли, характеристика яких наведено в таблиці 2.1.

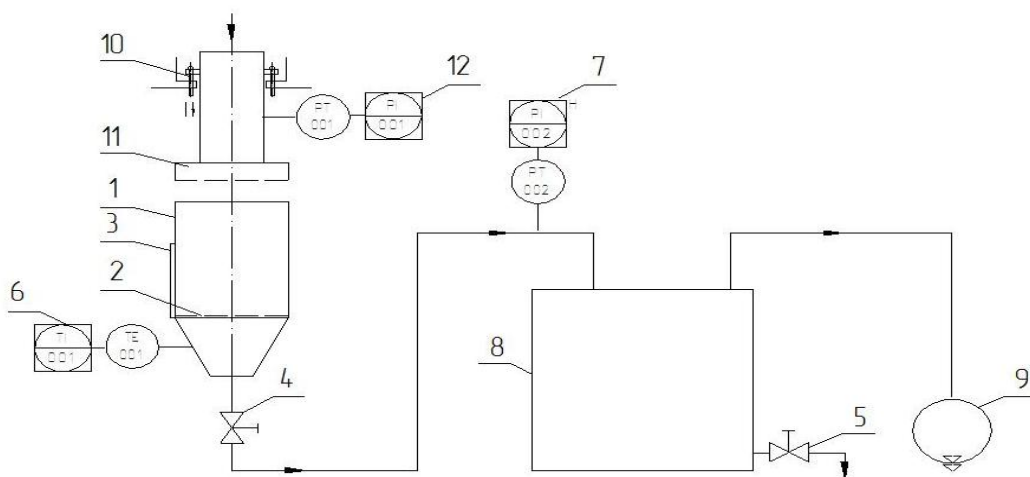
Таблиця 2.1 – Характеристика амфотерних полімерних смол

Вид АПС	Концентрація, г/дм ³	Зовнішній вигляд	pH (25 °C)	Густина, кг/дм ³
Ультрарез 200	20,0±1,0	Прозора рідина слабо жовтого кольору	4,0 ± 1,5	1,060±0,01
Fennostrength PA21	20,5±1,0		3,5 ± 0,5	1,030±0,01
Кумене 25X-Cel	20,0±1,5		2,0±0,5	1,070±0,01
Ека WS 325	20,0±1,0		2,5± 1,5	1,060±0,01
Luresin KS	21,0±1,5		2,5±0,5	1,070±0,01
Ультрасайз 200	21,0±1,0	Рідина білого кольору з легким палевим відтінком	3,5 ± 1,0	1,010 ± ,005

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Опис експериментальної установки для дослідження процесу зневоднення волокнистої маси із макулатури

З метою перевірки фізичної та математичної моделей та визначення кінетичних параметрів на I – й стадії зневоднення, процес зневоднення волокнистої маси проведено на лабораторному пристрої, відповідно до розробленої методики [130] шляхом збільшення кількості вимірюваних параметрів процесу фільтрації, розширення діапазону вимірювання параметрів процесів фільтрації з одночасним спрощенням методики вимірювань і зменшенням витрат часу на їх проведення [131]. Пристрій для визначення фільтраційних та зневоднюючих властивостей волокнистих суспензій та їх осадів включає циліндр, оснащений фільтр-сіткою, кран для відкриття вакууму та кран для відведення фільтрату, вакуумметри, ємкість для фільтрату та кран для відведення фільтрату (рисунок 2.1).



1 – робоча камера; 2 – фільтр-сітка; 3 – лінійка; 4 – кран для відкриття вакууму; 5 – кран для відведення фільтрату; 6 – ємкість для фільтрату; 6,7 – вакуумметри; 8 – ємкість для фільтрату; 9 – вакуум-насос; 10 – механізм осьового переміщення; 11 – поршень; 12 – прилад для вимірювання осьового переміщення

Рисунок 2.1 – Схема пристрою для дослідження процесу зневоднення волокнистої маси із макулатури

Суть методу полягала у визначенні швидкості зневоднення волокнистої маси на фільтрувальній сітці площею $0,01 \text{ м}^2$ за значення гідростатичного перепаду тиску $5\,000 \text{ Па}$. Масу готували із макулатури марки МС-5Б-2 за різних значень технологічних параметрів процесу формування паперового полотна, які відповідають можливим умовам виробництва паперу і картону. Так ступінь млива волокнистої маси із макулатури марки МС-5Б-2 становила: $45 \pm 2 \text{ }^\circ\text{ШР}$, $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{ШР}$ і $55 \pm 2 \text{ }^\circ\text{ШР}$, а температура волокнистої маси підтримували на рівнях, відповідно: $10 \pm 1 \text{ }^\circ\text{С}$, $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{С}$ і $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{С}$. Витрату хімічних допоміжних речовин класу АПС варіювали в межах від 1 до 10 кг на тонну паперу для гофрування, а Ультрасайз дозували в кількості 2 кг на тонну.

Перед початком вимірювань перекривали кран для відкривання вакууму 4 і поршень з перфорованою торцевою поверхнею та пустотілим штоком 11 переводиться у крайнє верхнє положення. В робочу камеру (1) заливали воду до рівня фільтр-сітки (2), після чого заливали волокнисту масу об'ємом 2 дм^3 заданого ступеня млива, концентрацією $3,0 \text{ г/дм}^3$. Необхідне значення перепаду тиску $5\,000 \text{ Па}$ встановлювали регулюванням вакуум-насосу (9) та контролювали за показаннями вакуумметра (7). Для визначення часу зневоднення волокнистої маси відкривали кран (4). В момент, коли показання вакуумметра (3) починали зменшуватися, волокниста маса вважалась сформованою і кран (4) перекривався. За допомогою секундоміра фіксували час проходження води через осад τ , с. Швидкість зневоднення волокнистої маси розраховували за формулою [130]:

$$W_f = \frac{dV}{F_c \times dt},$$

що за постійного тиску та об'єму можна спростити до:

$$W = \frac{V}{F_c \times \tau} \times 10^{-2}, \text{ м}^3/(\text{м}^2 \times \text{с}) \quad (2.1)$$

де: V – об'єм волокнистої маси, м^3 ;

F_c – площа поверхні фільтрувальної сітки, м^2 ;

τ – час зневоднення, с.

2.2.2 Приготування макулатурної маси, виготовлення лабораторних зразків паперу і картону та визначення їх показників якості

Якість волокнистої маси, що використовували в процесі проведення досліджень, визначали за наступними показниками: ступінь млива, середня довжина волокна, ступінь розпускання, швидкість зневоднення волокнистої маси, водопоглинання волокнистих напівфабрикатів, масова частка золи.

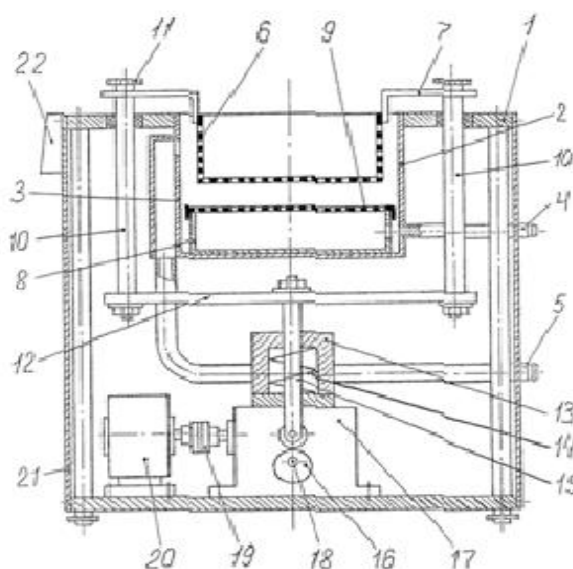
Ступінь млива волокнистої маси визначали з використанням приладу СР-2 типу Шоппер-Ріглера згідно [132];

Середня довжина волокна визначали з використанням приладу СДВ (С.М.Іванова) згідно [55];

Ступінь розпускання волокнистої маси визначали кількістю (у відсотках від маси абсолютно-сухого (а.с.) волокна) суспензії, яка пройшла через сито пристрою УСР (рисунок 2.1) , і розраховували за формулою [133]:

$$C_p = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2.2)$$

де: C_p - ступінь розпускання волокнистої маси, %; m_1 - маса проби, г m_2 - маса залишку на ситі, г.



1 - корпус; 2 - резервуар; 3 - патрубок підведення води; 4 - патрубок зливання води; 5 – патрубок зливання води; 6 - сито змінне; 7 - кронштейн; 8 - ємність для уловлювання забруднюючих включень з щільністю більше води і

волокна; 9 - кришка перфорована; 10 - стрижні; 11 - тримачі; 12 - штанга; 13 - направляюча; 14 - пружина; 15 - штовхач; 16 - ексцентрик; 17 - редуктор; 18 - приводний вал; 19 - муфта; 20 - електродвигун; 21 - кожух захисний; 22 - пульт управління.

Рисунок 2.2 – Схема пристрою для визначення якості волокнистої маси [133]

Суть методу полягала у сортуванні паралельних проб волокнистої маси на окремих ситах з різним діаметром отворів (1, 2 і 3 мм) та наступним кількісним визначенням маси а.с. волокна на кожному ситі і фракції, що пройшла через сита [133].

Водопоглинання волокнистих напівфабрикатів визначали шляхом занурення їх у стакани з дистильованою водою на певний час за кімнатної температури. Перед початком експерименту листи макулатури подрібнювалися на шматочки розміром 35×35 мм, а солом'яна целюлоза після варіння і сушіння мала вигляд грудочок діаметром 10 - 20 мм. Підготовлені зразки волокнистих напівфабрикатів зберігали в ексикаторах не менше доби і мали вологість $5 \pm 2\%$.

Досліджувані волокнисті напівфабрикати масою 10 г зважували на технічних вагах з точністю $\pm 0,01$ г, переносили в лабораторні стакани об'ємом 250 мл, заливали дистильованою водою і витримували впродовж необхідного часу в інтервалі від декількох хвилин до 200 годин. Експерименти проводили за кімнатної температури (18 ± 2) °С.

Після закінчення визначеного часу волокнисті напівфабрикати фільтрували на воронці Бюхнера, переносили в бюкси, зважували на технічних вагах і визначали показник водопоглинання (Н,%) за формулою [30]:

$$H = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100\%, \quad (2.3)$$

де: m_0 - маса волокнистого напівфабрикату перед зануренням у воду, г; m_i - маса волокнистого напівфабрикату після певного часу занурення у воду, г.

Перед виготовленням лабораторних зразків паперу і картону макулатуру ретельно перемішували і відбирали середню пробу для визначення її вологості.

Вологість макулатури визначали ваговим методом – сушінням в сушильній шафі за температури $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ до постійної маси [134].

Макулатуру попередньо подрібнювали на шматочки розміром приблизно $0,015\text{ м} \times 0,015\text{ м}$ та зберігали в герметичних пакетах для збереження постійної вологості. Розпускання макулатури за концентрації 30 г/дм^3 здійснювали протягом 20 хв в гідророзбивачі ЛГ-3, який входить до складу лабораторного розмелювального комплексу ЛКР-1. Макулатуру розмелювали в лабораторному млині НДМ-3 лабораторного розмелювального комплексу ЛКР-1. Після розмелювання до визначеного ступеня млива до волокнистої суспензії за концентрації 30 г/дм^3 додавали розраховану кількість АПС від 1 до 10 кг/т від маси а.с.с. волокна. Після безперервного перемішування впродовж 5 хв за допомогою пропелерної мішалки з частотою 500 хв^{-1} дану волокнисту композицію розводили дистильованою водою до концентрації 15 г/дм^3 і додавали до неї розчин Ультрасайз 200 із розрахунку 2 кг на тонну паперу. Всі експерименти проводили зі свіжоприготовленими розчинами АПС. Концентрація робочих розчинів АПС складала 20 г/дм^3 . З кожної порції маси, підготовленої за вищевказаною методикою, виготовляли за стандартними методиками [135] серію лабораторних зразків, які направляли на кондиціонування [136] до досягнення рівноважної вологості впродовж 4 год.

Для визначення характеристик волокнистих напівфабрикатів, а також фізико-механічних показників зразків паперу і картону використовували відповідні методики, лабораторне обладнання та прилади для досліджень:

- визначення фізико-механічних показників паперу для гофрування [137];
- визначення фізико-механічних показників картону для плоских шарів гофрованого картону [138];
- визначення опору продавлюванню паперу і картону [139, 140];
- визначення міцності під час розтягування [141];
- визначення маси паперу і картону площею 1 м^2 , г [142];
- визначення руйнівного зусилля під час стиснення кільця [143];
- визначення опору торцевому стисненню гофрованого зразка паперу [144];

- визначення опору площинному стисненню після лабораторного гофрування [145];
- визначення масової частки золи [146];
- визначення міцності на злом під час багаторазових перегинів [147];
- масу лабораторних зразків паперу і картону площею 1 м², г визначали на вагах КВ-180;
- міцність під час розтягування зразка паперу визначали на приладі РМБ-300;
- опір площинному стисненню зразка паперу після лабораторного гофрування визначали на приладі УСГ-1-2;
- опір торцевому стисненню гофрованого зразка паперу визначали на приладі УСГ-1-2;
- руйнівне зусилля під час стиснення кільця визначали на приладі УСГ-1-2;
- опір продавлюванню паперу та картону визначали на приладі ПР-1;
- поверхнева вбирність води під час одностороннього змочування по Коббу визначали на приладі ОС;
- розпускання та розмелювання волокнистих напівфабрикатів проводили в лабораторному розмелювальному комплексі ЛКР-1;
- виготовлення лабораторних зразків паперу та картону проводили на листовідливному апараті ЛА-1.

2.2.3 Визначення ступеня освітлення підсіткової води

В циліндри, об'ємом 100 см³ поміщали проби води. Витрати АПС складала 0,5-5 мг/дм³, глинозему – 10-20 мг/дм³ по Al₂O₃. В контрольних зразках АПС не використовували. Суспензію відстоювали від 1 год до 3 год. Відбирали від освітленого шару проби для визначення каламутності води.

Ступінь освітлення визначали за формулою:

$$Z = \frac{K_{\text{вих.}} - K_{\text{зал.}}}{K_{\text{вих}}} \times 100 \%,$$

$K_{\text{вих}}$ – каламутність вихідної підсіткової води, мг/дм³ ;

$K_{\text{вих}}$ – каламутність залишкова, мг/дм³

Каламутність відфільтрованої та підсіткової води визначали згідно з методикою [121].

2.2.4 Визначення вмісту азетидинових груп у амфотерних полімерних смолах методами ¹H і ¹³C ЯМР – спектроскопії

Спектри ЯМР ¹H і ¹³C зразків товарних розчинів АПС записували за допомогою спектрометра AVANCE-400 фірми Bruker на частотах 400,13 МГц і 100,613 МГц, відповідно. Величини хімічних зсувів сигналів ЯМР ¹H і ¹³C визначали відносно сигналів тетраметилсілану. Інтервал між імпульсами становив 4 с при загальній кількості накопичень приблизно 4000. Фур'є-перетворення виконували з одночасним експоненціальним зважуванням спаду вільної індукції з константою, еквівалентною уширенню ліній 10 Гц. Інформація щодо особливостей будови молекул амфотерних полімерних смол одержана аналізом експериментальних параметрів з використанням в процесі реєстрації спектрів як еталонного сигналу гексаметилдисілоксану ($\delta = 0,05$ м.ч.). Спектри ЯМР ¹H записували за кімнатної температури з використанням одноімпульсної послідовності в режимі накопичення. Спектри ЯМР ¹³C записано за 295 К із застосуванням двох методик [148]. За першою методикою для ідентифікації вуглецевмісних функціональних груп амфотерних полімерних смол, у яких атоми вуглецю зв'язані з атомами азоту, кисню та різним числом атомів водню, для виявлення тонких взаємодій атомів вуглецю з більш віддаленими атомами водню спектри ЯМР ¹³C знімали без спінової розв'язки між атомами ¹³C та ¹H. За другою методикою для визначення структурно та функціонально нееквівалентних атомів вуглецю спектри ЯМР ¹³C знімали з використанням спін-спінової розв'язки від протонів [148].

2.2.5 Визначення реакційної здатності азетидинових груп щодо гідроксильних груп целюлози

Для вивчення процесів взаємодії амфотерних полімерних смол з целюлозними волокнами на молекулярному рівні в роботі проведено їх імітаційне моделювання. При реалізації такого підходу використано наступні близькі за функціональною належністю до целюлози речовини - глюкозу, цукрозу, крохмаль та етиленгліколь та знято спектри ЯМР ^{13}C . Імітаційне моделювання процесу взаємодії амфотерних полімерних смол із целюлозою досліджено на прикладі дослідження взаємодії системи речовина (що імітує целюлозу) - АПС Ультрарез 200.

Моделльні системи готували змішуванням у колбі вказаних вище реагентів у стехіометричному співвідношенні 1:1 за кімнатної температури (у випадку з етиленгліколем – 1:2) і безперервному перемішуванні розчину за допомогою магнітної мішалки впродовж 2 хв. Потім одержані розчини бінарних систем досліджувалися відповідно до методики проведення досліджень амфотерних полімерних смол методами ^{13}C ЯМР – спектроскопії, наведеної у п. 2.2.4. Для імітації процесу сушіння паперу на сушильних циліндрах папероробної машини в роботі для поступового зменшення вмісту води модельні системи глюкоза – Ультрарез 200, цукроза – Ультрарез 200 і крохмаль – Ультрарез 200 нагрівали до температури 105 ± 5 °С протягом 15 хв в реакторі. Далі, відібрану з реактору пробу доводили до кімнатної температури і реєстрували спектри. У результаті нагрівання модельної системи у вакуумі впродовж 1 години відбувалось випаровування води з її наступною конденсацією в ловушці із зрідженим азотом.

2.2.6 Визначення особливостей перебігу взаємодії амфотерних полімерних смол із целюлозою методом ІЧ – спектроскопії

Методом ІЧ-спектроскопії на спектрофотометрі Tensor-37 з Фур'є-перетворенням фірми «Bruker» (Німеччина) вивчено структурні особливості

зразків лабораторних відливків паперу для гофрування без АПС та з введенням у волокнисту суспензію АПС. Підготовка проб для аналізу полягала у ретельному перемішуванні в агатовій ступці подрібнених зразків лабораторних відливків паперу для гофрування із спектрально чистим КВг у ваговому співвідношенні 1:100 з подальшим виготовленням таблеток суміші пресуванням в прес - формі. Таблетку розміщували у спеціальному утримувачі. Особливості поглинання в інтервалі частот коливань $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 2 см^{-1} реєстрували у порівнянні з таблеткою чистого КВг. Ступінь диспергування суміші досягала розміру частинок 2-7 мкм, що співрозмірно з довжиною хвилі ІЧ-випромінювання. Обробка спектрів (нормування спектральних кривих, вимірювання інтенсивності і положення смуг поглинання для досліджуваних зразків) проводили із застосуванням універсального програмного забезпечення для реєстрації, обробки та аналізу спектрів ІЧ [149].

2.2.7 Оцінка зразків паперу методом електронної мікроскопії

Мікрофотографії зразків паперу отримували з використанням мікроскопа електронного растрового з системою енергодисперсійного мікроаналізу РЕМ-1061 в режимі високого вакууму 4 нм. Значення напруги на катоді складало 30 кВ. На поверхню зразків паперу, отриманих згідно з методикою 2.2.2, розмірами $2 \text{ см} \times 3 \text{ см}$ перед дослідженням наносили тонку електропровідну вуглецеву клейову стрічку згідно з методикою [150].

2.3 Математичні методи обробки експериментальних даних

Значення основних фізико-механічних показників зразків паперу для гофрування та картону для плоских шарів гофрованого картону розраховували як середнє арифметичне (X_i) з 10-ти паралельних визначень.

Отримані результати експерименту оброблялися методом варіаційної статистики [151]. Дослідження виконані за довірчої ймовірності результатів $P =$

0,95. Усі експериментальні дані аналізувалися на однорідність дисперсій. При цьому значення, які виходили за рамки допустимих, виключалися [152,152].

Математичну обробку результатів експериментів проводили по такій схемі [153]:

– знаходили середнє арифметичне функції відгуку

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i \quad (2.4)$$

– знаходили одиничне відхилення

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X} \quad (2.5)$$

– перевіряли відповідність отриманих відхилень умові $\sum \Delta X_i = 0$

– вираховували квадрати відхилень $(\Delta X_i)^2$

– розраховували середню квадратичну помилку

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}} \quad (2.6)$$

– знаходили середньоквадратичну помилку середнього

$$S_n = \frac{S_n}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}} \quad (2.7)$$

– знаходили з таблиць коефіцієнт Стюдента $t_{\alpha,n}$ для заданих n та α ;

– знаходили похибку результатів вимірювання

$$\Delta X = E_\alpha = t_{\alpha,n} S_X \quad (2.8)$$

– знаходили відносну похибку

$$E_X = \frac{\Delta X}{X} \cdot 100\% \quad (2.9)$$

Розраховані значення середньоквадратичного відхилення та похибок результатів вимірювання фізико-механічних показників паперу для гофрування зведено в таблицю А.1 (Додаток А).

Результати, отримані методом варіаційної статистики при обробці отриманих даних, наведено в додатку Б.

В додатку Б наведено математичні залежності для побудованих на основі отриманих результатів графіків.

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОЛОКОН ВОЛОКНИСТИХ НАПІВФАБРИКАТІВ ТА АМФОТЕРНИХ ПОЛІМЕРНИХ СМОЛ

Целюлозно-паперова промисловість належить до однієї із галузей, що споживає велику кількість деревини та природної води [31]. Значна кількість волокнистих матеріалів виводиться з технологічних процесів зі стічними водами і, після проходження послідовних стадій обробки на локальних очисних спорудах підприємства, найчастіше вивозиться в спеціально відведені місця і звалища. При цьому зі збільшенням втрат волокнистої сировини зростає споживання деревини та природної води. Споживання деревини істотно знижується при повторному використанні макулатури у виробництві паперу та картону. Однак при цьому значно зростають втрати волокнистої маси, що міститься в підсітковій воді, а також збільшується витрата свіжої природної води. Це обумовлено низькою якістю макулатури, в порівнянні з первинною сировиною - целюлозою. За своїм складом основна частина макулатури досить різноманітна і може включати повторно використовувані волокна різних волокнистих матеріалів, отриманих різними способами варіння, фізико-хімічні властивості яких істотно відрізняються від целюлозного волокна. Особливо гостро ця проблема стоїть в Україні, де практично відсутні значні запаси деревини та виробництво товарної целюлози.

3.1 Дослідження основних властивостей макулатури

Якість макулатури як сировини для картонно-паперового виробництва визначається природою волокна, числом циклів його переробки, однорідністю макулатури за композиційним складом, забрудненістю і засміченістю різними включеннями. Під приготуванням паперової маси розуміють сукупність технологічних процесів, що забезпечують її придатність для виготовлення паперу і картону та подачі на папероробну машину для формування відповідного виду

продукції. Серед цих процесів дуже важливими є розмелювання, проклеювання, наповнення, фарбування та ін.

Однією з особливостей переробки макулатури є проблемне розпускання і подальше розмелювання волокнистої суспензії, що представляє собою суміш різних видів паперу і картону, і відрізняються не тільки паперотворними властивостями, але і ступенем проклеювання. В результаті цього виникають труднощі, пов'язані з вибором оптимального режиму розпускання сировини і розмелюванням одержуваної волокнистої суспензії.

Макулатура різних марок істотно відрізняється за своїм складом. Макулатура містить значну кількість дрібного волокна і домішок, таких як: наповнювачі, проклеювальні речовини, спеціальні добавки і т.д. Всі ці фактори призводять до погіршення процесів формування паперового полотна, зниження утримання волокна, поступового забруднення обігових вод, збільшення катіонної потреби системи, забрудненості одягу папероробної машини і зниження її продуктивності. При значному її утриманні в композиції паперу та картону погіршуються як виробничі показники, так і якість продукції. В першу чергу це стосується утримання маси на сітці і фізико-механічних показників продукції. Тому для успішного вирішення питань ресурсоефективності та збереження довкілля, утримання на сітці волокнистої суспензії необхідно визначити базові властивості волокон різних марок макулатури, що використовуються у виробництві паперу і картону, та вплив їх на фізико-механічні показники паперу для гофрування і картону для плоских шарів гофрованого картону.

Для визначення базових властивостей волокнистих напівфабрикатів, їх розпускали в лабораторному гідророзбивачі та розмелювали в лабораторному дисковому млині у відповідності з методиками, наведеними у розділі 2, а також визначали наступні параметри: ступінь млива волокнистої маси; середню довжину волокна; ступінь розпускання волокнистої маси і масову частку золи волокнистих напівфабрикатів. Результати визначень вказаних параметрів, а також показники якості лабораторних зразків паперу із макулатури різних марок наведено в таблицях 3.1 – 3.4.

Таблиця 3.1 – Характеристика макулатурної маси різних марок макулатури після розпускання в гідророзбивачі

№ п/п	Макулатура марки	Масова частка золи, %	Ступінь млива, °ШР	Середня довжина волокна, мм	Ступінь розпускання волокнистої маси, %, що визначена за діаметру отворів сита, мм		
					1	2	3
1	МС-5Б-2	4,5	35	1,7	79,6	85,1	88,5
2	МС-6Б-3	9,7	39	1,3	82,4	89,5	92,2
3	МС-7Б-2	10,4	42	1,2	91,9	95,0	97,9
4	МС-8В-3	14,5	50	1,2	97,1	98,1	99,0

Як видно із результатів досліджень, наведених в таблиці 3.1, ступінь розпускання волокнистої маси змінюється в межах 80-99 %, залежно від діаметра отворів сита, що становить 1– 3 мм.

Разом з тим, високі значення ступеня розпускання волокнистої маси серед досліджених марок макулатури, не свідчать про її високу однорідність. Більше того волокниста маса після розпускання у гідророзбивачі марки макулатури МС-5Б-2, мала значну кількість нерозроблених пучків волокон, а макулатури марки МС-8В-3 - незначну кількість включень дрібних шматочків у вигляді задрукованого, зафарбованого паперу, а також включень незадрукованого та незабарвленого паперу. Після розпускання у гідророзбивачі макулатури марки МС-6Б-3 у волокнистій масі виявлено значну кількість включень у вигляді шматочків забарвленого і незабарвленого паперу, а після розпускання макулатури марки МС-7Б-2 – незначну кількість включень у вигляді шматочків задрукованого паперу.

В таблиці 3.2 наведено показники якості лабораторних зразків паперу із макулатури різних марок після розпускання її у гідророзбивачі.

Таблиця 3.2 – Показники якості лабораторних зразків паперу із макулатури різних марок після розпускання її у гідророзбивачі

№ п/п	Макулатура марки	Опір продавлюванню, кПа	Міцність на злом під час багаторазових перегинів, ч.п.п.*	Міцність під час розтягування, кН/м
1	МС-5Б-2	129	27	2,2
2	МС-6Б-3	116	15	2,0
3	МС-7Б-2	113	13	1,9
4	МС-8В-3	90	10	1,8

Примітка 1- *ч.п.п. – число подвійних перегинів

Враховуючи факт наявності недоліків, які виявляються в макулатурній масі після процесів розпускання в гідророзбивачах та з метою досягнення більшої однорідності маси, волокна макулатури усіх досліджених марок у подальшому піддавалася процесу розмелювання у дисковому млині.

Як було експериментально встановлено, що тільки в процесі розмелювання макулатурної маси досягається рівномірність та однорідність волокнистої маси, яка характеризується ступенем розпускання на рівні 100%.

Експериментально підтвердилися теоретичні відомості, що процес розмелювання є фізико-хімічним процесом, призначення якого - підготовка волокнистої маси перед відливанням паперового полотна. Отже, основна мета розмелювання полягає в підвищенні паперотворних властивостей волокон, тобто здатності волокон утворювати міцну, однорідну і гладку структуру паперового полотна.

Характеристика волокнистої суспензії після розмелювання для кожної марки макулатури, наведено у таблиці 3.3, за методиками, наведеними у розділі 2, отримано лабораторні відливи масою 75 ± 1 г/м² і визначено показники якості лабораторних зразків паперу із макулатури різних марок, значення, яких наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.3 – Характеристика макулатурної маси різних марок після розмелювання у дисковому млині

№ п/п	Макулатура марки	Ступінь млива, °ШР	Середня довжина волокна, мм	Ступінь розпускання волокнистої маси, %, що визначена за діаметру отворів сита, мм		
				1	2	3
1	МС-5Б-2	45	1,4	99,3	100	100
2	МС-6Б-3	47	1,2	99,9	100	100
3	МС-7Б-2	46	1,2	99,9	100	100
4	МС-8В-3	55	1,0	99,8	100	100

Із даних таблиці 3.3 видно, що ступінь розпускання волокнистої маси з усіх досліджених марок макулатури за різних діаметрів отворів сита досягає 100 % і візуально підтверджує її однорідність.

Таблиця 3.4 – Показники якості лабораторних зразків паперу із макулатури різних марок після розмелювання у дисковому млині

№ п/п	Макулатура марки	Опір продавлюванню, кПа	Міцність на злом під час багаторазових перегинів, ч.п.п.	Розривна довжина, м
1	МС-5Б-2	230	270	5700
2	МС-6Б-3	170	140	4300
3	МС-7Б-2	158	130	3800
4	МС-8В-3	120	70	2800

Порівняльний аналіз даних, наведених у таблицях 3.2 і 3.4, показує, що максимальні значення показників якості лабораторних зразків паперу із

макулатури досягаються після розмелювання макулатурної маси у дисковому млині у порівнянні з розпусканням макулатури у гідророзбивачі.

При цьому, показники якості лабораторних зразків паперу, виготовлених із волокнистої суспензії макулатури марки МС-5Б-2 мають показники вищі, ніж для лабораторних зразків паперу із волокнистої суспензії макулатури марок МС-6Б-3, МС-7Б-2 і МС-8В-3 (за розривною довжиною на 25-50 %, за опором продавлювання - на 26-47%).

Відмінність показників якості лабораторних зразків паперу із макулатури даних марок залежить від властивостей і композиційного складу волокнистої суспензії та пояснюється наступним. Макулатура марки МС-6Б-3 складається з відходів картону тарного та коробкового з кольоровим друком, а макулатура марки МС-7Б-2 – використані книжки з однофарбовим друком без палітурок на друкарському папері № 2. Лабораторні зразки паперу, виготовлені із волокнистої суспензії макулатури марки МС-8В-3 (газети, які були у використанні) у порівнянні зі зразками, що виготовлені із волокнистої суспензії макулатури марок групи Б характеризуються нижчими фізико-механічними показниками міцності, що вказує на те, що волокна макулатури марки МС-8В-3 має гірші паперотворні властивості. І це, в свою чергу, закономірно через більший вміст дрібних волокон і мінеральних речовин (золи) у макулатурі цієї марки.

Однією з головних проблем використання макулатури як сировини для виробництва різних видів паперу і картону є максимальне можливе відновлення паперотворних властивостей вторинних волокон. Лабораторні зразки паперу, що виготовлені із макулатурної маси мають значно нижчі, ніж за використання первинних волокон. Так, згідно з нормативним документом [154] розривна довжина целюлози хвойної невібіленої марки НС-2 складає 8700 м, а показник розривної довжини лабораторних зразків паперу, виготовлених із макулатури досліджених марок, знаходиться в межах від 2800 м до 5700 м. Показник опору продавлюванню для целюлози хвойної невібіленої марки НС-2 складає 470 кПа, а для лабораторних зразків паперу, навіть виготовлених із макулатури групи Б, наприклад, марки МС-5Б-2 – тільки 230 кПа.

Як показав аналіз літературних джерел, зміни, що відбуваються з

первинним волокном в технологічних процесах виробництва паперу або картону, є незворотними. І як відзначалося у розділ 1, навіть за сучасного рівня розвитку технологічних процесів переробки макулатури повністю відновити властивості вторинних волокон до фізико-механічних показників, які забезпечуються за використання первинного волокна, неможливо, і тому для підвищення фізико-механічних показників паперу і картону необхідно додатково використовувати хімічні допоміжні речовини.

3.2 Визначення показника водопоглинання волокнистих напівфабрикатів

Однією із задач, вирішення якої в рамках дисертаційної роботи дозволить підвищити ефективність використання вторинних волокнистих напівфабрикатів у виробництва паперу і картону, є дослідження процесу водопоглинання вторинними волокнами.

Як визначено в ході проведення літературного огляду, під час багаторазового використання вторинної волокнистої сировини відбуваються незворотні зміни у структурі клітинних стінок волокон під дією процесів розмелювання волокнистих напівфабрикатів, проклеювання волокнистої суспензії, а також сушіння паперового полотна [34, 39, 41].

Вплив цих технологічних чинників призводить до ороговіння волокон, різкого підвищення їх крихкості та укорочення і істотної втрати волокном здатності до гідратації і, як наслідок, до ослаблення міжволоконних і внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. А це, в кінцевому варіанті, погіршує паперотворні властивості вторинних волокон [36-38].

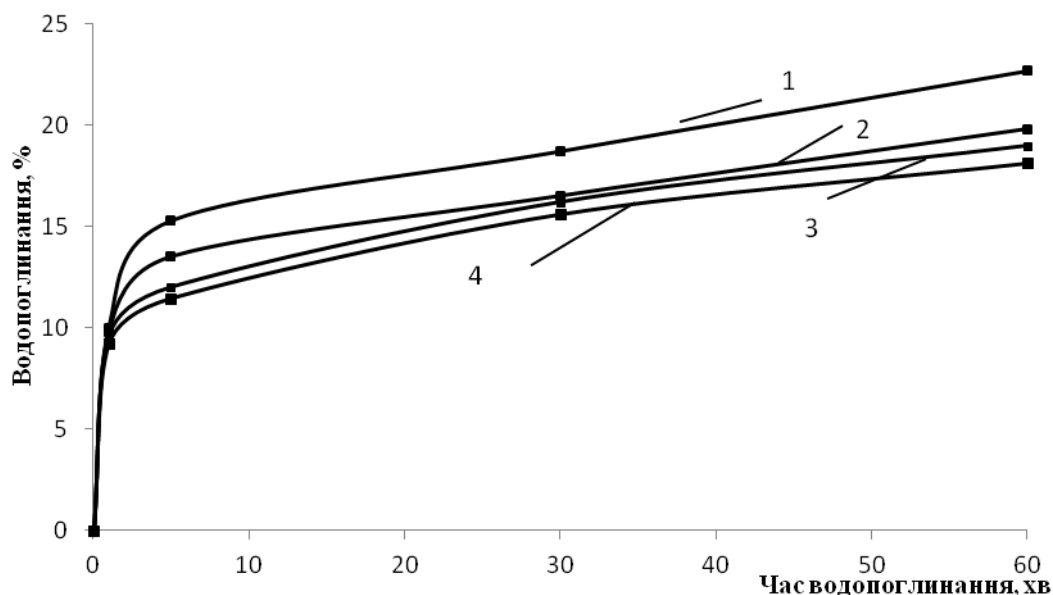
Показник водопоглинання волокнистих напівфабрикатів – це один із показників, який безпосередньо пов'язаний з вищезазначеними змінами властивостей волокон.

Тому в дисертаційній роботі, згідно з методикою, наведеною у п.2.2.2, досліджено процес водопоглинання макулатури наступних марок: МС-5Б-2, МС-8В-3, МС-6Б-3, МС-7Б-2 [155]. Отримані за формулою (2.3) величини показника

водопоглинання різних волокнистих напівфабрикатів від тривалості процесу наведено на рисунках 3.1 - 3.3. Як видно з наведених даних, досліджені в ході виконання роботи волокнисті напівфабрикати за зростаючою здатністю до водопоглинання розташовуються в такій послідовності:

макулатура марки МС-8В-3 — макулатура марки МС-7Б-2 — макулатура марки МС-6Б-3 — макулатура марки МС-5Б-2 (3.1)

Отримана залежність пояснюється різною гідрофільністю волокон досліджених волокнистих напівфабрикатів, яка, в свою чергу, залежить від морфологічної структури, хімічного складу волокон і способу їх отримання з рослинної сировини. Так, макулатура досліджених марок складається з волокон, які пройшли стадії розмелювання, проклеювання і сушіння, що призводить до незворотних змін у структурі волокон макулатури.



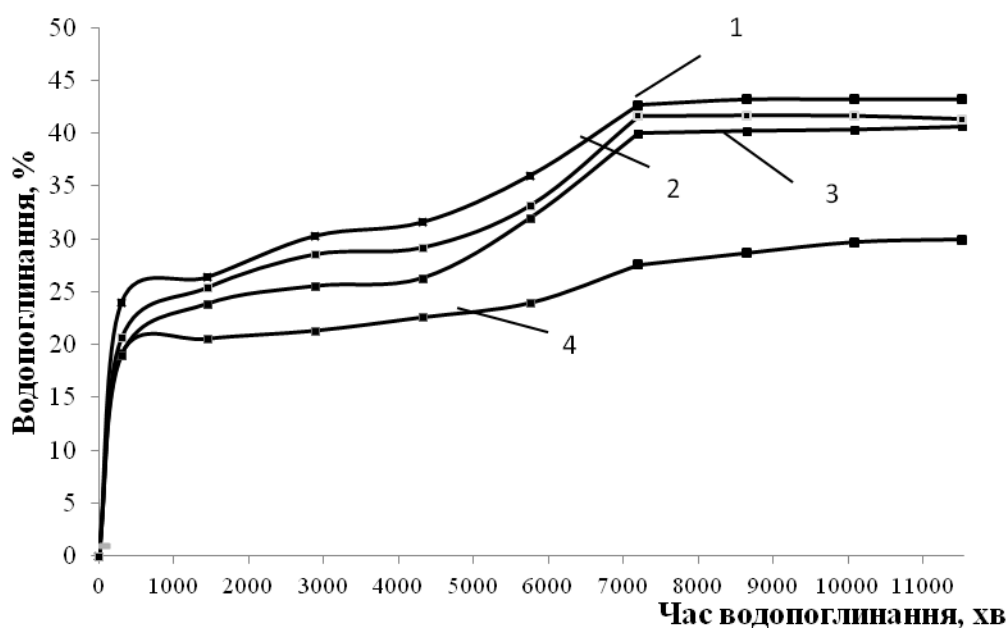
1 - МС-5Б-2; 2 - МС-6Б-3; 3 - МС-7Б-2; 4 - МС-8В-3

Рисунок 3.1 – Кінетика процесу водопоглинання втоинних волокнистих напівфабрикатів на першій стадії водопоглинання

І якщо процес розмелювання сприяє укороченню і фібрилюванню волокон, то процес сушіння призводить до ороговіння волокон, а проклейка маси - до зменшення гідрофільності волокон, яка ускладнює проникнення води в структуру волокна і уповільнюють процес водопоглинання. А оскільки основною сировиною для макулатури марки МС-8В-3 є деревна маса та напівцелюлоза, то

зниження показника водопоглинання пояснюється наявністю у їх волокнах значної кількості лігніну, який, відповідно, перешкоджає проникненню вологи (набуханню геміцелюлоз), а також нашаруванням на поверхні волокон тонких фібрил [45].

З графічних залежностей, наведених на рисунку 3.1, також видно, що на першій стадії швидкого водопоглинання відбувається інтенсивне водопоглинання для всіх досліджених волокон протягом відносно короткого часу (до 60 хвилин). При цьому найбільший приріст показника водопоглинання відбувається впродовж перших хвилин занурення усіх волокон у воду. Так, за перші 5 хвилин занурення волокон у воду збільшення показника водопоглинання відбувається від 11 % (для макулатури марки МС-8В-3) до 16 % (для макулатури марки МС-5Б-2). Отримані залежності показника водопоглинання від тривалості процесу для всіх досліджених волокнистих напівфабрикатів описуються рівняннями з коефіцієнтами кореляції (R^2), близькими до 1 (таблиця Б.1).



1 - МС-5Б-2; 2 - МС-6Б-3; 3 - МС-7Б-2; 4 - МС-8В-3

Рисунок 3.2 – Кінетика процесу водопоглинання для вторинних волокнистих напівфабрикатів на другій та третій стадіях водопоглинання

Як видно із даних таблиці Б.1 коефіцієнти одержаних логарифмічних рівнянь для першої стадії швидкого водопоглинання (рисунку 3.1) зростають для

досліджених волокнистих напівфабрикатів відповідно до отриманої раніше залежності (3.1) і підтверджують той факт, що для макулатури марки МС-5Б-2, водопоглинання вище, ніж у інших досліджених марок макулатури.

На другій стадії повільного водопоглинання (рисунок 3.2) в процесі подальшого перебування волокон у водному середовищі відбувається незначне збільшення показника водопоглинання волокон макулатури марок МС-8В-3 (на 7%) і МС-5Б-2 (на 8%). На цій стадії в інтервалі від 60 до 7200 хвилин спостерігається прямолінійна залежність збільшення показника водопоглинання. Отримані залежності описуються рівняннями з коефіцієнтами кореляції, близькими до 1 (таблиця Б.1).

На третій стадії процесу водопоглинання волокнистих напівфабрикатів (рисунок 3.2) відбувається насичення волокон водою і досягається межа поглинання води волокнистим напівфабрикатом, тобто відбувається повна гідратація волокон, про що свідчить практично горизонтальна ділянка ліній залежностей показника водопоглинання для усіх досліджуваних волокнистих напівфабрикатів від 7200 хвилин до 11700 хвилин.

На підставі отриманих даних для кожної стадії процесу водопоглинання зроблено розрахунки швидкості водопоглинання волокон (v_H) волокнистих напівфабрикатів (таблиця 3.5), а саме: як відношення приросту показника водопоглинання волокон від тривалості перебування їх у водному середовищі:

$$v_H = \frac{H_{\text{кінц}} - H_{\text{поч.}}}{\tau_{\text{кінц.}} - \tau_{\text{поч.}}} \quad (3.2)$$

де: $H_{\text{кінц}}$ - кінцеве значення показника водопоглинання ВНФ, %;

$H_{\text{поч.}}$ - початкове значення показника водопоглинання ВНФ на кожній стадії, %;

$\tau_{\text{кінц.}}$ - кінцевий час перебування ВНФ у водному середовищі, хв

$\tau_{\text{поч.}}$ - початковий час перебування ВНФ у водному середовищі, хв

Розраховані за рівнянням (3.2) значення швидкості водопоглинання (% / хв) волокнистих напівфабрикатів для різних стадій процесу водопоглинання наведено

у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Значення швидкості водопоглинання (% /хв) волокнистих напівфабрикатів для різних стадій процесу водопоглинання

№ з/п	Волокнистий напівфабрикат	Стадії процесу водопоглинання:		
		швидке водопоглинання	повільне водопоглинання	стадія насичення
1	МС-5Б-2	$3,35 \times 10^{-1}$	$1,15 \times 10^{-3}$	$6,55 \times 10^{-4}$
2	МС-6Б-3	$3,21 \times 10^{-1}$	$1,13 \times 10^{-3}$	$6,25 \times 10^{-4}$
3	МС-7Б-2	$3,15 \times 10^{-1}$	$1,10 \times 10^{-3}$	$6,10 \times 10^{-4}$
4	МС-8В-3	$3,10 \times 10^{-1}$	$1,05 \times 10^{-3}$	$5,95 \times 10^{-4}$

Аналіз даних, наведених в таблиці 3.5, показує, що швидкість водопоглинання для всіх досліджуваних вторинних волокнистих напівфабрикатів (у порівнянні зі стадією швидкого водопоглинання) зменшується, а саме: на стадії повільного водопоглинання - в 100-300 разів; на стадії насичення - в 500-700 разів. Разом з тим, швидкість процесу водопоглинання для макулатури марки МС-5Б-2 перевищує швидкість водопоглинання інших досліджуваних вторинних волокнистих напівфабрикатів, що підтверджує розташування досліджуваних волокнистих напівфабрикатів в ряд за зростаючою здатністю (3.1).

3.3 Визначення відносного вмісту азетидинових груп у складі макромолекул амфотерних полімерних смол методами ^1H та ^{13}C ЯМР – спектроскопії

В даний час у більшості невеликих і середніх підприємств, які випускають таропакувальні види паперу, відсутні кошти для комплексної заміни або модернізації устаткування для підготовки макулатурної маси і виготовлення з неї продукції. Тому АПС відіграють вирішальну роль у підвищенні якості картонно-паперової продукції із макулатури [156].

протонного обміну між функціональними групами АПС з лабільними атомами водню (- OH, - NH) і розчинником (H₂O).

Аналіз параметрів одержаних спектрів ЯМР ¹H досліджуваних АПС (таблиця 3.6) і близьких за функціональної належністю органічних речовин [160], свідчать про те, що сигнали в області $\delta = 8.23 \div 8.31$ м.ч. належать протонам аміногрупи *d*, сигнал в області $\delta = 4.70 \div 4.83$ м.ч. - метиновим протонам *h* азетидинової групи N-(3-хлор-2-гідроксипропіл) поліамінамід, а сигнал в області значень $\delta = 4.10 \div 4.28$ м.ч. – протонам метиленових груп *g*, *g'* азетидинової групи АПС. Сигнали з $\delta = 3.57 \div 3.70$ м.ч. належать протонам метиленових груп (*f*), $\delta = 3.18 \div 3.40$ м.ч. належать протонам метиленових груп (*f'*) сигнали з $\delta = 3.42 \div 3.56$ м.ч. належать протонам метиленових груп *e*, *e'*, сигнали з $\delta = 2.25 \div 2.30$ м.ч. - протонам метиленових груп *b*, а сигнали з $\delta = 1.54 \div 1.58$ м.ч. - протонам метиленових груп *c*. Як видно із спектрів ЯМР ¹H наведених рисунках В.1-В.5, сигнал метинового протона *h* N-(3-хлор-2-гідроксипропіл) поліамінамід практично перекривається сигналом метиленових протонів *g* і *g'* азетидинової групи АПС, що ускладнює кількісну оцінку відносного вмісту азетидинових груп у досліджених АПС. Тому використання спектрів ЯМР ¹H доцільно використовувати лише для якісної оцінки азетидинових груп АПС, а для більш чіткого уявлення щодо перебігу взаємодій за участю АПС проведено дослідження будови макромолекули АПС з використанням ¹³C ЯМР-спектроскопії. Оскільки шкала хімічних зсувів атомів вуглецю різної функціональної належності, як відомо, більш протяжна у порівнянні із діапазоном значень хімічних зсувів для протонів ядер ¹H, тому метод ¹³C ЯМР-спектроскопії дозволяє зменшити перекривання сигналів окремих груп ЯМР, що особливо важливо для кількісного визначення вмісту функціональних груп в молекулах амфотерних полімерних смол [157].

Таблиця 3.6 – Значення хімічних зсувів (I) ЯМР ^1H (м.ч.) та відносної інтегральної інтенсивності (II) (%) сигналів атомів водню у складі АПС

Назва АПС		Атоми водню								
		d	h	g/(g')	f ^l	e	e'	f	b	c
Ультрарез 200	I	8,23	4,75	4,28	3,70	3,56	3,56	3,40	2,26	1,54
	II	6,2	30,0	4,8	8,5	11,6	3,4	3,4	16	16,3
Fennostrength PA 21	I	8,28	4,79	4,26	3,71	3,56	3,53	3,42	2,26	1,55
	II	6,0	33,0	4,7	6,4	10,0	7,0	3,0	13,4	14,4
Кумене 25X- Cel	I	8,31	4,79	4,27	3,70	3,56	3,40	3,18	2,25	1,53
	II	5,9	36,4	3,8	5,2	9,6	6,5	2,8	13,9	15,9
Ека WS 325	I	8,28	4,83	4,29	3,57	3,42	3,39	3,34	2,27	1,55
	II	5,6	46,2	2,6	8,6	5,6	4,1	3,7	11,2	12,0
LURESIN KS	I	8,30	4,83	4,10	3,61	3,52	3,44	3,36	2,30	1,58
	II	4,8	40,8	2,8	8,5	5,8	4,4	4,9	12,1	13,3

Спектри ЯМР ^{13}C досліджених АПС наведено на рисунках Г.1 - Г.5.

Аналіз спектрів ЯМР ^{13}C (рисунки Г.1 - Г.5) показує, що сигнали атомів вуглецю, які належать різним гомо- і гетероатомним ланцюгам АПС, характеризуються різними значеннями хімічних зсувів, а у випадку їх співпадання (однотипності) в рядах АПС - вирізняються за інтегральною інтенсивністю (таблиця 3.7).

Вказана відмінність спектрів (рисунки Г.1 - Г.5) досліджуваних амфотерних полімерних смол дала можливість скористатися значеннями інтегральних інтенсивностей сигналів атомів вуглецю для кількісної оцінки внесків різних фрагментів макромолекул амфотерних полімерних смол.

Як видно із даних, наведених у таблиці 3.8, спостерігаються відмінності співвідношень відносних інтегральних інтенсивностей, які характерні для окремих типів сигналів груп в ряду вибраних для дослідження АПС.

Це свідчить про те, що виробники АПС для синтезу використовували сировину, яка за реакційною здатністю належить до одного класу органічних сполук, але за походженням відрізняється фрагментним складом (довжиною вуглеводневого ланцюга, специфікою його модифікування).

Із одержаних даних (таблиця 3.7) можна зробити також висновок про те, що виявлені структурні досліджуваних АПС можуть вплинути через стеричний фактор на вірогідність перебігу процесів формування азетидинових циклів і на фізико-механічні показники паперу і картону, як це показано в розділі 4.

Тому, для отримання кількісної інформації про окремі групи досліджуваних АПС під час розрахунку відносного вмісту в них азетидинових груп від теоретично можливого, в роботі використано наступну методику. Суть запропонованої методики полягає в тому, що спектри ЯМР ^{13}C досліджених амфотерних полімерних смол розділялися на інтервали інтегрування за відповідністю ядрам атомів вуглецю у складі однотипних структурних фрагментів молекул АПС. Обчислення відносного вмісту азетидинових груп від теоретично можливого проводили за стандартною програмою SpecManager ACD Labs [148].

Таблиця 3.7 – Значення хімічних зсувів (I) ЯМР ^{13}C (м.ч.) та відносної інтегральної інтенсивності (II) (%) сигналів атомів вуглецю у складі досліджених АПС

Назва АПС		Атоми вуглецю										
		a'	a	b	c	e	e'	f	f'	g	h	i
Ультрарез 200	I	180,59	179,86	38,09	27,40	36,41	36,25	62,35	60,76	75,60	61,70	48,88
	II	3,8	11,7	18,1	18,9	10,2	9,8	6,7	6,9	17,5	9,6	7,0
Fennostrength PA 21	I	180,39	179,88	38,07	27,39	36,41	36,25	62,35	60,75	75,60	61,69	50,28
	II	1,9	9,6	19,2	18,1	8,0	7,7	6,9	6,9	17,3	11,5	6,9
Кумене 25X- Cel	I	180,56	179,89	38,07	27,39	36,42	36,25	62,35	60,75	75,60	61,69	49,35
	II	3,3	8,4	7,1	21,3	7,5	7,1	5,8	5,0	14,2	10,0	2,9
Eka WS 325	I	180,57	179,85	38,06	27,40	36,88	36,23	62,29	60,70	75,60	61,69	49,29
	II	3,0	33,0	11,8	19,8	1,4	0,9	6,1	6,6	3,3	5,6	4,7
LURESIN KS	I	180,82	176,94	-	26,38	-	-	64,17	62,79	75,60	-	-
	II	1,8	7,5	-	1,25	-	-	60,6	6,2	12,5	-	-

Для визначення відносного вмісту азетидинових груп від теоретично можливого використано відповідні значення спектроскопічних параметрів атомів вуглецю (інтегральних інтенсивностей ліній та їх співвідношення) як карбоксильних (a') і карбонільних (a) груп, так і атомів вуглецю азетидинових груп (g, g'). Для розрахунку відносного вмісту азетидинових груп від теоретично можливого інтегральні інтенсивності ліній атомів вуглецю азетидинових груп (g, g') приймалися за 1.

Інтегральні інтенсивності атомів карбоксильних (a') і карбонільних (a) груп та результати обчислень відносного вмісту азетидинових груп від теоретично можливого наведено в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 – Інтегральні інтенсивності ліній атомів вуглецю у спектрах ЯМР ^{13}C і відносний вміст азетидинових груп досліджуваних АПС

Амфотерні полімерні смоли	Інтегральні інтенсивності ліній атомів вуглецю ($a'+a$) у спектрах ЯМР ^{13}C	Відносний вміст азетидинових груп у порівнянні із карбоксильними і карбонільними групами $g/(a'+a)$, %
Кумене 25X - Cel	1.89	53
Fennostrength PA21	1.22	81
Ультрарез 200	1.31	76
Ека WS 325	2.50	40
Luresin KS	14.73	7

Як видно із даних таблиці 3.8, в залежності від умов проведення реакції полімеризації (температури, концентрація і стехіометрія реагентів) та структурно-функціональних особливостей вихідних реагентів, залучення фрагментів полімерних ланцюгів до формування азетидинових циклів відбувається з утворенням різної кількості азетидинових груп (таблиця 3.9), що свідчить про те, що можна очікувати реалізацію різних способів просторової організації паперу і картону в процесі взаємодії волокон целюлози за участі ланцюгів АПС з різним ступенем їх фрагментної реакційної здатності, тобто спроможності утворювати

як ковалентні (процес етерифікації), так і міжмолекулярні та міжфрагментні зв'язки за участю молекул води.

Таким чином, на основі проведених методом ЯМР ^{13}C спектроскопії досліджень показано, що сигнали атомів вуглецю, які належать різним гомо- і гетероатомним ланцюгам амфотерних полімерних смол, характеризується різними значеннями хімічних зсувів та інтегральними інтенсивностями в спектрах ЯМР ^{13}C , що дозволило розрахувати відносний вміст азетидинових груп у досліджених амфотерних полімерних смолах.

За результатами розрахунків встановлено, що за вмістом азетидинових груп амфотерні полімерні смоли розташовуються у такій послідовності: Luresin KS - Ека WS 325 - Кумене 25X-Cel - Ультрарез 200 - Fennostrength PA 21, що може бути використано для зменшення твердих відходів та підвищення паперотворних властивостей паперу і картону із вторинних волокон.

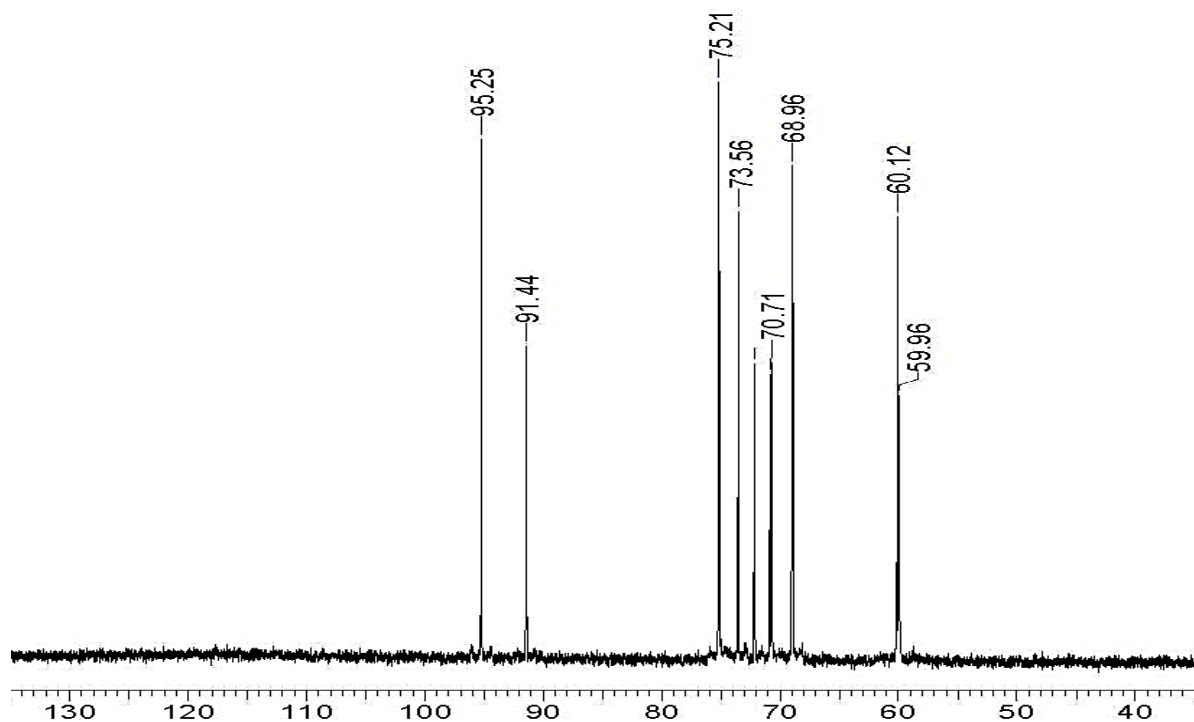
3.4 Оцінка ступеня трансформації азетидинових груп при взаємодії з метилольними органічними сполуками методом ^{13}C ЯМР – спектроскопії

Для виявлення і опису процесів, які визначають взаємодію амфотерних полімерних смол із целюлозою на молекулярному рівні в роботі використовували близькі за функціональною належністю до целюлози речовини. До таких речовин належать: глюкоза, цукроза, крохмаль та етиленгліколь, які не розчиняються у воді. Вказані речовини, як і целюлоза, мають гідроксильні групи тому можуть розглядатися як модельні речовини або як речовини, що імітують целюлозу в процесі імітаційного моделювання. Для збільшення концентрації АПС модельні речовини вводили до водного розчину АПС, що спрощує їх експериментальні дослідження і дозволяє імітувати взаємодію АПС з целюлозою.

Використання Ультрарез 200 у модельних системах пояснюється тим, що цей реагент серед інших амфотерних полімерних смол, як встановлено після проведення попередніх досліджень, краще інших сприяє підвищенню фізико-механічних показників паперу для гофрування із макулатури.

Методику, яку використовували для приготування розчинів модельних двокомпонентних систем, описано у п. 2.2.5, а отримані в результаті роботи спектри ЯМР ^{13}C , наведено на рисунках Д.1-Д.6.

Із аналізу одержаних спектрів ЯМР ^{13}C видно, що положення ліній, характеристичних для функціональних груп індивідуальних сполук (глюкоза і цукроза), у порівнянні з їх положенням в системах глюкоза - Ультрарез 200 і цукроза - Ультрарез 200, зазнають помітних змін (таблиця 3.9-3.11).



Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок 3.4 – Спектр ЯМР ^{13}C розчину глюкози

Як видно із даних таблиці 3.9, різниця між хімічними зсувами індивідуальних розчинів та їх сумішей знаходиться в інтервалі значень 3- 3,56 м.ч. для глюкози і 1,5-2,0 м.ч. для цукроза. Це свідчить про збереження їх функціональної належності і вказує, що хімічних взаємодій між компонентами системи не відбувається. Треба відзначити, що у зазначених модельних системах відбувається зменшення числа молекул води в оточенні функціональних груп розчинених речовин за рахунок утворення сітки нових водневих зв'язків і, як наслідок, зміни положення сигналів (таблиця 3.9).

В спектрах ЯМР ^{13}C глюкози у водному розчині (рисунок 3.4) значення атомів вуглецю хімічних зсувів функціональних груп активних в утворенні міжмолекулярних водневих для атомів вуглецю становить 95,25 м.ч.; 91,44 м.ч. і 75,21 м.ч., а в системі глюкоза - Ультрарез 200 - H_2O (рисунок 3.5) – значення хімічних зсувів атомів вуглецю у цих функціональних групах змінюється до 98,8 м.ч.; 94,48 м.ч. і 78,76 м.ч., відповідно.

Таблиця 3.9 – Значення хімічних зсувів м.ч. модельних систем, сигналів атомів вуглецю у складі АПС

Модельна система			
Глюкоза - H_2O	Ультрарез 200 - H_2O	глюкоза -Ультрарез 200 - H_2O	глюкоза -Ультрарез 200- H_2O після термообробки
-	27,40	27,33	27,06
-	36,21	36,15	35,90
-	36,38	36,32	36,06
-	38,08	38,01	37,54
-	-	-	38,01
-	48,84	48,73	48,46
-	-	-	49,22
-	-	-	56,84
-	-	-	57,07
59,96	59,26	-	59,31
60,12	60,76	60,62	60,71
68,96	61,75	61,63	61,68
70,71	62,35	62,21	62,28
70,87	66,41	63,52	64,01

Продовження таблиці 3.9

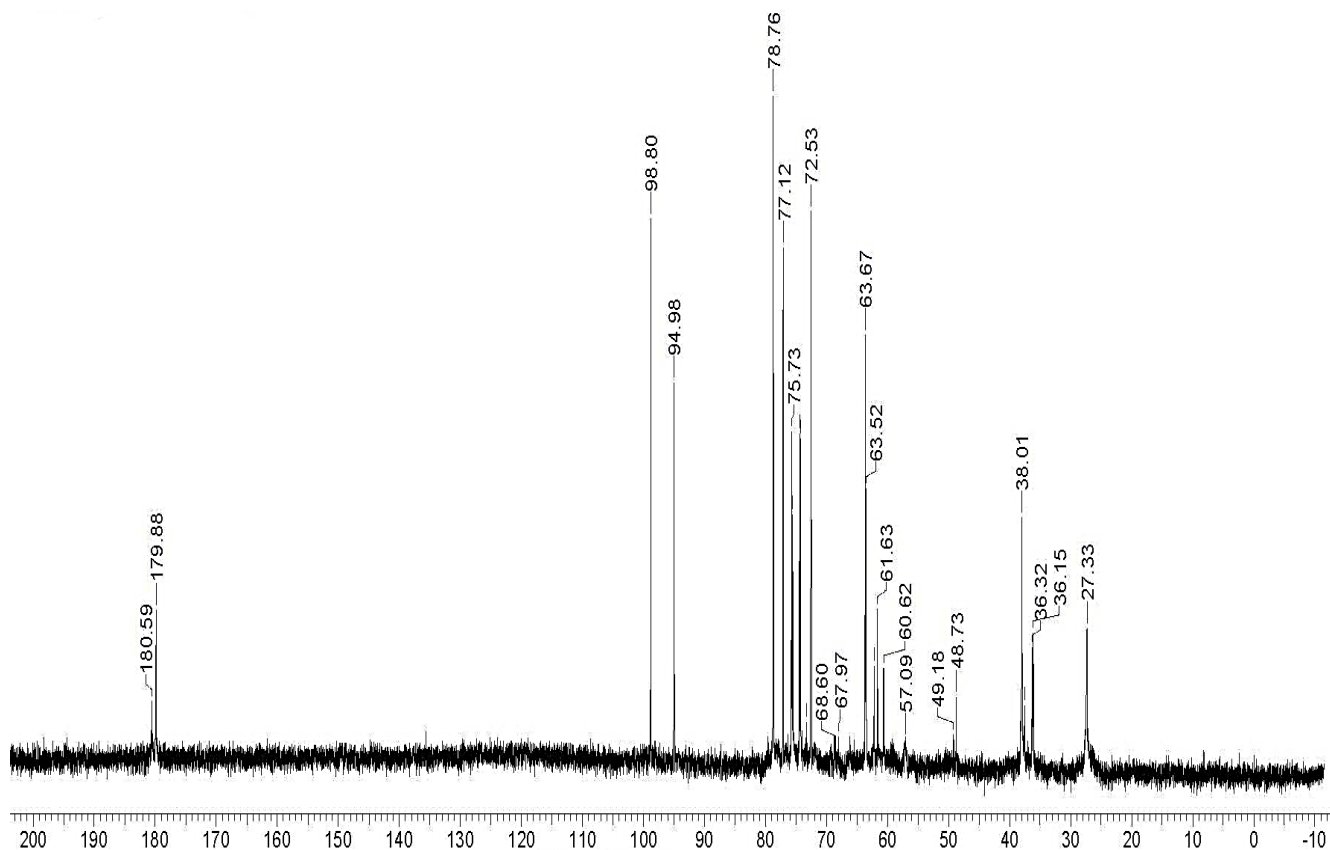
Модельна система			
Глюкоза - H ₂ O	Ультрарез 200 - H ₂ O	глюкоза -Ультрарез 200 - H ₂ O	глюкоза -Ультрарез 200- H ₂ O після термообробки
73,56	68,03	63,67	65,01
-	68,70	72,53	71,68
-	71,40	74,27	73,71
-	73,25	74,44	74,91
-	74,06	75,74	75,25
75,21	75,60	77,12	76,63
-	-	78,72	78,46
-	-	78,76	79,08
91,44	-	94,98	94,07
-	-	-	95,60
95,25	-	98,80	98,61
-	-	-	100,45
-	-	-	106,16
-	179,85	179,40	179,84
-	180,58	180,20	180,57

Такі ж зміни спостерігаються і в системі цукроза - Ультрарез 200 - H₂O (таблиця 3.9, рисунок Д.1). Для атомів вуглецю в індивідуальному розчині цукрози значення хімічних зсувів δ функціональних груп активних в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків для атомів вуглецю становлять 104,71 м.ч.; 93,20 м.ч. і 82,24 м.ч., а для системи цукроза - Ультрарез 200 - H₂O відповідно, 106,58 м.ч.; 95,07 м.ч. і 84,36 м.ч.

Відсутність нових ліній в спектрах ЯМР ¹³C розчинів модельних систем з АПС Ультрарез 200 (рисунки Д.1-Д.4) свідчить про незмінність атомно-молекулярного складу модельних систем. Величина змін значень хімічних зсувів

вказує на перерозподіл електронної густини у вуглеводневих ланцюгах, що, залежно від їх структурно-функціональних характеристик, позначається на часі ЯМР-релаксації відповідних атомів вуглецю.

Скорочення часу релаксації призводить до зростання ширини резонансних сигналів, і зменшення амплітуди сигналів за приблизного збереження інтегральної інтенсивності характерних ліній.



Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок 3.5 - Спектр ЯМР ^{13}C системи глюкоза –Ультразвук 200- H_2O

Таким чином, ознакою міжмолекулярних взаємодій за участю як функціональних груп АПС та молекул модельних речовин, так і води, є системи водневих зв'язків, що утворюються і супроводжуються зміною значень хімічних зсувів та амплітуд сигналів, як було наведено вище в системах глюкози та цукрози.

Таблиця 3.10 - Значення хімічних зсувів модельних систем, м.ч. сигналів атомів вуглецю у складі АПС

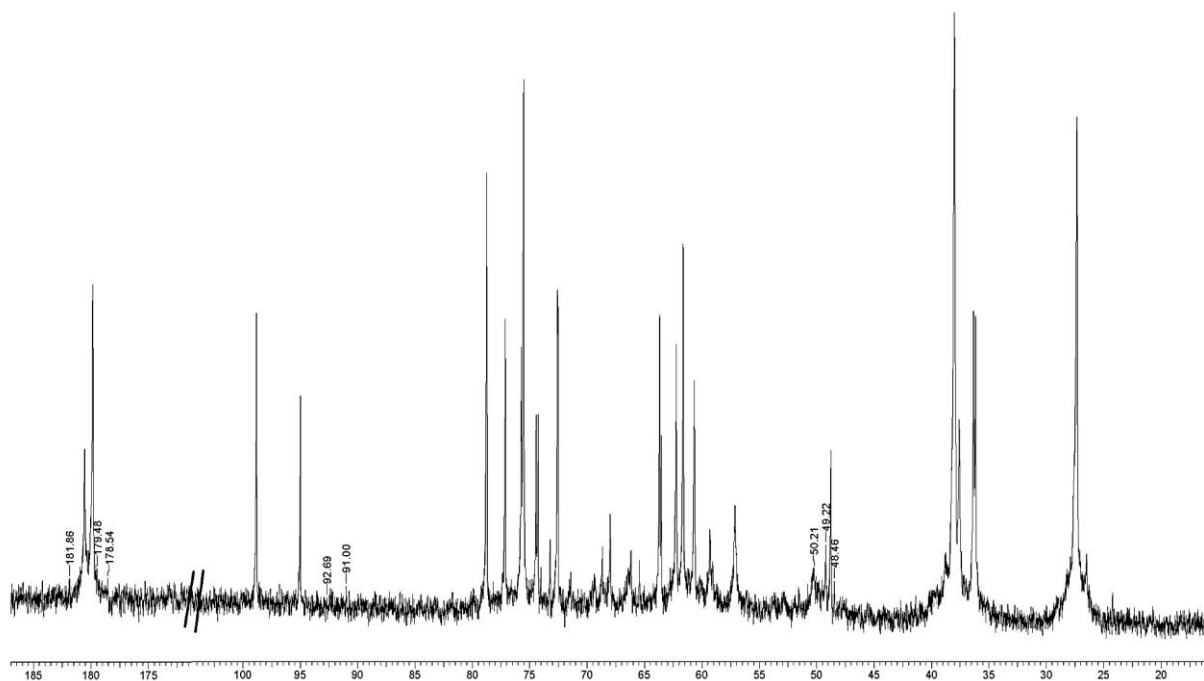
Модельна система			
цукроза- H ₂ O	Ультрарез 200 - H ₂ O	цукроза- Ультрарез 200- H ₂ O	цукроза-Ультрарез 200-H ₂ O після термообробки
-	27,40	27,52	27,06
-	36,21	36,33	35,90
-	36,38	36,41	36,06
-	38,08	38,18	37,74
-	48,84	49,05	48,54
-	-	-	50,10
-	-	-	56,84
-	-	-	58,90
-	-	-	60,36
61,34	59,26	61,82	61,37
62,51	60,76	63,27	62,82
63,56	61,75	64,42	65,01
70,37	62,35	72,72	71,68
73,44	66,41	74,12	73,71
73,79	68,03	75,32	74,92
75,17	68,70	75,68	75,25
77,56	71,40	77,06	76,63
82,24	73,25	79,47	78,46
93,20	74,06	84,36	83,94
104,71	75,60	95,07	94,07
-	-	106,58	95,60
-	-	-	94,66
-	-	-	96,81

Продовження таблиця 3.10

Модельна система			
цукроза- H ₂ O	Ультрарез 200 - H ₂ O	цукроза- Ультрарез 200- H ₂ O	цукроза-Ультрарез 200-H ₂ O після термообробки
-	-	-	100,45
-	-	-	106,16
-	-	-	179,46
-	179,85	179,88	179,97
-	180,58	179,81	180,20

Для сигналів атомів вуглецю зі значеннями хімічного зсуву 95,25 м.ч. розчину глюкози (за постійних концентраційних і температурних характеристик та параметрів приладу) амплітуда сигналу становила 0,91 у.о., для сигналів з $\delta = 91,44$ м.ч. та $\delta = 75,21$ м.ч. амплітуда складала 0,61 у.о. та 1,2 у.о., відповідно. В той час, у системі глюкоза-Ультрарез 200 для сигналів атомів вуглецю зі значенням хімічного зсуву $\delta = 98,8$ м.ч. та 94,48 м.ч. сигналів амплітуда становила 0,82 у.о. та 0,55 у.о., відповідно, а для атомів вуглецю з хімічним зсувом $\delta = 78,76$ м.ч. - 0,98 у.о. Як видно із спектрів ¹³C ЯМР модельних систем після температурного оброблення (рисунках Д.6 - Д.8), видалення води із таких систем призводить до зсуву хімічної рівноваги системи у бік утворення ковалентних зв'язків між функціональними групами компонентів даних системи. Так наприклад, зміни положення лінії атомів вуглецю в областях 180,57 м.ч. і 179,84 м.ч. для суміші глюкоза - Ультрарез 200 - H₂O) (рисунок Д.6), 182,20 м.ч. і 179,97 м.ч. для суміші цукроза - Ультрарез 200 - H₂O) (рисунок Д.7), 182,28 м.ч. і 177,50 м.ч. для суміші крохмаль - Ультрарез 200 - H₂O) (рисунок Д.8) вказує на утворення стеричних зв'язків між окремими ланцюгами молекул, що входять до складу модельних систем. Поява нових ліній на спектрах ЯМР ¹³C для суміші глюкоза - Ультрарез 200 - H₂O в областях 49,22 м.ч., 56,84 м.ч., 57,07 м.ч., 95,60 м.ч., 98,61 м.ч., 100,45 м.ч., 106,16 м.ч. (рисунок 3.5), для суміші цукроза - Ультрарез 200 - H₂O в

областях 50,10 м.ч., 56,84 м.ч., 58,90 м.ч., 60,37 м.ч., 94,66 м.ч., 96,81 м.ч., 100,45 м.ч., і для суміші крохмаль - Ультрарез 200 в областях 101,78 м.ч., 49,48 м.ч., 48,03 м.ч., 47,08 м.ч. свідчить про взаємодію та утворення нових ковалентних зв'язків естерного типу між функціональними групами Ультрарез 200 і гідроксильними групами целюлозних волокон.



Хімічний зсув, м.ч.

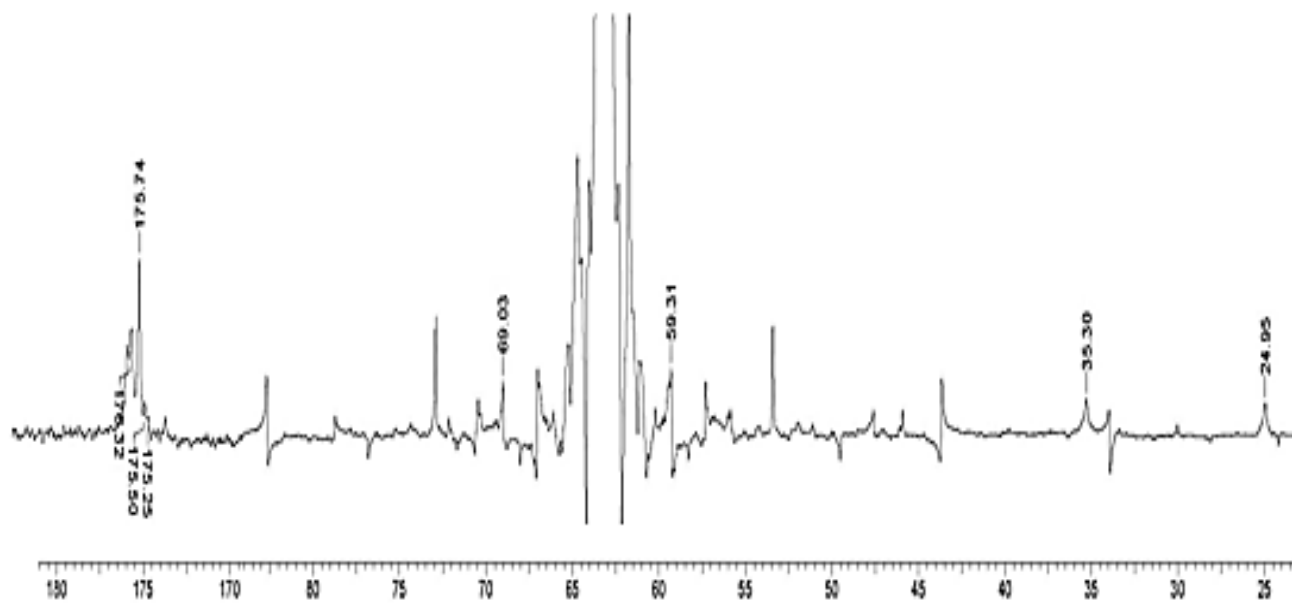
Рисунок 3.6 – Спектр ЯМР ^{13}C системи глюкоза –Ультрарез 200 (після термообробки)

З метою визначення оптимальних умов процесу сушіння паперу із макулатури з використанням АПС в роботі здійснено імітаційне моделювання модельного розчину амфотерна смола-етиленгліколь (рисунок 3.7).

На рисунку 3.7 наведено спектр ЯМР ^{13}C модельної системи ліофільно-висушена амфотерна смола – етиленгліколь.

Вибір етиленгліколю пов'язано з тим, що цей спирт має температуру кипіння $197\text{ }^{\circ}\text{C}$ і дві гідроксильні групи, які можуть імітувати гідроксильні групи целюлози. Оскільки температура кипіння етиленгліколю значно вища, ніж температура кипіння води, то в процесі нагрівання модельного розчину

збільшується відносний вміст етиленгліколю і молекул АПС, що сприяє їх взаємодії.



Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок 3.7 – Спектр ЯМР ¹³C системи ліофільно-висушена амфотерна смола
Ультрарез 200 – етиленгліколь

Із даних рисунка 3.7 можна зробити висновок про те, що лише за високим ступенем дегідратації системи в модельній матриці інтенсифікуються процеси полімеризації та етерифікації, які зумовлюють зшивку (міжфрагментну, міжмолекулярну, міжланцюгову), що призводить до масштабного структурування. Підтвердженням цьому є відсутність сигналу атому вуглецю в області 75,60 м.ч. (атом вуглецю азетидинового циклу амфотерних полімерних смол) в спектрах ЯМР ¹³C розчинів полісахаридів та поява сигналів з δ 59,31 м.ч., 35,30 м.ч. і 69,03 м.ч. після термообробки. Наявність сигналів у зазначених областях спектру, величини хімічних зсувів δ свідчать про розкриття азетидинового циклу і проходження реакції полімеризації за участі молекул АПС та функціональних груп целюлозних волокон.

Із даних рисунка 3.7 також можливо зробити висновок про зростання числа ліній за належністю до карбоксильних груп, які мають хімічні зсуви, відповідно:

176,32 м.ч., 175,74 м.ч., 175,50 м.ч. і 175,25 м.ч., що свідчить про формування стерично нееквівалентних естерних фрагментів ланцюгів молекул.

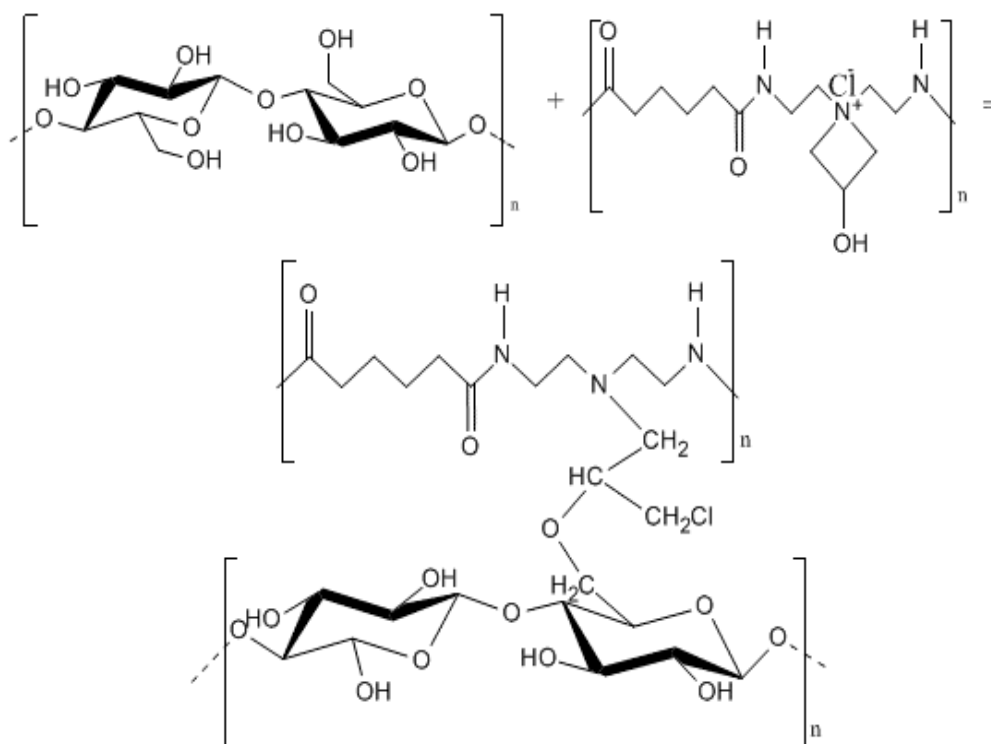


Рисунок 3.8 – Механізм взаємодії амфотерних полімерних смол з гідроксильними групами целюлози

Таким чином, імітаційне моделювання структурно-функціональних перетворень в складних за природою системах, до яких відноситься система целюлоза – АПС, підтверджує наявність у них процесів, які відбуваються під час взаємодії амфотерних полімерних смол з гідроксильними групами целюлозних волокон. Проведені в рамках дисертаційної роботи дослідження модельних систем, доповнюють існуючі уявлення про механізм проходження реальних процесів, які супроводжуються у процесі виготовлення паперу і картону із використанням вторинної сировини із застосуванням амфотерних полімерних смол. Схема взаємодії амфотерних полімерних смол з гідроксильними групами целюлозою наведена на рисунку 3.8. Це дозволяє зробити висновок про те, що лише за наявності великої кількості води в системі амфотерна полімерна смола - целюлоза утворюються міжмолекулярні та міжфрагментні водневі зв'язки, а після досягнення в системі амфотерна полімерна смола – целюлоза зовсім малого

вмісту води відбувається утворення ковалентних зв'язків естерного типу між функціональними групами компонентів як модельних систем, так і систем амфотерна полімерна смола - целюлоза.

Також можна зробити висновок про те, що повне видалення води у модельних системах за участю АПС призводить до процесу полімеризації амфотерних полімерних смол та етерифікації функціональних груп смоли з функціональними групами целюлози, що підтверджує підвищення фізико-механічних показників різних видів паперу і картону, зокрема із макулатури із використанням АПС.

3.5. Моделювання процесу зневоднення волокнистої маси з використанням амфотерних полімерних смол

3.5.1 Фізична модель процесу зневоднення

Досягнення фізико-хімічної механіки, а також накопичені знання в області технології паперового виробництва [79], теорії фільтрації [83] дозволяють повному підійти до процесу зневоднення волокнистої маси і листоутворення на сітці папероробної машини.

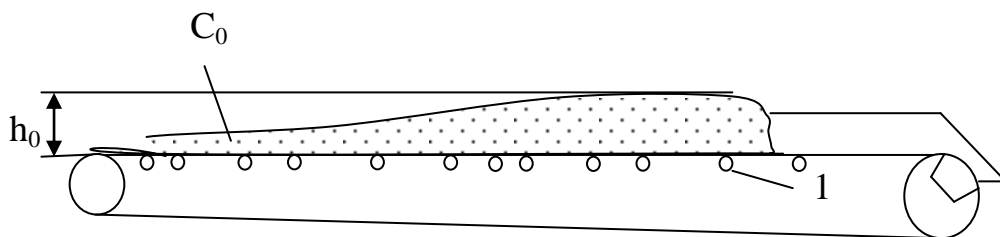
Дослідження [32, 41] дозволили встановити, що волокниста маса навіть за концентрації 0,1 - 0,2 % має структуровану систему. Якщо виходити з припущення, що волокниста маса надходить на сітку в структурованому стані [47], то процес зневоднення являє собою процес зміцнення раніше створеної структури і повинен бути здійснений без порушення її цілісності.

Подібна постановка питання про кількість води, що видаляється на кожному із зневоднювальних пристроїв в рамках теорії процесів відливання і зневоднення волокнистої маси [130] дозволяє вирішити задачу оптимального ведення процесу зневоднення з мінімальною кількістю зневоднювальних пристроїв. В основу механізму утворення безперервної волокнистої структури покладена гіпотеза про обмежений об'єм для вільного обертального пересування волокон в суспензіях з концентрацією, яка зазвичай вище критичної [26]. Це означає, що кожне волокно

контактує з великою кількістю сусідніх волокон. Кількість контактів для кожного волокна зростає зі збільшенням концентрації волокнистої суспензії, тим самим, зменшуючи швидкість зневоднення волокнистої маси.

Відомо [106], що використання АПС може сприяти взаємодії компонентів паперової маси один з одним завдяки зниженню ξ -потенціалу, або неопосередковано брати участь в утворенні зв'язків між частинками з утворенням місткових зв'язків, або діють за двома механізмами одночасно. Це явище може бути викликано нейтралізацією негативного ξ -потенціалу целюлозних волокон, взаємодією між протилежно зарядженими частинками, з утворенням сполук за допомогою водневих зв'язків. Рух волокнистої суспензії пов'язано з деформацією волокон, оскільки вільне переміщення, зменшується зі збільшенням кількості волокон в одиниці об'єму. Волокна стають настільки пов'язаними між собою, що можуть передавати один одному зовнішнє прикладена зусилля, утворюючи тим самим просторову волокнисту гратчасту структуру.

Фізична модель процесу зневоднення волокнистої маси на I – й стадії зневоднення на сітці папероробної машини (рисунок 3.9) з механізмом взаємодії целюлозних волокон і молекул амфотерних полімерних смол наведено на рисунку 3.10.



C_0 – концентрація волокнистої маси на першій стадії зневоднення;

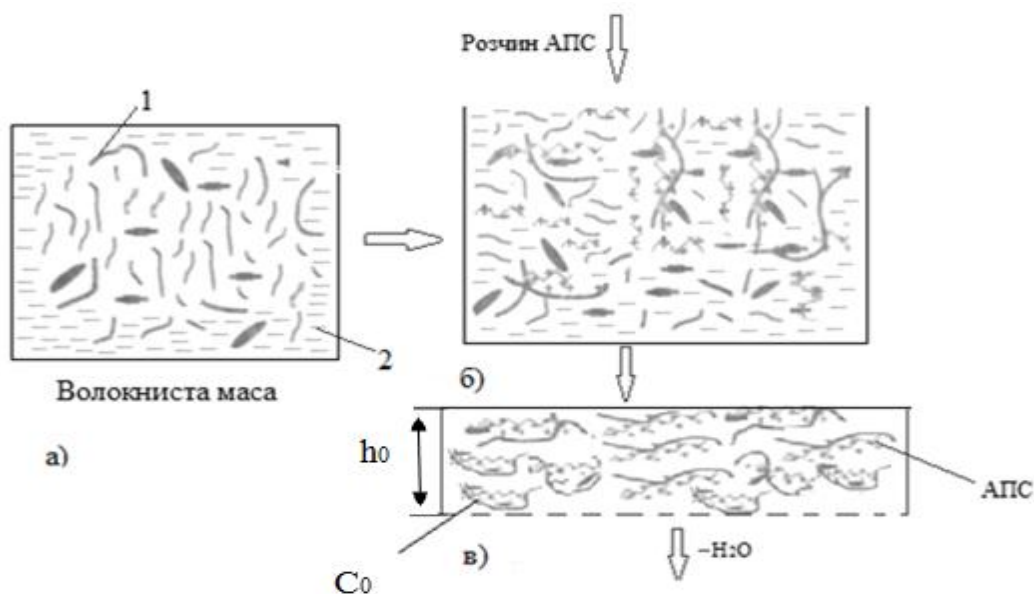
h_0 – висота волокнистої маси на першій стадії зневоднення;

1 – зневоднювальні пристрої.

Рисунок 3.9 – Схема формування та зневоднення на I – й стадії зневоднення волокнистої маси сіткового столу папероробної машини

Іншими словами, волокниста структура утворюється завдяки внутрішнім напруженням волокон і, головним чином, в результаті їх механічного

переплетення. Механічна взаємодія між волокнами і амфотерними полімерними смолами стає визначальною в утворенні структури. Існуючий механізм формування паперового полотна веде до утворення шаруватої структури, і волокна в листі розташовуються, головним чином, паралельно поверхні і не переплітаються з волокнами, розташованими в іншій площині [99]. Все це пояснює необхідність проведення уточнення фізичної моделі поведінки волокнистої маси під час її зневоднення і формування паперового полотна з використанням АПС.



C_0 – концентрація волокнистої маси; h_0 – висота шару волокон, що осіли
 1 – волокно; 2 - вода

а) суспензія волокнистої маси до введення АПС; б) волокниста суспензія після введення АПС; в) формування волокнистого шару

Рисунок 3.16 – Механізм зневоднення волокнистої маси з використанням амфотерних полімерних смол на I-й стадії зневоднення

Метою досліджень є визначення часу зневоднення волокнистої маси з використанням амфотерних полімерних смол при досягненні концентрації волокнистої суспензії 80 г/дм^3 на I-й стадії зневоднення на сітковому столі папероробної машини [162].

3.5.2 Математична модель процесу зневоднення

Рівномірність розподілення маси волокнистої суспензії і можливість забезпечення її стабільності в часі, як уже зазначалося, є важливими факторами, що характеризує якість формування паперового полотна. Можна припустити, що для будь-якого способу формування не існує принципової різниці в фізико-механічній і колоїдно-хімічній суті процесів, що відбуваються при утворенні флокул і, отже, впливають на рівномірність розподілення волокна.

На підставі фізичної моделі зневоднення волокнистої маси для математичної моделі на I - й стадії процес зневоднення описується рівнянням [130, 162]:

$$F(C_{v,i-1}) - F(C_{vi}) = K_3 \frac{C_{v,i-1}^{i-1}}{C_{vi}} \times \Delta P_i \times m_i \times \tau_{ci}; i = \overline{1, n} \quad (3.3)$$

де: $F(C_{vi})$ – значення функції за об'ємної концентрації шару волокон, K_3 – деяка постійна, τ_{ci} – час зневоднення на одному зневоднювальному пристрої на II-ї стадії, m_i - кількість зневоднювальних пристроїв

Розв'язання рівняння (3.3) знаходиться на межі допустимої області, тому приймаємо $\Delta P_i = \gamma^i \Delta P_0$, $i=1,2$. У роботі прийнята схема обмеженого перебору, за якої на i -му кроці приймаємо $m_i=1$ і розраховуємо C_{vi} із нелінійного рівняння (3.3) методом хорд. Потім знову розраховуємо нове значення $\hat{C}_{v,i}$ після збільшення на 1 кількість зневоднюючих пристроїв на будь-якій стадії зневоднення з номером $1 < i$.

При цьому приймаємо, що якщо $C_{vi} > \max\{\hat{C}_{v,i}\}$, $1 < i$, то формуємо i - стадію, в іншому випадку збільшуємо число зневоднюючих пристроїв на q -ій стадії на 1, де $q = \operatorname{argmax}\{\hat{C}_{v,i}\}$, $1 < i$.

Для деякого значення γ можливі наступні варіанти:

- а) $C_{vn} > C_k$, $\Delta P_n \leq \Delta P_{max}$, $C_{v,n-1} < C_k$,
- б) $C_{vn} \leq C_k$, $\Delta P_n > \Delta P_{max}$, $\Delta P_{n-1} < \Delta P_{max}$

В кожному із цих варіантів потрібно своя процедура знаходження рішення. Припустимо, що γ_0 – корінь алгебраїчного рівняння:

$$\Delta F = \sum_{i=1}^n K_3 C_{v,i-1} m_i \tau_{ci} \frac{\Delta P_0 x^i}{C_{vi}} \quad (3.4)$$

відносно невідомої змінної x .

Тепер із нелінійного рівняння (3.4) можна знайти нові значення об'ємних концентрацій волокон на стадіях зневоднення. Цим кроком закінчується одна інтерпретація. Після деяких таких інтерпретацій значення концентрації C_{vn} буде відрізнятися від заданої об'ємної концентрації волокон C_k на допустиму величину ϵ . Корінь γ_0 знаходиться в інтервалі $[1, \gamma]$ і за $\gamma_0 < 1$ задача вирішення не має. Нехай $\hat{\gamma}$ задовольняє рівнянню $\Delta P_0 \hat{\gamma}^n > \Delta P_{max}$. Розраховуємо нові значення тиску на стадіях за формулою: $\Delta P_i = \hat{\gamma}^i \Delta P_0$. Далі методом обмеженого перебору, але вже без збільшення кількості стадій, збільшуємо кількість зневоднювальних пристроїв до тих пір, поки не прийдемо до варіанту а.

Збіжність рекурентної процедури, розглянутої у варіанті (а) базується на наступних постулатах. Функція F монотонна і для неї справедливо $F(x) > F(y)$ за $x < y$, $V_x, y \in (0,1)$. Об'ємна концентрація, що відходить зі стадії, більше тієї, що поступає, тобто $C_{vi} > C_{v,i-1}$, $i=1,n$. Зі зменшенням тиску, об'ємна концентрація волокон, що відходить на стадії також спадає. Рівняння (3.3) і (3.4) справедливі для елементарного шару процесу зневоднення паперового полотна.

В таблиці 3.11 наведено результати розрахунку кінетичних параметрів процесу зневоднення волокнистої маси, який відбувається під час формування паперу з використанням АПС Ультрарез 200.

Таблиця 3.11 – Розрахунок кінетичних параметрів процесу зневоднення волокнистої маси

G, АПС, кг/т	τ, c	m_i , шт	$w, M^3/(M^2 \times c)$	$C_{vi}, Г/ДМ^3$
0	96,9	10	20,63	60,22
0,5	95,8	8	22,41	60,89
1,0	94,9	8	24,56	61,20

Продовження таблиці 3.11

G, АПС, кг/т	τ , с	mi, шт	W, м ³ /(м ² ×с)	C_{vi} , г/дм ³
1,5	93,8	7	25,12	61,45
2,0	91,7	7	25,34	63,62
2,5	87,6	7	26,54	66,60
3,0	82,9	6	27,51	70,37
3,5	77,8	6	28,31	74,91
4,0	72,6	5	29,67	80,29
4,5	69,8	5	30,22	83,2
5,0	68,5	4	31,31	84,1
5,5	67,4	4	33,22	85,0
6,0	64,3	4	35,54	86,2

Таким чином, математичне моделювання процесу зневоднення волокнистої маси з використанням амфотерних полімерних смол дозволяє визначити мінімальну кількість зневоднювальних пристроїв, що досягається при концентрації волокнистої маси 80 г/дм³ за рахунок збільшення швидкості зневоднення волокнистої маси [162].

Висновки до розділу 3

1. Вивчено вплив виду волокон вторинної сировини, що використовуються у виробництві паперу і картону, на процес їх водопоглинання. Встановлено, що волокнисті напівфабрикати за зростаючою здатністю до водопоглинання розташовуються у наступній послідовності: макулатура марки МС-8В-3 — макулатура марки МС-7Б-2— макулатура марки МС-6Б-3 — макулатура марки МС-5Б-2.

2. Показано, що сигнали атомів вуглецю, які належать різним гомо- і гетероатомним ланцюгам амфотерних полімерних смол, характеризуються

різними значеннями хімічних зсувів та інтегральними інтенсивностями в спектрах ЯМР ^{13}C , що дозволило розрахувати відносний вміст азетидинових груп у кожній амфотерній полімерній смолі, що свідчить про можливість збільшенню ступеня утримання волокна на сітці ПРМ та зменшення каламутності підстіковї води.

За результатами розрахунків встановлено, що за збільшенням вмісту азетидинових груп амфотерні полімерні смоли розташовуються у такій послідовності: Luresin KS – Eka WS 325 – Kymene 25X-Cel – Ультрарез 200 – Fennostrong PA21.

3. Встановлено, що під час зневоднення великої кількості води в системі АПС – волокна макулатури утворюються міжмолекулярні та міжфрагментні водневі зв'язки, а після досягнення в системі критичної кількості води відбувається утворення нових ковалентних зв'язків етерного типу між функціональними групами компонентів як модельних систем, так і систем амфотерна полімерна смола - целюлоза.

4. Взаємодія в системах амфотерних полімерних смол – целюлоза показало, що повне видалення води у модельних системах призводить до процесу полімеризації амфотерних полімерних смол та етерифікації функціональних груп смоли з функціональними групами вторинних волокон, що свідчить про можливість підвищення фізико-механічних показників паперу і картону із вторинної сировини і зменшення кількості волокна у підсіткових водах.

РОЗДІЛ 4

ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ АМФОТЕРНИХ ПОЛІМЕРНИХ СМОЛ НА ПРОЦЕСИ ВИГОТОВЛЕННЯ ПАПЕРУ І КАРТОНУ ТА ЇХ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ПОКАЗНИКИ

Використання вторинної сировини - макулатури у виробництві паперу і картону має важливе екологічне значення за рахунок зменшення обсягів твердих відходів, зниження споживання деревини та іншої рослинної сировини. Однак широке використання макулатури обмежується високими вимогами до показників якості картонно-паперової продукції, що випускається.

Підприємства целюлозно-паперової галузі України, які виробляють папір для гофрування і картон для плоских шарів гофрованого картону, відносяться до групи підприємств, що мають найбільші обсяги використання макулатури як основного волокнистого напівфабрикату. При цьому у технологічних потоках виробництва паперу для гофрування і картону для плоских шарів гофрованого картону використовується, в основному, макулатура групи Б (відходи виробництва і споживання гофрованого картону) і незначний обсяг макулатури марки МС-8В-3 (газети, що були у використанні) [129]. Оскільки волокниста суспензія із макулатури марки МС-8В-3 містить, крім великої кількості дрібноволокнистої фракції деревної маси, також добавки різного походження (наповнювачі, зміцнюючі добавки), то, тим самим, погіршує утримання волокна на сітці папероробної машини.

Тому в Україні, в порівнянні з Європою, ступінь використання макулатури висока, а макулатура, внаслідок багаторазового використання, характеризується низькою якістю. Тому завдання ефективного використання вторинного волокна у виробництві паперу і картону, підвищення якості виробленої продукції та забезпечення ресурсозбереження є особливо актуальною. Разом з тим, як не однократно відмічалось в ході проведення аналізу літературних джерел, на шляху широкого використання макулатури, в тому числі і вищевказаних марок, стоїть

проблема погіршення паперотворних властивостей вторинних волокон макулатури, яка пов'язана з ороговінням поверхні волокон, втратою їх еластичності та збільшенням їх крихкості за рахунок багатократного сушіння в процесі виробництва.

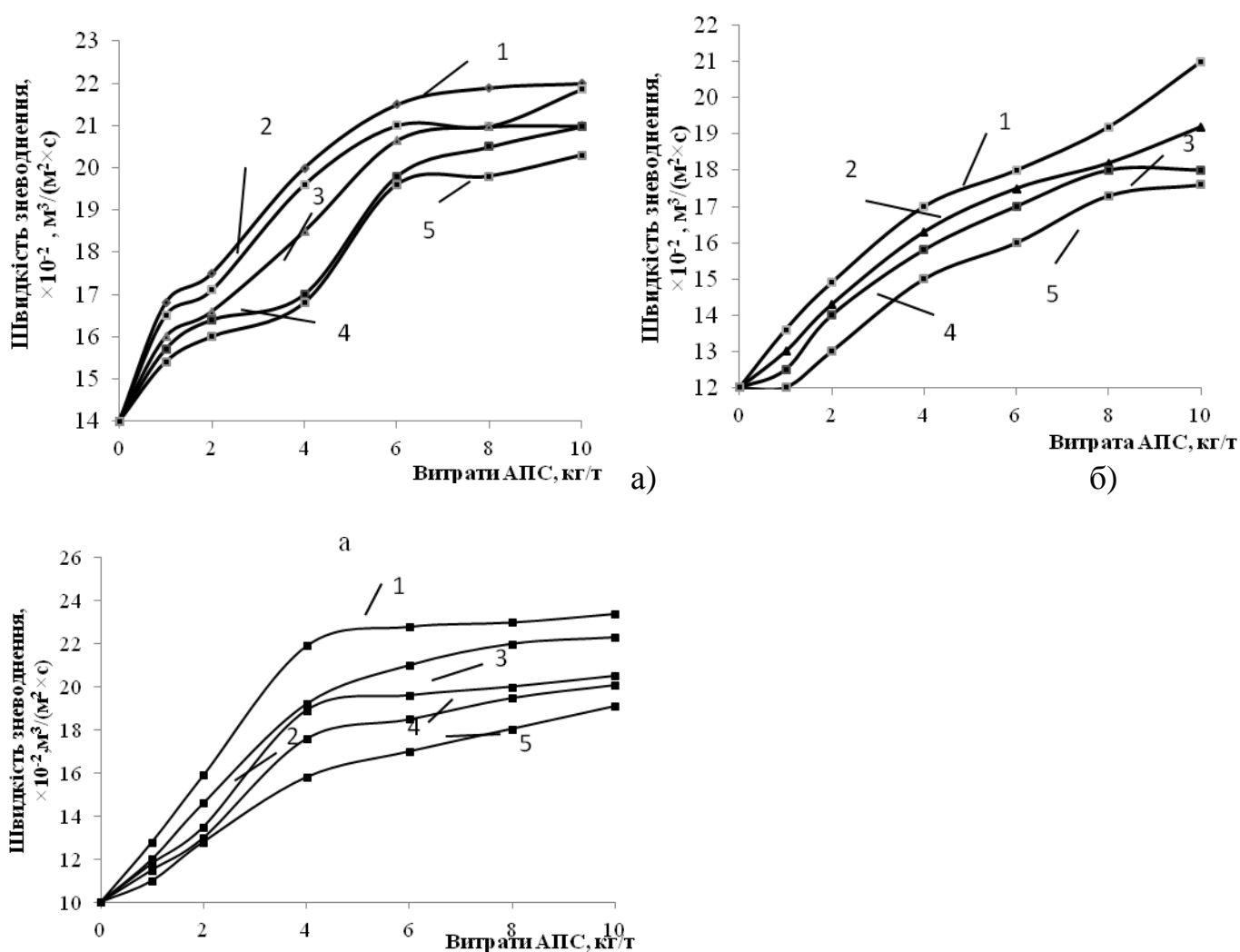
Тому прагнення до збільшення ступеня хімізації основної технології паперового виробництва є постійно діючим фактором розвитку і підвищення якості картонно-паперової продукції. Функціонально придатними для застосування, при виробництві паперу хімічними допоміжними речовинами до волокнистої маси є екологічно безпечні синтетичні продукти - АПС, які характеризуються сумісністю з поверхнею волокон за рахунок енергії і числа утворених зв'язків.

Тому в ході виконання роботи проведено дослідження впливу АПС на фізико-механічні показники таких найбільш широко використовуваних видів паперу і картону, які виробляються із макулатури, як папір для гофрування, картон для плоских шарів гофрованого картону, а також папір обгортковий.

4.1 Вплив витрат амфотерних полімерних смол на процес зневоднення волокнистої маси із макулатури

Важливим аспектом в технології виробництва паперу і картону поряд з раціональним використанням води і сировини є ефективне використання обладнання. Одним із основних факторів підвищення продуктивності папероробної машини є інтенсифікація процесів зневоднення паперової маси під час формування полотна. Тому важливим моментом є забезпечення достатнього високого утримання волокна при зберіганні фізико-механічних показників картонно-паперової продукції. Хімічні допоміжні речовини, все ширше застосовуються «як прискорювачі зневоднення» паперової маси в процесі формування, в більшості випадків одночасно є сильними флокулянтами. Ось чому важливим є створення таких умов введення їх в масу, щоб час активної флокуляції волокон на сітку формуючого пристрою не випереджало стадію

листоутворення. Досягти таких умов можна шляхом підбору оптимальної дози амфотерних полімерних смол, умов їх введення і точок їх дозування в макулатурну масу. Покращення зневоднення паперової маси надає можливість збільшити швидкість машини, покращити показники якості паперу та картону, знизити витати пара при виробництві паперу і картону [163]. Тому було досліджено вплив витрат АПС на швидкість зневоднення волокнистої маси за ступеня млива 45⁰ШР, 50⁰ШР і 55⁰ШР і температури 10±1⁰С, 20±1⁰С, 30±1⁰С.

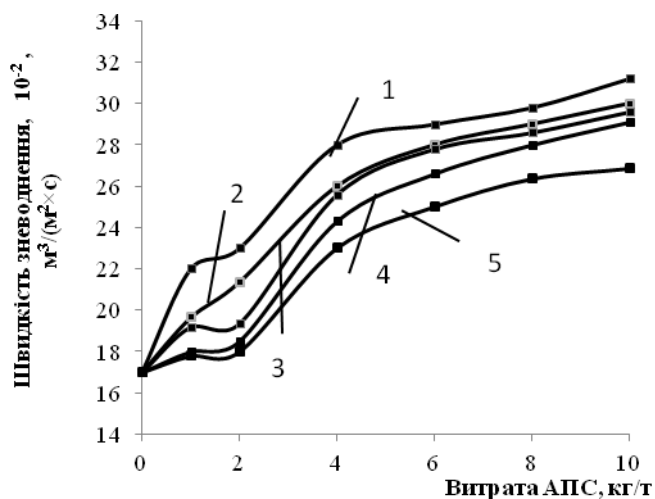
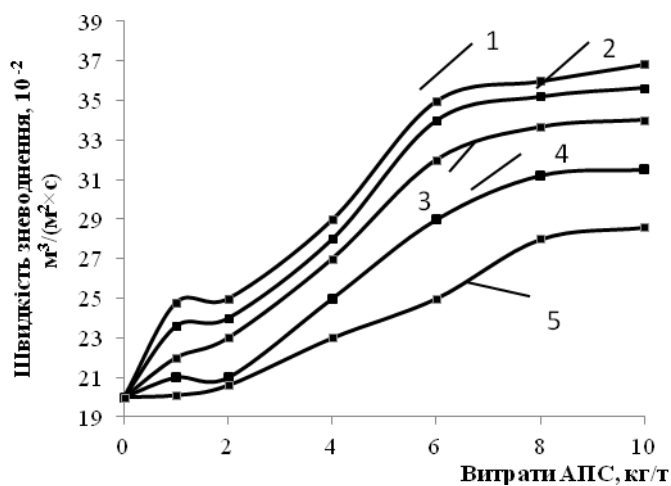


в)

1 - Ультраз 200; 2 - Fennostrength PA21; 3 - Kumene 25X-Cel; 4 - Eka WS 325; 5 - Luresin KS

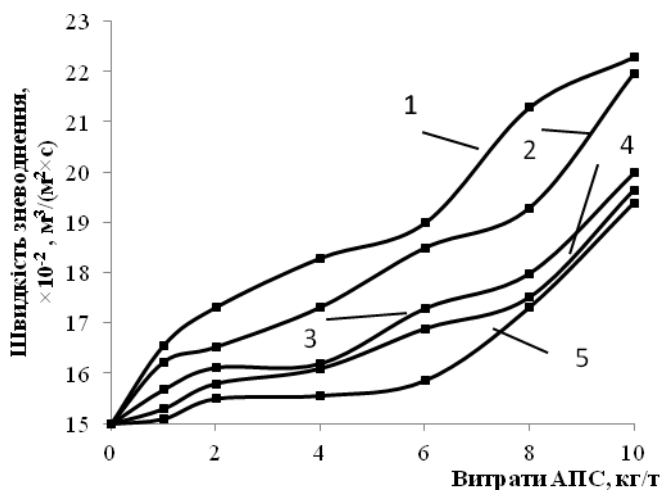
Рисунок 4.1 - Залежність швидкості зневоднення волокнистої маси із макулатури марки МС-5Б-2 від витрат АПС за температури 10⁰С і ступеня млива 45⁰ШР (а), 50⁰ШР (б) і 55⁰ШР (в)

Оскільки додаткове розмелювання волокон призводить до зміни властивостей макулатурної маси, а саме: збільшення частки дрібних волокон, які перешкоджають зневодненню волокнистої маси, то введення АПС навіть 1 кг/т призводить до збільшення швидкості зневоднення на 12-20% в залежності від виду АПС за ступеня млива 45⁰ШР, і на 2-31 % за ступеня млива 55⁰ШР за температури 10⁰С.



а)

б)

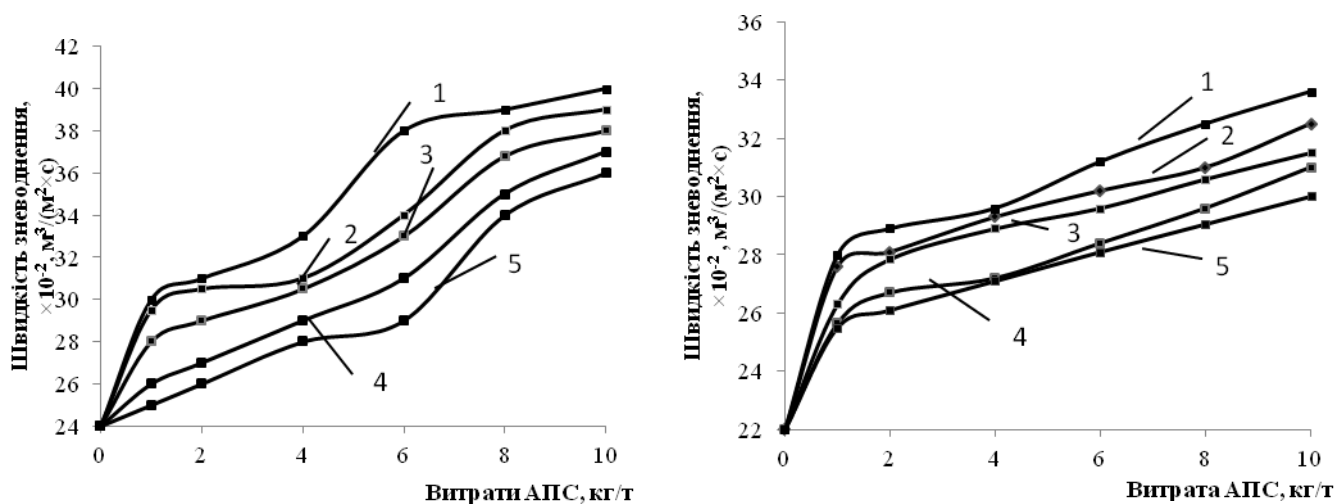


в)

1 - Ультраз 200; 2 - Fennostrength PA21; 3 - Kymene 25X-Cel; 4 - Eka WS 325; 5 - Luresin KS

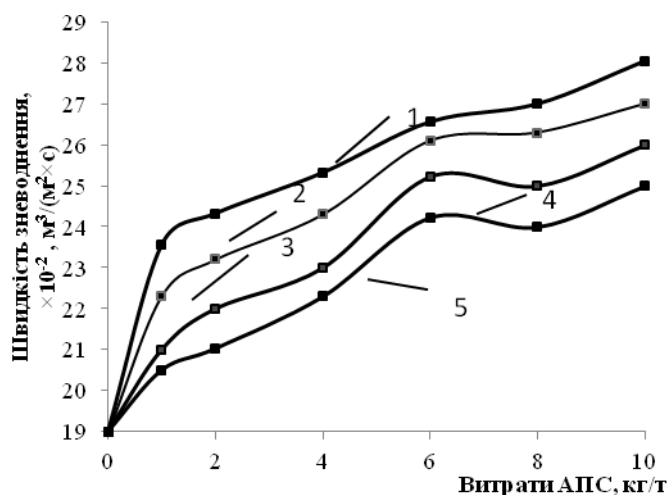
Рисунок 4.2 - Залежність швидкості зневоднення волокнистої суспензії із макулатури марки МС-5Б-2 від витрат АПС за температури 20⁰С і ступеня млива 45⁰ШР (а), 50⁰ШР (б) і 55⁰ШР (в)

Як видно із рисунка 4.1, подальше збільшення витрат АПС до 10 кг/т призводить до підвищення швидкості зневоднення на 46,6 % за ступеня млива маси 50⁰ШР і на 55,5% за ступеня млива 55⁰ШР навіть при використанні АПС Luresin KS, як було досліджено у розділі 3, дана АПС має найменшу кількість азетидинових груп.



а)

б)



в)

1 - Ультразез 200; 2 - Fennostrength PA21; 3 - Kymene 25X-Cel; 4 - Eka WS 325; 5 - Luresin KS

Рисунок 4.3 – Залежність швидкості зневоднення волокнистої маси із макулатури марки МС-5Б-2 від витрат АПС за температури 30⁰ С і ступеня млива 45⁰ШР (а), 50⁰ШР (б) і 55⁰ШР (в)

Тенденція підвищення швидкості зневоднення волокнистої маси відзначена для всіх досліджених АПС та особливо чітко виражена для Ультрарез 200 у разі застосування якого швидкість зневоднення збільшується навіть за ступеня млива маси 55 °ШР на з $10 \times 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \times \text{с})$. до $24 \times 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \times \text{с})$ за температури 10 °С. Підтвердженням флокулюючої дії АПС є те, що за ступенем млива маси 45 °ШР і 55 °ШР, температури 10 °С та 20 °С, і за витрат 10 кг/т досягнуто абсолютного значення швидкості зневоднення $23 \times 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \times \text{с})$. Це відбувається за рахунок утворення своєрідних агломератів з дрібноволокнистою фракцією.

Як відомо, з підвищенням температури зменшується в'язкість води, і тому швидкість зневоднення волокнистої маси збільшується, що інтенсифікує процес відливання паперу на сітці. Однак підготування маси за таких умов вимагає збільшення витрат на тепло. Крім того, при використанні жорсткої виробничої води можливо випадання солей жорсткості на сукнах і сітках, що призводить до зниження швидкості зневоднення волокнистої маси.

Проведені порівняльні дослідження швидкості зневоднення за температури 10 °С (рисунок 4.1 б) і 30 °С (рисунок 4.3 б) за ступеня млива 50 °ШР показують, що швидкість зневоднення волокнистої суспензії за витрат АПС 10 кг/т за абсолютною величиною підвищується з 12×10^{-2} до $22 \times 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \times \text{с})$ і з 22×10^{-2} до $34 \times 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \times \text{с})$ відповідно. Це свідчить про те, що використання АПС дозволить підвищити швидкість зневоднення не витрачаючи кошти на тепло для підвищення температури маси.

Аналіз отриманих у роботі результатів досліджень з точки зору комплексного впливу АПС і АКД, дозволяє зробити висновок про те, що максимальну швидкість зневоднення волокнистої суспензії, яка виготовлена із макулатури марки МС-5Б-2, можна досягти у випадку використання бінарної системи АПС - АКД Ультрасайз 200 за температури 10°С.

Математична обробка експериментальних даних показує, що отримані залежності швидкості зневоднення волокнистої суспензії від витрат АПС за різних температур і різного ступеня млива описуються поліноміальними залежностями з коефіцієнтами кореляції, близькими до 1 (таблиця Б.1).

Для визначення математичних залежностей швидкості зневоднення ($Y_{зн.}$) волокнистої маси від основних технологічних факторів, які характеризують процес формування паперового полотна на сітці папероробної машини, використано повний факторний експеримент типу 2^3 [153]. Процес зневоднення волокнистої маси на сітковому столі залежить від ряду факторів: в'язкості води, композиції волокнистої маси та ступеня млива маси [83]. Тому в якості змінних параметрів вибрано: x_1 – ступінь млива, °ШР; x_2 – витрати АПС, кг/т; x_3 – температура волокнистої суспензії, °С.

Значення параметрів та інтервали варіювання змінних наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Межі варіювання факторів

Незалежні змінні	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
	-1	0	+1	
Ступінь млива, °ШР	45	50	55	5
Витрати АПС, кг/т	2	4	6	2
Температура волокнистої суспензії, °С	10	20	30	10

У результаті математичної обробки одержаних експериментальних даних статистичними методами [153], розроблено математичну модель за показником швидкості зневоднення волокнистої суспензії із макулатури марки МС-5Б-2 у вигляді наступного рівняння регресії (в кодованій формі), яка адекватно описує процес:

$$Y_{36.} = 27,00 - 3,75x_1 + 3,00x_2 + 2,75x_3 + 0,25x_1x_2 \quad (4.1)$$

Отримане рівняння регресії дає можливість провести аналіз впливу кожного із факторів (x_i) на параметр оптимізації ($Y_{36.}$). Так, наприклад, із рівняння регресії (4.1) слідує, що значення коефіцієнта b_1 для фактора x_1 (ступінь млива) за абсолютною величиною найбільше, в порівнянні з іншими коефіцієнтами рівняння регресії (4.1). Цей факт вказує на домінуючий вплив цього фактора на

параметр оптимізації, а фактично на процес зневоднення волокнистої суспензії із макулатури. Разом з тим, з урахуванням негативного знаку коефіцієнта b_1 , для збільшення швидкості зневоднення необхідно використовувати макулатурну масу з мінімально допустимими (з технологічної точки зору) значеннями ступеня млива.

Із рівняння (4.1) також можна зробити висновок, що за збільшення витрати АПС (x_2) швидкість зневоднення волокнистої маси зростає і вплив витрати (враховуючи величину коефіцієнта) більший, ніж температури волокнистої маси (фактор x_3).

Таким чином, із аналізу рівняння регресії (4.1) можна зробити висновки про те, що з метою збільшення швидкості зневоднення волокнистої маси процес формування паперового полотна на сітці папероробної машини потрібно проводити з мінімально допустимими (з технологічної точки зору) значеннями ступеня млива і за підвищених значень температури волокнистої маси та витрати АПС.

4.2 Оцінка впливу амфотерних полімерних смол на ефективність утримання волокна на сітці та ступінь забруднення підсіткових вод

Особливістю перероблення макулатури є багатократне повернення її в процес виробництва, в результаті чого відбувається ороговіння волокон, їх укорочення та зниження показників міцності. Разом з тим, інтенсивність як негативного, так і позитивного впливу кількості циклів переробки на паперотворні властивості волокна знижується від першого до наступного циклу. Це, відповідно, обумовлено низькою якістю макулатури у порівнянні з первинною сировиною, що призводить до погіршення утримання маси на сітці, а значить - до підвищення вмісту волокна у підсіткових водах і, відповідно, підвищення втрат вихідної волокнистої сировини зі стічними водами, збільшення обсягів твердих відходів і кількості свіжої води у процесі виробництва на 1 тону готової продукції. Змінити сировинну проблему без великих капіталовкладень досить

складно, однак при використанні хімічних допоміжних речовин можливо не тільки суттєво підвищити ефективність виробництва паперу і картону, але й знизити споживання свіжої води на 1 тону продукції при зниженні об'ємів твердих гідрофільних відходів. Але при їх використанні за великих витрат значна частина реагентів йде в підсіткові води, що призводить не тільки до втрат реагенту, а й погіршення якості обігової води, до розвитку мікроорганізмів у воді, слизоутворення, біообростання, корозії споруд і устаткування, появи неприємних запахів, погіршення якості продукції, зниження концентрації розчиненого кисню у воді [126,127].

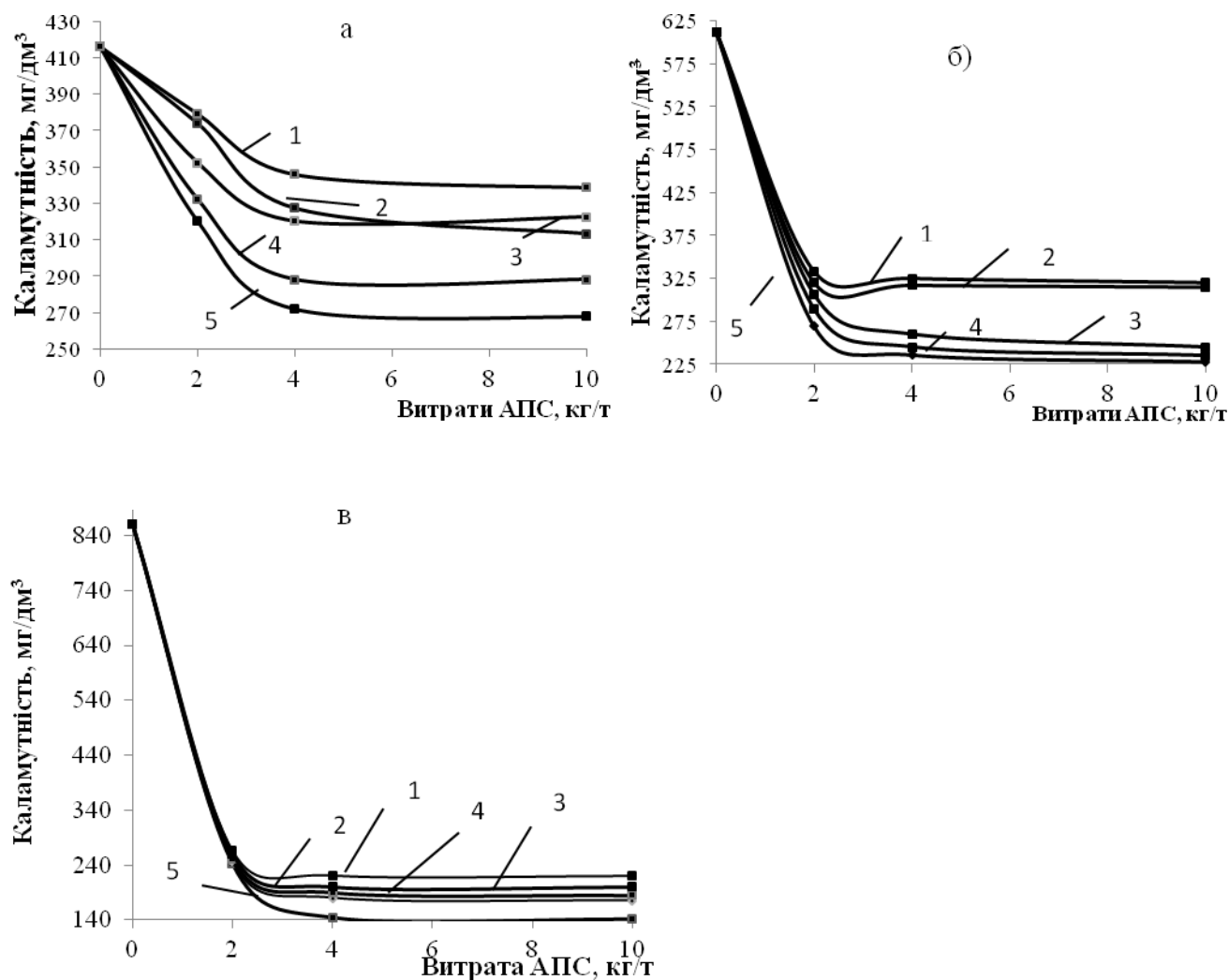
В процесі використання води в технологічному потоці більша частина компонентів сировини, що перейшла у відходи, а також хімічні допоміжні речовини в колоїдному або розчинному стані попадають в оборотні води. Характер і властивості цих речовин, а також їх кількість важко передбачити. Особливо це стосується складу розчинених речовин сировини, які до цього часу повністю не ідентифіковані, тому їх присутність з хімічними допоміжними речовинами ускладнює методи аналізу води на вміст індивідуальних речовин, концентрація яких нормується під час скидання стічних вод в природні водоймища. Таким чином, видалення розчинених речовин можливо тільки шляхом хімічного або біохімічного оброблення стічних вод, яка потребує додаткових витрат теплової та електричної енергії, хімічних допоміжних речовин.

Під час створення маловідходних систем водоспоживання і водовідведення питома витрата свіжої води визначається необхідним мінімумом, який вводить в систему для підтримання показників води на рівні, коли не виникає труднощів під час проведення технологічного процесу. Це залежить не тільки від виду і витрат АПС та ступеня їх утримання, а також від марок макулатури, що використовується для виготовлення готової продукції.

Тому для оцінки впливу АПС на підсіткові води, під час використання їх для підвищення паперотворних властивостей, в лабораторних умовах було відібрано проби підсіткової води під час виготовлення зразків паперу для

гофрування з використанням макулатури марок МС-5Б-2 та МС-8В-3 для визначення каламутності та ступеня утримання волокнистої маси.

Залежності каламутності підсіткової води, отриманої під час виготовлення паперу при використанні макулатури марки МС-5Б-2 за різного ступеня млива, від витрат АПС наведено на рисунках 4.4-4.5.



1 – Luresin KS ; 2 – Ека WS 325; 3 – Кумене 25Х-Cel; 4 – Fennostrength РА21; 5 – Ультрарез 200

Рисунок 4.4 – Залежність каламутності підсіткової води за використання макулатури марки МС-5Б-2 за ступеня млива 35 °ШР (а), 45 °ШР (б) та 55 °ШР (в) від витрат АПС

Із графічних залежностей видно, що при використанні АПС каламутність підсіткової води зменшується в залежності не тільки від витрат АПС, але і від виду АПС в композиції паперу.

Так, наприклад, за ступеня млива 35 ± 2 °ШР каламутність підсіткової води зменшується до 36% в залежності від витрат АПС. Таку ж саму тенденцію спостерігаємо і для ступеня млива 55 ± 2 °ШР, де каламутність $860,6 \text{ мг/дм}^3$ (без АПС) досягає значення $165,4 \text{ мг/дм}^3$ при максимальних витратах АПС (10 кг/т).

Що стосується ступеня млива маси 45 ± 2 °ШР, то максимальне зниження значення каламутності з $612,5 \text{ мг/дм}^3$ (без АПС) до $228,4 \text{ мг/дм}^3$ досягається за витрат 4 кг/т АПС Ультрарез 200 (це майже на 61%). Під час використання АПС Fennostrength PA21 за тих самих витрат каламутність зменшується тільки до $245,5 \text{ мг/дм}^3$, а для Luresin KS лише до $325,2 \text{ мг/дм}^3$.

При збільшенні витрат всіх досліджуваних АПС до 10 кг/т, спостерігається тенденція, яка підтверджена збільшенням фізико-механічних показників паперу для гофрування, де максимальне досягнення показників досягається за витрат АПС 4 кг/т, а при подальшому збільшенні витрат 10 кг/т фізико-механічні показники починали зменшуватися.

Можна відмітити, що при використанні вище наведених АПС, не тільки відмічається значне зменшення каламутності в підсіткових водах, а й збільшення ступеня утримання волокна на сітці ПРМ (таблиця 4.2).

Таблиця 4.2 – Вплив виду АПС та їх витрат на ступінь утримання волокна на сітці ПРМ в залежності від ступеня млива маси при використанні макулатури марки МС-5Б-2

Ступінь млива маси, °ШР	Вид АПС	Витрати АПС, кг/т	Маса утриманого волокна г, з м^3	Ступінь утримання волокна, %
35	-	0	-	89,6
	Luresin KS	2	166	90,5
		4	174	91,3
		10	184	91,4
	Ека WS 325	2	168	90,6

Продовження таблиці 4.2

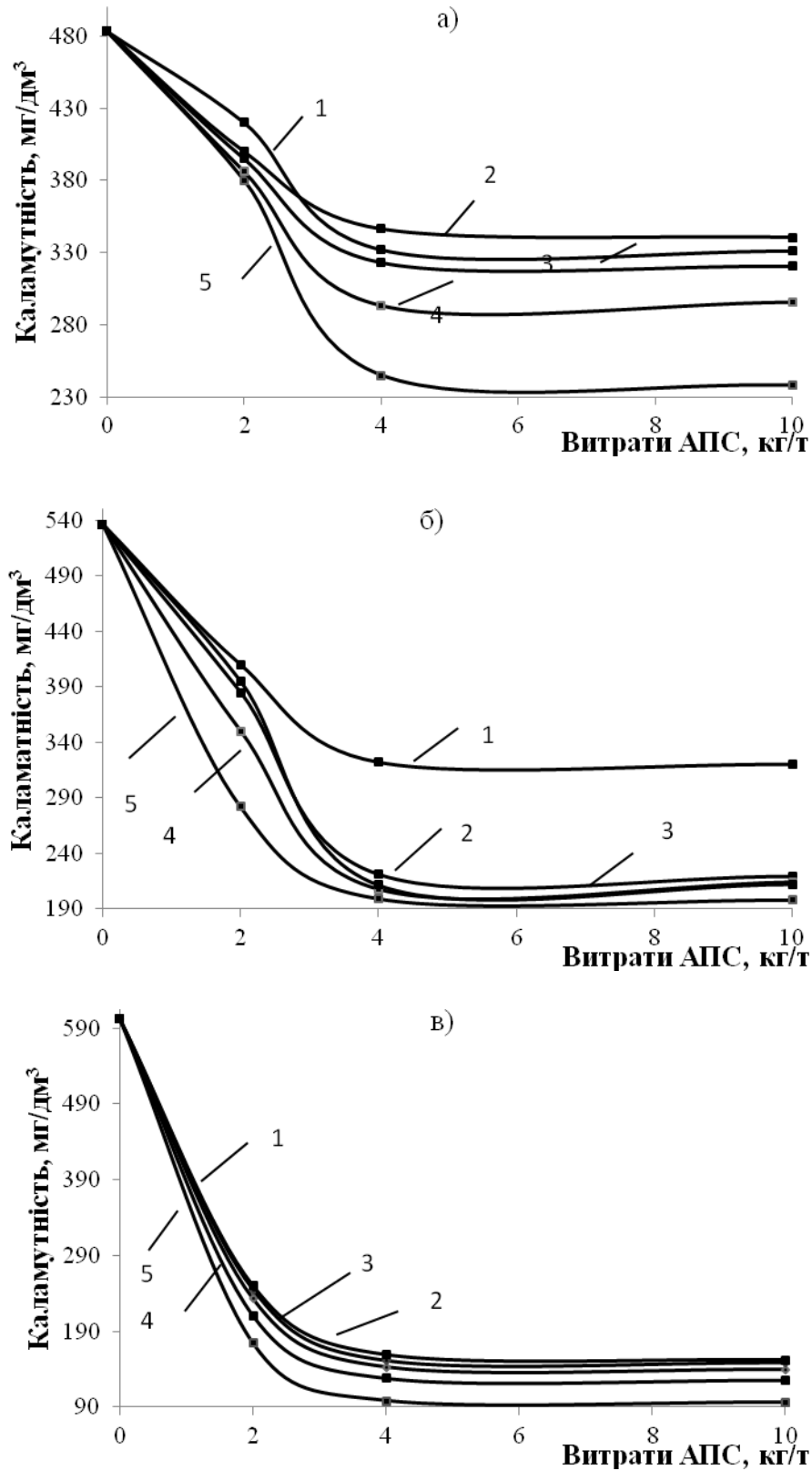
Ступінь млива маси, °ШР	Вид АПС	Витрати АПС, кг/т	Маса утриманого волокна г, з м ³	Ступінь утримання волокна, %	
		4	180	91,8	
		10	198	92,1	
		2	174	91,6	
	Кумене 25X-Cel		4	188	92,7
			10	198	92,8
			2	190	91,1
	Fennostrength PA21		4	197	91,9
			10	216	91,9
			2	196	92,5
	Ультрарез 200		4	221	93,2
			10	236	93,3
			0	-	84,7
45	-	2	279	91,6	
		4	287	91,8	
		10	282	92,0	
	Ека WS 325		2	292	92,0
			4	295	92,1
			10	293	92,4
	Кумене 25X-Cel	2	306	92,3	
		4	352	93,5	
		10	367	93,9	
	Fennostrength PA21		2	323	92,7
			4	367	93,8
			10	377	93,9
	Ультрарез 200		2	343	93,3
			4	376	94,1
			10	384	94,3
55	-	0	-	83,6	
		2	593	92,9	
		4	639	93,1	
	Luresin KS		10	640	93,6
			2	600	93,5
			4	659	93,9
	Ека WS 325		10	660	94,4
			2	608	93,4
			4	670	95,0
	Кумене 25X-Cel		10	675	95,3

Кінець таблиці 4.2

Ступінь млива маси, °ШР	Вид АПС	Витрати АПС, кг/т	Маса утриманого волокна г, з м ³	Ступінь утримання волокна, %
	Fennostrength PA21	2	614	93,7
		4	680	95,5
		10	685	95,8
	Ультрарез 200	2	618	93,9
		4	715	96,3
		10	718	96,3

Такі в цілому високі результати щодо зменшення каламутності підсіткової води при використанні АПС дещо несподівані. Варто було б очікувати зворотної тенденції. Оскільки основну частину макулатури марки МС-5Б-2 складає гофрований картон, в процесі перероблення якого відбувається накопичення крохмального клею, не тільки на поверхні волокон, а й в підсіткових водах. І при збільшенні вмісту АПС в паперовій композиції має зростати їх вміст в підсітковій воді, що має супроводжуватися зростанням каламутності води.

Із даних наведених в таблиці 4.2, що ступінь утримання волокна з 83,6 % збільшилась до 93,6% навіть за ступеня млива маси 55 °ШР, при цьому каламутність води зменшилась зі збільшенням витрат АПС. Максимальна ефективність АПС спостерігалась при використанні АПС Ультрарез 200 за витрат 10 кг/т, де ступінь утримання склав 96,3%, що свідчить про те, що створюються сприятливі умови для процесу флокуляції для марки макулатури МС-5Б-2. Ми спостерігаємо аналогічну тенденцію навіть при використанні макулатури марки МС-8В-3 (рисунок 4.5), яка містить у своєму складі, крім великої кількості дрібноволокнистої фракції деревної маси, також добавки різного походження (наповнювачі, зміцнюючі добавки), які погіршують утримання волокна на сітці папероробної машини.



1 – Luresin KS ; 2 – Ека WS 325; 3 – Кумене 25X-Cel; 4 – Fennostrength PA21; 5 – Ультрарез 200

Рисунок 4.5 – Залежність каламутності підсіткової води за використання макулатури марки МС-8В-3 за ступеня млива 50⁰ШР (а), 55⁰ШР (б) та 60⁰ШР

(в) від витрат АПС

Для АПС Luresin KS навіть за витрати 4 кг/т, де ми спостерігали для інших АПС максимальне зменшення каламутності, каламутність зменшилась лише на 28,3%, а за максимальних витрат 10 кг/т – 29,5% навіть за ступеня млива маси 55 °ШР. Ймовірно, це пояснюється відносним вмістом азетидинових груп (таблиця 3.9), який склав 7 % від теоретично можливого, у порівнянні з АПС Fennostrength PA21 де відносний вміст азетидинових груп склав 81 %, при цьому зменшення каламутності відбувалось тільки на 39 %, а утримання волокна за тих самих витрат на 92,1%. Найбільший ефект зниження каламутності спостерігається при використанні у волокнистій композиції АПС Ультрарез 200 за витрати 4 кг/т. Значення каламутності у порівнянні без АПС збільшилось на 67 % за ступеня млива маси 60 °ШР. Вже за витрат АПС 2 кг/т значення каламутності зменшилось на 13% - 22% в залежності від виду АПС.

Пояснити зменшення каламутності для макулатури марки МС-8В-3 можна флокулюючою дією досліджених АПС, що сприяє поліпшення утримання дрібноволокнистих фракцій на сітці. Процес флокуляції відбувається за містковим механізмом (волокно – АПС – волокна) за рахунок утворення сітки водневих зв'язків волокна, що підтверджено ЯМР ^{13}C і завдяки позитивному ζ – потенціалу макромолекул АПС. Ймовірно в даному випадку енергія утворення сітки нових водневих зв'язків близька енергії електростатичного притягування.

Слід зазначити, що в ряді випадків відзначено зниження фізико-механічних показників паперу за збільшення витрат досліджуваних АПС до 10 кг/т (рисунки 4.6 - 4.13). Пояснити це можна утворенням макрофлокул в паперовій масі за наявності значної кількості АПС, що в окремих випадках призводить до порушення однорідності маси і зниження механічної міцності отриманих зразків паперу. В якійсь мірі це припущення підтверджується зниженням каламутності підсіткової води. З приводу зниження каламутності можна сказати наступне. Навряд чи таке утримання волокна, як на листовідливному апараті, буде досягнуто в виробничих умовах. Однак тенденція до збільшення утримання

волокна при використанні АПС повинна зберігатися і в виробничих умовах. Правильне застосування комбінацій деяких АПС дозволяє не тільки керувати ступенем флокуляції, розмірами і міцністю флокул, але і підвищувати ступінь утримання компонентів паперової маси, знижати рівень іонних забруднень в виробничих системах водокористування, уникати утворення відкладень на сітках і сукнах папероробної машини. Таким чином, проведені дослідження показали, що при застосуванні АПС за використання низькоякісного волокна – макулатури, можна досягнути високої ефективності утримання волокна на сітці, що призведе до зменшення твердих відходів і зниження забрудненості підстікових вод, про що свідчить зменшення каламутності підсіткової води навіть за високих ступенів млива маси.

Це призведе до значного зменшення витрат на зневоднення вловленого осаду та його захоронення. Крім того, підвищення ефективності роботи цехових та локальних очисних споруд забезпечить значне зменшення свіжої води на 1 тону продукції, що виготовляється, і дозволить зменшити забір природної води та скиди стічних вод в природні водоймища.

Таблиця 4.3 – Вплив виду АПС та їх витрат на ступінь утримання волокна на сітці ПРМ в залежності від ступеня млива маси при використанні макулатури марки МС-8В-3

Ступінь млива маси, °ШР	Вид АПС	Витрати АПС, кг/т	Маса утриманого волокна г, з м ³	Ступінь утримання волокна, %
50	-	0	-	83,5
	Luresin KS	2	63,3	89,5
		4	136,8	91,3
		10	142,7	94,4
	Eka WS 325	2	83,2	90,0
		4	151,8	91,7
		10	152,7	91,8
	Kymene 25X-Cel	2	88,2	90,4
		4	160	92,6
		10	162,5	92,7

Продовження таблиці 4.3

Ступінь млива маси, °ШР	Вид АПС	Витрати АПС, кг/т	Маса утриманого волокна г, з м ³	Ступінь утримання волокна, %	
	Fennostrength PA21	2	97,2	91,1	
		4	187,6	91,9	
		10	190,1	92,1	
	Ультрарез 200	2	103,2	92,1	
		4	238,2	93,8	
		10	245,2	94,0	
55	-	0	-	82,8	
	Luresin KS	2	126,1	89,7	
		4	213,7	91,4	
		10	215,6	91,9	
	Ека WS 325	2	141,1	90,1	
		4	324,4	94,7	
		10	323,7	94,7	
	Кумене 25Х- Cel	2	151,1	91,2	
		4	314,8	94,8	
		10	316,7	94,6	
	Fennostrength PA21	2	186,1	90,2	
		4	328,7	94,7	
		10	322,2	94,7	
	Ультрарез 200	2	254,1	92,9	
		4	336,5	95,0	
		10	337,6	95,2	
	60	-	0	-	78,9
		Luresin KS	2	325,3	93,7
4			443,3	96,0	
10			450,3	96,2	
Ека WS 325		2	357,3	93,8	
		4	451,3	96,2	
		10	454,3	96,3	
Кумене 25Х-Cel		2	369,3	94,1	
		4	459,4	96,4	
		10	462,8	96,5	
Fennostrength PA21		2	391,3	94,7	
		4	474,1	96,5	
		10	476,6	96,7	
Ультрарез 200		2	428,3	95,6	
		4	504,1	97,4	
		10	506,4	98,1	

Як видно із таблиць 4.2 - 4.3, ступінь утримання волокна для марки макулатури МС-5Б-2 за витрат АПС Ультрарез 200 2 кг/т складає 93,9 %, а для макулатури марки МС-8В-3 за тих же витрат АПС Ультрарез 200 - 95,6%. Це свідчить про те, що макулатуру марки МС-8В-3 можна використовувати у виробництві паперу та картону на рівні з макулатурою марки МС-5Б-2. Показник ступінь утримання, що склав максимальне значення 98,1 % дає нам змогу стверджувати, що дрібноволокниста фракція волокна не попадає в підсіткові води і не створює додаткове навантаження на систему водовикористання ПРМ.

Однак під час вибору АПС для кожного конкретного виробництва слід враховувати багато технологічних чинників, до числа яких відносяться вид волокнистих напівфабрикатів, витрата АПС в процесі виробництва паперу, ступінь водокористування підприємства і рівень його іонної забрудненості.

4.3 Оцінка ефективності АПС під час освітлення стічних вод

Враховуючи те, що виробництво паперу та картону передбачає сотні тисяч тонн сировини, це забезпечує як значну економію сировинних ресурсів, так і зниження антропогенного навантаження на довкілля за рахунок зменшення твердих і рідких відходів. Проте навіть за використання ХДР рівень забруднення підсіткових вод є досить суттєвим, каламутність таких вод сягати 2 г/дм³. Використовувати таку воду для промивання сукон і сіток, ущільнення сальників вакуум-насосів недопустимо, а використання природних вод призводить до підвищення водоемності на одиницю продукції, тому актуальною є проблема очищення частини підсіткових вод на локальних очисних спорудах. Враховуючи те, що використання АПС є катіонними полімерами, які ефективно взаємодіють з целюлозними волокнами та іншими негативно зарядженими частинками в композиції маси, доцільно їх використовувати як флокулянти в процесі очищення на локальних спорудах. Рішення проблеми ускладнюється під час зниження якості вихідної макулатури і при широкому використанні хімічних допоміжних речовин і наповнювачів. Тому необхідно було дослідити ефективність АПС під час освітлення виробничої води (підсіткової та з вакуум-формерів) і дуже

важливо досягти освітлення води на стадії відстоювання. Для вивчення процесів освітлення фільтрату відстоюванням була використана виробнича підсіткова вода та вода з вакуум-формерів з каламутністю 2900 мг /дм³ і 9540 мг /дм³ відповідно. Виробничу воду після інтенсивного перемішування з АПС відстоювали від 1 до 3 год. Для дослідження використано такі АПС як: Ультрарез 200 та Fennostrength PA 21, як найбільш ефективні при використанні для підвищення фізико-механічних властивостей паперу та глинозем .

Таблиця 4.4 - Вплив виду АПС та їх витрат на освітлення стічної підсіткової води

Вид АПС	Час освітлення, год	Початкова каламутність води, мг/дм ³	Витрата АПС, мг/дм ³	Кінцева каламутність води, мг/дм ³	Ступінь освітлення води, %
-	-	2900	-	-	-
Ультрарез 200	1	1100,1	0,5	685,4	37,6
			1	537,5	51,1
			2	502,3	54,3
			5	412,3	62,5
	2	922,1	0,5	579,0	37,2
			1	502,0	45,5
			2	478,3	48,1
			5	390,0	57,7
	3	890,2	0,5	520,0	42,0
			1	487,0	45,3
			2	400,5	55,0
			5	320,0	64,1
Fennostrength PA21	1	1100,1	0,5	700,6	36,3
			1	637,5	42,0
			2	564,9	48,6
			5	502,3	54,3
	2	922,1	0,5	672,0	27,1
			1	622,0	32,5
			2	514,6	44,2
			5	465,4	49,5
	3	890,2	0,5	560,3	37,0
			1	500,8	43,7

Продовження таблиці 4.4

Вид АПС	Час освітлення, год	Початкова каламутність води, мг/дм ³	Витрата АПС, мг/дм ³	Кінцева каламутність води, мг/дм ³	Ступінь освітлення води, %
			2	498,6	43,9
			5	432,6	51,4
Глинозем (витрати по Al ₂ O ₃)	1	1100,1	10	765,0	30,4
			20	620,4	43,6
	2	922,1	10	642,3	30,3
			20	520,1	43,0
	3	890,2	10	562,1	36,8
			20	440,3	50,5

Із таблиці 4.4 видно, що після відстоювання основна маса волокна осідає, і при цьому освітлення підсіткової води при використанні АПС Ультрарез 200 навіть за витрат 2 мг/дм³ відбувається досить ефективно. При цьому ефективність процесу освітлення збільшується зі збільшенням витрат АПС. Кращі результати було отримано при використанні АПС Ультрарез 200 за витрат 5 мг/дм³, в результаті чого ступінь освітлення склала 64,1 %. Найменшу ефективність забезпечив глинозем навіть за витрат 20 мг/дм³ – 52,4 %.

Каламутність води в основному обумовлена колоїдними і дрібнодисперсними домішками. Більшу частину з них складають залишки крохмалю, який потрапив в підсіткові води, мінеральні домішки, залишки наповнювачів.

При переході на замкнуту систему водокористування в оборотних водах відбувається концентрування забруднень. Зокрема, накопичення дисперсних речовин призводить до забруднення одягу машин, збільшення концентрацій мікроорганізмів – до інтенсивного слизеутворення обладнання, а висока мінералізація водних потоків в сукупності з деякими факторами визиває корозію обладнання. Відомо, що при відстоюванні полідисперсних суспензій на першому етапі осідають частинки з найбільшою гідравлічною крупністю. При

попередньому відстоюванні води з неї видаляється основна маса зважених часток, які можуть взаємодіяти з коагулянтами і флокулянтами. Тому можна знизити дози реагентів. Але з іншого боку, крупнодисперсні частки можуть бути центрами коагуляції або флокуляції та сприяти підвищенню ефективності очищення води. Тому попереднє відстоювання води з одного боку дозволяє видалити з неї частки з великою гідравлічною крупністю, знизити вміст завислих речовин, а отже зменшити витрати реагентів. Це підтверджують результати, наведені в таблиці 4.5. Аналіз літературних даних показав [69, 70, 75], що із загальної кількості свіжої води, що використовується, не більше ніж 30% витрачається безпосередньо на технологічні потреби (сприски паперо- і картоноробних машин, приготування хімікатів). Інша її частина витрачається на обслуговування обладнання (ущільнення, охолодження, створення водяного кільця вакуум-насосів, систем теплорекуперації).

Однак частина свіжої води може бути замінена водою, що повторно використовується після механічно-хімічного або біологічного очищення

Таблиця 4.5 - Вплив виду АПС та їх витрат на освітлення стічної води з вакуум-формерів

Вид АПС	Час освітлення, год	Початкова каламутність води, мг/дм ³	Витрата АПС, мг/дм ³	Кінцева каламутність води, мг/дм ³	Ступінь освітлення води, %
-	-	9540,0	-	-	-
Ультрарез 200	1	1979,6	0,5	931,5	52,3
			1	927,3	53,2
			2	918,6	53,6
			5	910,6	54,0
	2	1820,3	0,5	925,4	49,2
			1	916,3	49,6
			2	910,8	49,9
			5	905,3	50,3
	3	1790,4	0,5	918,5	48,7
			1	900,3	49,7
			2	899,4	49,8

Продовження таблиці 4.5

Вид АПС	Час освітлення, год	Початкова каламутність води, мг/дм ³	Витрата АПС, мг/дм ³	Кінцева каламутність води, мг/дм ³	Ступінь освітлення води, %
			5	890,2	50,28
Fennostrength PA21	1	1979,6	0,5	950,2	52,0
			1	943,0	52,3
			2	938,6	52,5
			5	930,4	53,5
	2	1820,3	0,5	943,0	48,2
			1	925,6	49,2
			2	920,3	49,4
			5	915,2	49,7
	3	1790,4	0,5	933,0	47,8
			1	903,4	49,5
			2	901,3	49,6
			5	900,0	49,7
Глинозем (витрати по Al ₂ O ₃)	1	1979,6	10	943,8	52,3
			20	930,0	53,0
	2	1820,3	10	933,1	48,7
			20	920,6	49,4
	3	1790,4	10	922,0	48,5
			20	918,5	48,6

Встановлено, що ефективність процесу освітлення збільшується зі збільшенням витрат АПС. Кращі результати було отримано при використанні АПС Ультрарез 200 за витрат 5 мг/дм³, у результаті чого ступінь освітлення склав 50,28 %. У даній роботі ефективність АПС при освітленні використовували лише методом відстоювання. Очевидно, що дані реагенти також можуть мати високу ефективність під час очищення води методом флотації та доочищення методом фільтрування. Із досвіду експлуатації очисних споруд відомо, що каламутність води на механічних фільтрах знижується на 1-2 порядки у порівнянні з відстоюванням води.

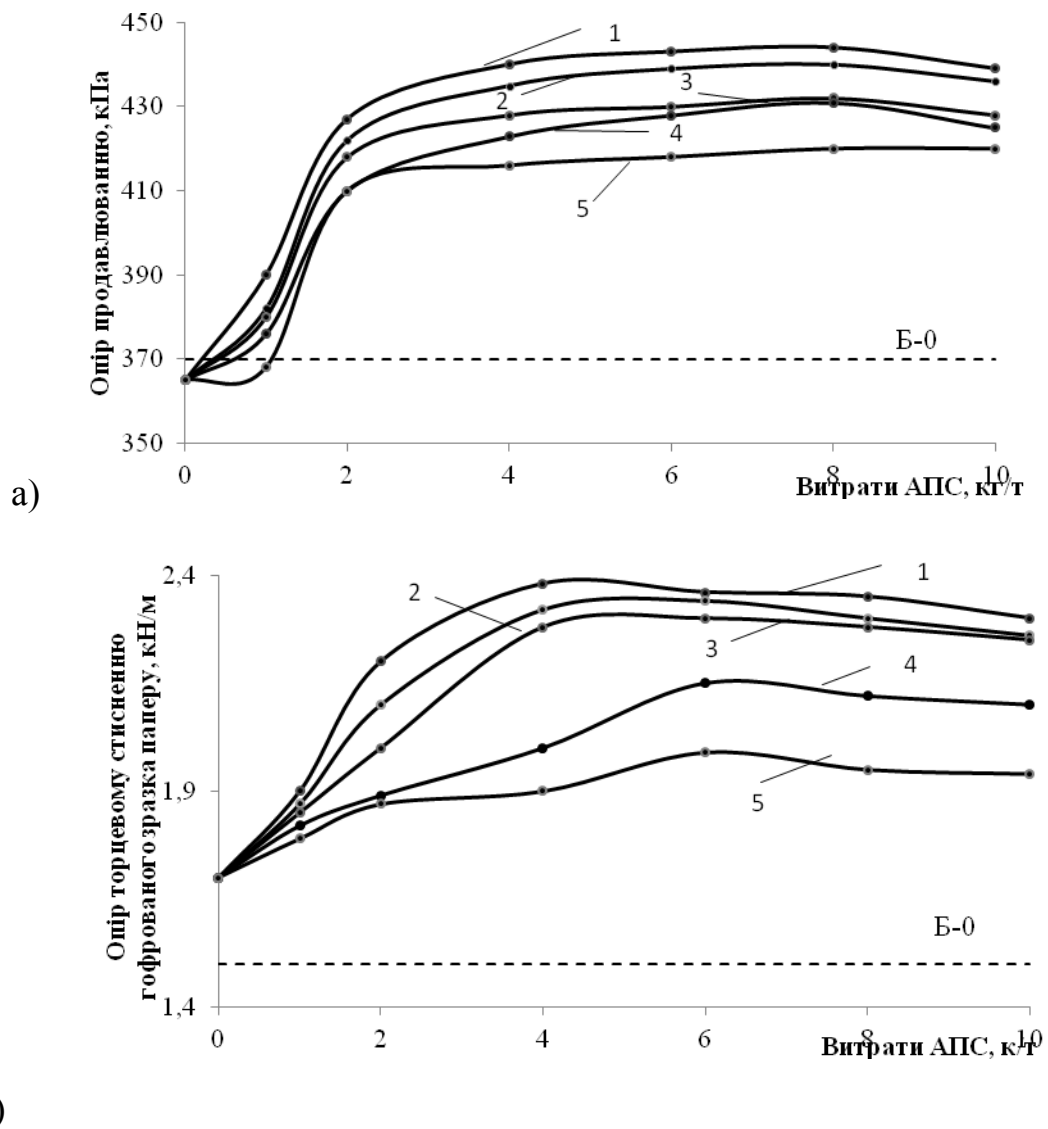
4.4 Вплив витрат амфотерних полімерних смол на фізико-механічні показники паперу для гофрування

Утилізація макулатури є складним і проблематичним завданням для підприємств, які виробляють різні види паперу і картону. Відходи паперу та картону не можна переробляти нескінченну кількість разів. При кожній наступній переробці волокна стають коротшими і в кінцевому результаті вони вже непридатні для виготовлення паперу та картону. Визначено, що властивості волокон різко знижуються після 3-4 циклів перероблення. При цьому простежити, скільки разів одні й ті ж волокна перероблялися неможливо. Внаслідок багаторазового використання макулатури у виробництві паперу і картону більше ніж 50% її має низькі паперотворні властивості, що супроводжується збільшенням зольності і вмістом дрібноволокнистої фракції.

Залежно від виду продукції, використовуваної сировини, склад макулатури істотно змінюється. При значному її утриманні в композиції паперу погіршуються як фізико-механічні показники, так і якість продукції. Одним з варіантів зниження обсягів утворення твердих відходів, які необхідно піддати утилізації, є їх повторне використання у виробництві.

Для оцінки ефективності використання АПС на фізико-механічні показники паперу для гофрування в лабораторних умовах виготовлено серію зразків паперу масою 140 ± 8 г/м² із використанням макулатури наступних марок: МС-5Б-2, МС-6Б-3, МС-7Б-2 та МС-8В-3 [164]. Витрату досліджуваних АПС варіювали в межах від 1 до 10 кг/т від а.с. волокна з додаванням до волокнистої суспензії розчину смоли Ультрасайз 200 з витратою 2 кг/т. Ступінь млива волокнистої суспензії для марок макулатури МС-5Б-2, МС-6Б-3, МС-7Б-2 складав 45 ± 2 °ШР, а для МС-8В-3 - 55 ± 2 °ШР. Визначення якісних показників волокнистої суспензії проводили згідно з методикою, описаною у розділі 2 (п.2.2.2), а виготовлення серії зразків паперу в лабораторних умовах та визначення їх фізико-механічних показників проводили згідно з методикою, описаною у розділі 2 (п.2.2.2). Залежності основних фізико-механічних показників зразків паперу для гофрування,

виготовлених із макулатури марки МС-5Б-2, від витрат АПС в залежності від марок макулатури наведено рисунках 4.6-4.7. Із графічних залежностей, наведених на рисунку 4.6, видно, що всі види АПС, що використовувалися під час проведення досліджень, позитивно впливають на фізико-механічні показники зразків паперу для гофрування, виготовлених із макулатури марки МС-5Б-2, і підвищують їх значення у порівнянні із зразками паперу, виготовлених без додавання АПС.

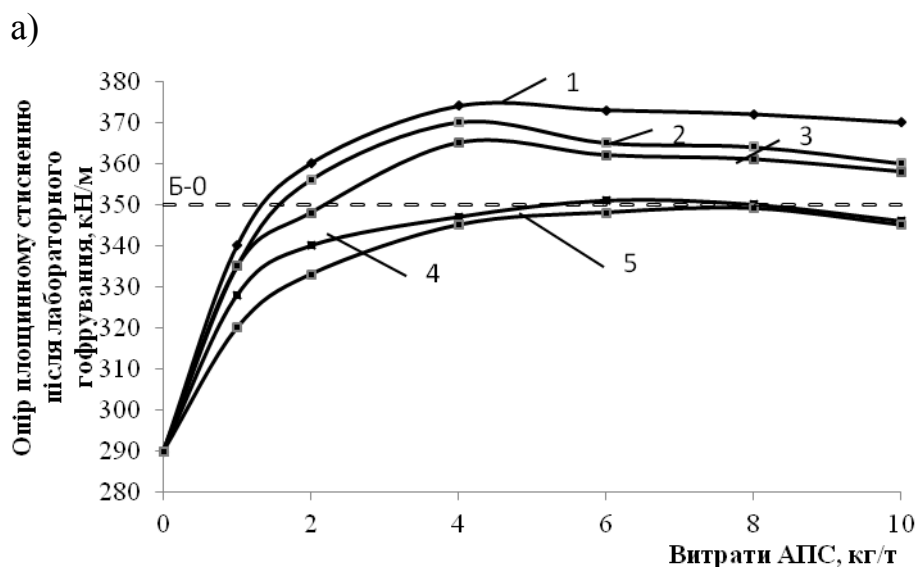
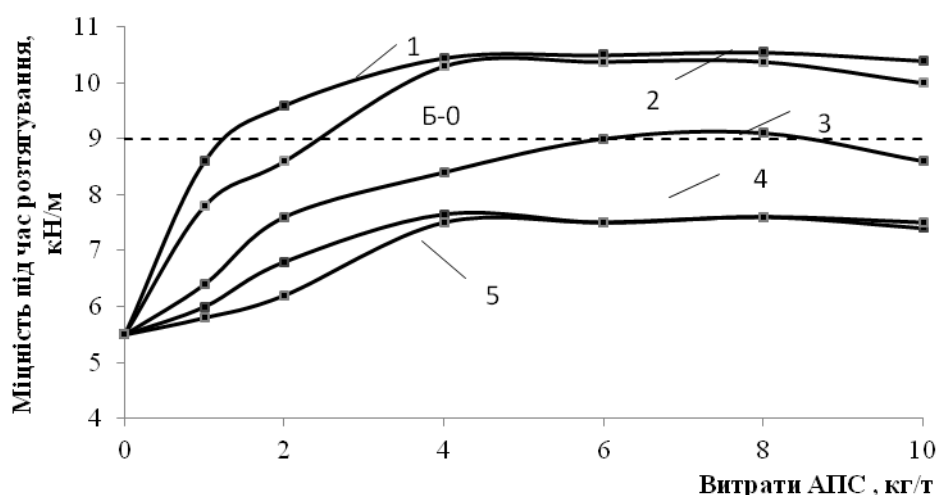


1 - Ультрарез 200; 2 - Fennostrength PA21; 3 - Kymene 25X-Cel; 4 - Ека WS 325; 5 - Luresin KS

Рисунок 4.6 – Залежність опору продавлюванню (а) та опору торцевому стисненню гофрованого зразка паперу (б) від витрат АПС із використанням

макулатури марки МС-5Б-2 (пунктирною лінією показано вимоги стандарту [139] для марки Б-0 паперу для гофрування)

Так, наприклад, підвищення витрат всіх видів АПС, що використовувалися під час проведення досліджень, призводить до зростання показника опору продавлюванню в залежності від виду АПС від 7 до 21% у порівнянні із зразками паперу, виготовлених без додавання АПС.



б)

1- Ультрарез 200; 2 - Fennostrength PA21; 3 - Kумene 25X-Cel; 4 - Ека WS 325; 5 - Luresin KS

Рисунок 4.7 – Залежність опору площинному стисненню після лабораторного гофрування (а) та міцності під час розтягування (б) від витрат АПС

із використанням макулатури марки МС-5Б-2 (пунктирною лінією показано вимоги стандарту [137] для марки Б-0 паперу для гофрування)

Найвищий приріст цього показника спостерігається за використання АПС Ультрарез 200 за витрати 4 кг/т продукції. За подальшого підвищення витрат Ультрарез 200 в межах від 6 до 10 кг/т продукції, значення показника опору продавлювання зростає лише на 12-13% у порівнянні із досягнутим значенням показника

Ще більш позитивний вплив витрат АПС спостерігається на зміну значень величин опору торцевого стиснення гофрованого зразка паперу (рисунок 4.6 б) та площинного стиснення після лабораторного гофрування зразків паперу із макулатури марки МС-5Б-2 (рисунок 4.7 а), які є показниками жорсткості паперу для гофрування.

Із графічних залежностей, наведених на рисунках 4.6-4.7 також слідує, що тільки АПС Ультрарез 200 і Fennostrength PA21 за витрати на рівні 3-4 кг/т паперу для гофрування задовольняють усім вимогам до паперу для гофрування марки Б-0 [137] за показниками міцності до цього паперу. Разом з тим, максимальні значення усіх показників міцності паперу для гофрування можливо отримати за витрати смоли Ультрарез 200 4 кг/т паперу із використанням як сировини макулатури марки МС-5Б-2.

Так, наприклад, за витрати АПС Ультрарез 200 в кількості 4 кг/т спостерігаються максимальні значення показників, а саме: опору торцевому стисненню гофрованого зразка паперу - 2,38 кН/м (рисунок 4.6 б), опору площинному стисненню після лабораторного гофрування - 374 Н (рисунок 4.7 а), міцності під час розтягування - 10,5 кН/м (рисунок 4.7 б).

Таким чином, використання АПС Ультрарез 200 з витратою 4 кг/т готової продукції дозволяє підвищити значення показника опору площинному стисненню після лабораторного гофрування на 29 %, а опору торцевого стиснення гофрованого зразка паперу - на 42 %. Зростання значень вказаних показників з точки зору наукового обґрунтування пояснюється тим, що показники жорсткості

паперу в значній мірі залежать від жорсткості не тільки самих волокон, а і міцності міжволоконних зв'язків, зокрема водневих зв'язків. Автор вважає, що вказані види зв'язки додатково утворюються між функціональними групами АПС і гідроксильними групами целюлози, що доказано результатами досліджень, висвітлених в розділі 3.

Разом з тим, як видно графічних залежностей, наведених на рисунках 4.6 - 4.7, використання таких АПС, як Ека WS 325 та Luresin KS дає можливість отримати зразки паперу для гофрування із макулатури марки МС-5Б-2 з фізико-механічними показниками, які нижчі, ніж відповідні показники з використанням АПС, таких як Ультрарез 200 і Fennostrength PA21 (приріст показників склав лише 10-17% у порівнянні із зразками паперу, виготовлених без додавання АПС).

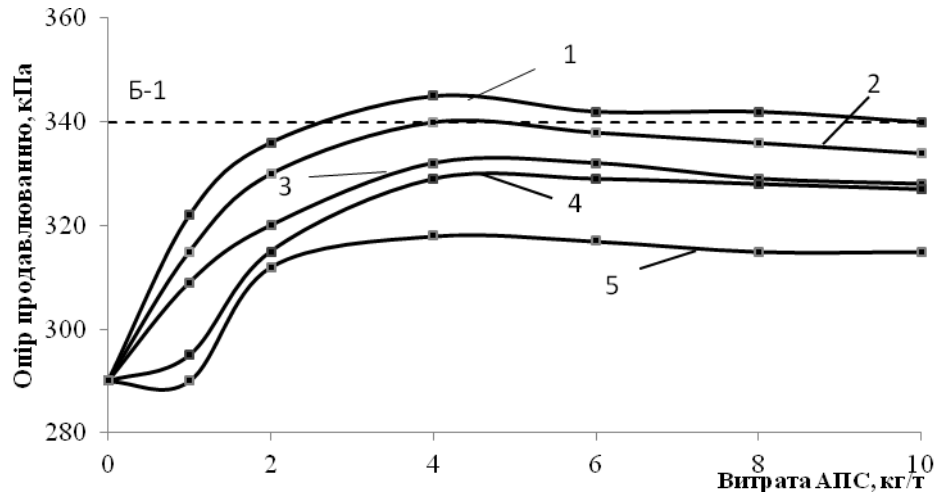
За ефективністю позитивного впливу (в порядку зростання) на фізико-механічні показники зразків паперу для гофрування, виготовлених із макулатури марки МС-5Б-2, досліджувані види АПС розташовуються у такій послідовності: Luresin KS — Ека WS 325 — Кумене 25Х-Сел — Fennostrength PA21 — Ультрарез 200 (4.1)

Якщо проаналізувати отриману послідовність розташування досліджуваних в даній роботі видів АПС (4.1), то отримані закономірності їх позитивного впливу на фізико-механічні показники зразків паперу для гофрування відповідають тенденціям зростання відносного вмісту азетидинових груп у макромолекулах відповідних амфотерних полімерних смол, а також підтверджують висновки, отримані авторами досліджень, проведеними в роботі [165] стосовно впливу азетидинових груп на показники міцності паперу.

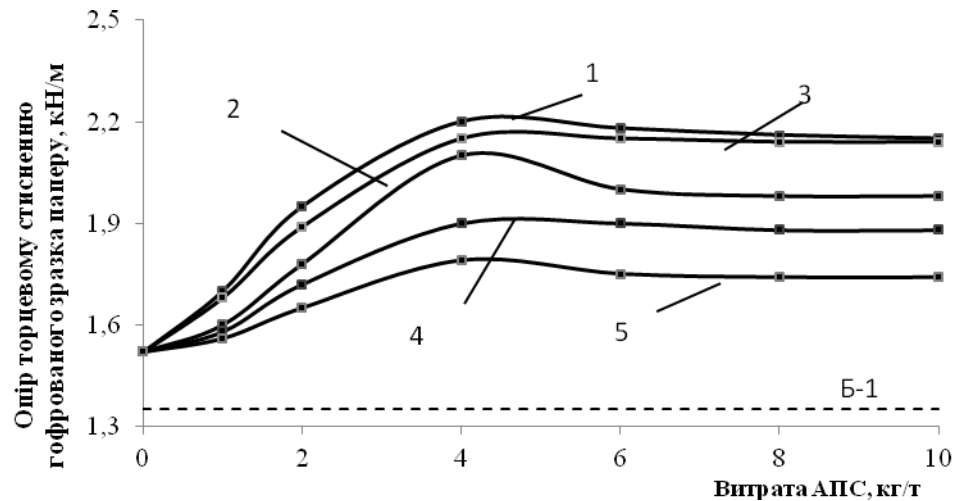
Для порівняння впливу використання АПС в процесі виготовлення паперу для гофрування із макулатури таких марок, як МС-6Б-3, МС-7Б-2 і МС-8В-3 на фізико-механічні показники паперу, в роботі одержано і досліджено лабораторні зразки паперу, результати у вигляді графічних залежностей яких наведено на рисунках 4.8 - 4.13.

Із графічних залежностей, наведених в рисунках 4.8 - 4.13 слідує, що із додаванням досліджуваних АПС в волокнисту масу, приготовлену із макулатури

марок МС-6Б-3, МС-7Б-2 та МС-8В-3 відбувається підвищення всіх показників міцності паперу для гофрування.



а)



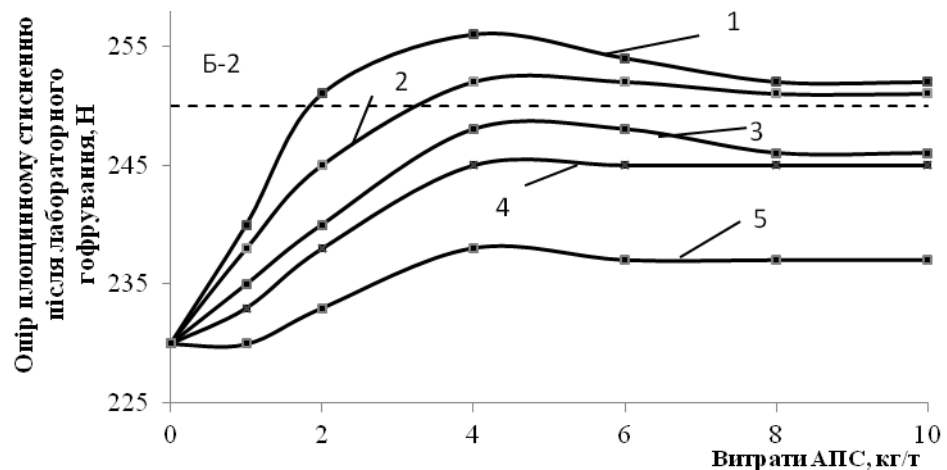
б)

1 - Ультраз 200; 2 - Fennostrength PA21; 3 - Kymene 25X-Cel; 4 - Eka WS 325; 5 - Luresin KS

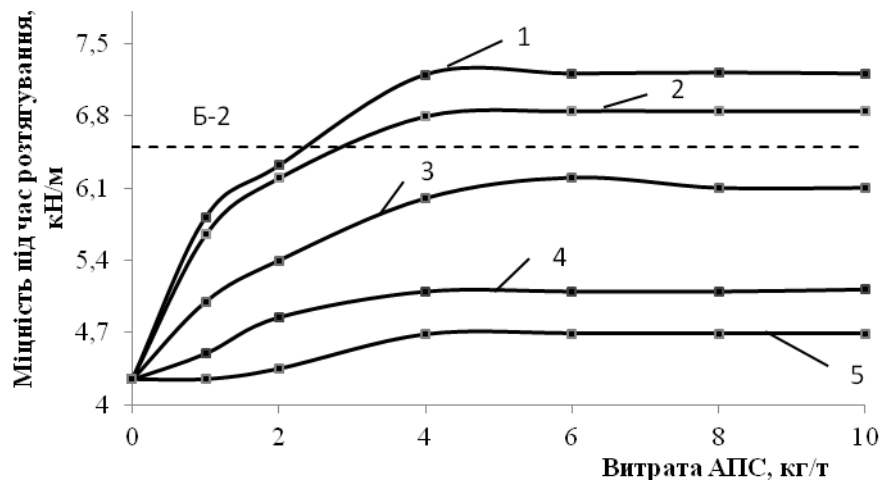
Рисунок 4.8 – Залежність опору продавлюванню (а) та опору торцевому стисненню гофрованого зразка паперу (б) від витрат АПС із використанням макулатури марки МС-6Б-3 (пунктирною лінією показано вимоги стандарту [137] для марки Б-1 паперу для гофрування)

Разом з тим, зростання показників міцності паперу для гофрування в процесі додавання АПС відбувається по різному в залежності від марки

макулатури.



а)



б)

1 - Ультраз 200; 2 - Fennostrength PA21; 3 - Kymene 25X-Cel; 4 - Eka WS 325; 5 - Luresin KS

Рисунок 4.9 – Залежність опору площинному стисненню після лабораторного гофрування (а) та міцності під час розтягування (б) від витрат АПС із використанням макулатури марки МС-6Б-3 (пунктирною лінією показано вимоги стандарту [137] для марки Б-2 паперу для гофрування)

Так, у випадку використання як сировини макулатуру марки МС-6Б-3 показник опору продавлюванню зростає на 9-19% в залежності від витрат і типу

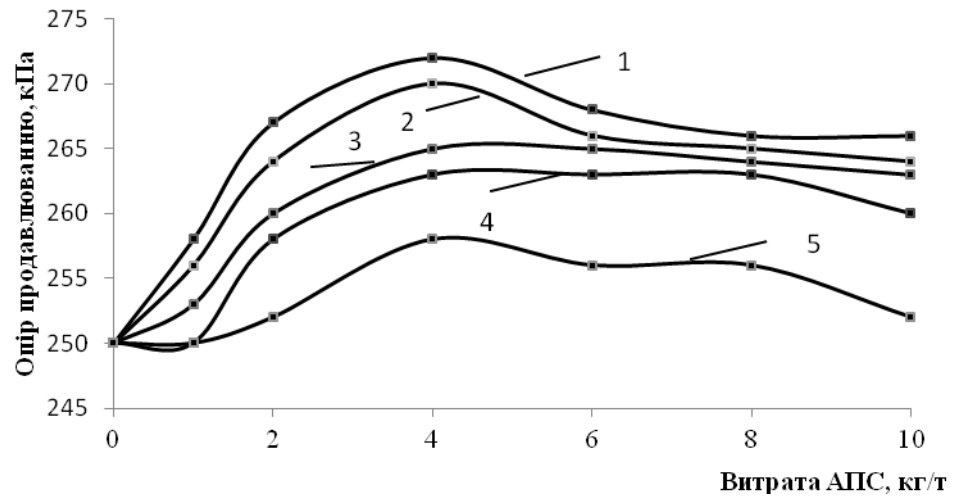
АПС у порівнянні із зразками паперу, виготовлених без додавання АПС. У випадку використання як сировини макулатуру марки МС-7Б-2 аналогічний показник підвищується тільки на 6-11% у порівнянні із зразками паперу, виготовлених без додавання АПС, а для макулатури марки МС-8В-3 – на 5-38 % у порівнянні із зразками паперу, виготовлених без додавання АПС.

Із даних, наведених в рисунках 4.8-4.13 видно, що із додаванням досліджених АПС в волокнисту масу макулатури марок МС-6Б-3, МС-7Б-2 і МС-8В-3 призвело до збільшення всіх показників якості паперу для гофрування. Але покращення показників якості паперу для гофрування з використанням АПС відбувається по різному для різних марок макулатури. Так, у процесі виготовлення паперу із макулатури марки МС-6Б-3 опір продавлюванню зростає на 9-19% в залежності від витрат і типу АПС, для паперу із макулатури марки МС-7Б-2 тільки на 6-11%, а для паперу із макулатури марки МС-8В-3 – на 5-38 %.

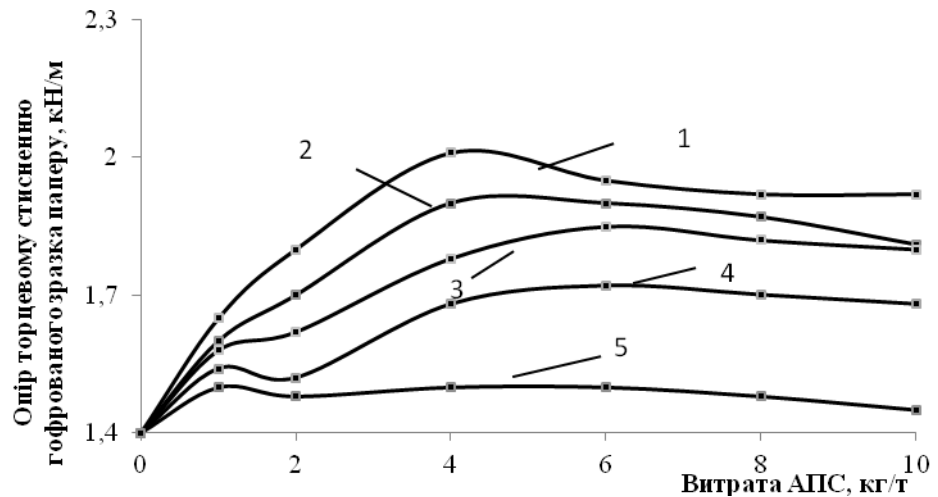
Отримані в процесі проведення досліджень результати закономірно пояснюються різними властивостями вказаних марок макулатури. Так, наприклад, макулатура марки МС-7Б-2 - це використані книжки, журнали та зошити, в процесі виготовлення яких використовують не тільки проклеюючі речовини, але і наповнювачі та фарби. В результаті повторного використання даної волокнистої сировини у вигляді макулатури створюється підвищений вміст не тільки органічних водорозчинних, але і мінеральних речовин, які негативно впливають на процеси взаємодії АПС з волокном.

Аналогічна закономірність спостерігається і для показників жорсткості, а саме: опору площинному стисненню після лабораторного гофрування та опору торцевому стисненню гофрованого зразка паперу. Для зразків паперу, виготовлених із макулатури марки МС-6Б-3 вищевказані показники жорсткості зростають на 6-11% та 12-30% у порівнянні із зразками паперу, виготовлених без додавання АПС, відповідно.

Разом з тим, для зразків паперу, виготовленого із макулатури марки МС-7Б-2, вищевказані показники підвищуються тільки на 3-8% і 8-25%, відповідно.



а)



б)

1 - Ультрарез 200; 2 - Fennostrength PA21; 3 - Kumene 25X-Cel; 4 - Ека WS 325; 5 - Luresin KS

Рисунок 4.10 – Залежність опору продавлюванню (а) та опору торцевому стисненню гофрованого зразка паперу (б) від витрат АПС із використанням макулатури марки МС-7Б-2

І знову ж, як і у випадку паперу, виготовленого із макулатури марки МС-5Б-2, найбільше підвищення показників міцності паперу із вищенаведених марок макулатури спостерігається за використання АПС Ультрарез 200 за витрати АПС в кількості 4 кг/т паперу. Подальше підвищення витрат як Ультрарез 200, так і інших АПС в межах від 6 до 10 кг/т призводить навіть до незначного зниження показників.

Так, наприклад, для паперу із макулатури марки МС-6Б-3 і використанні АПС Кумене 25Х-Сел та Ека WS 325 значення показника опору продавлювання зростає навіть за витрат 8 кг/т на 1-2%, а вже за витрат 10 кг/т зменшується на 0,5% у порівнянні з витратами АПС 4 кг/т.

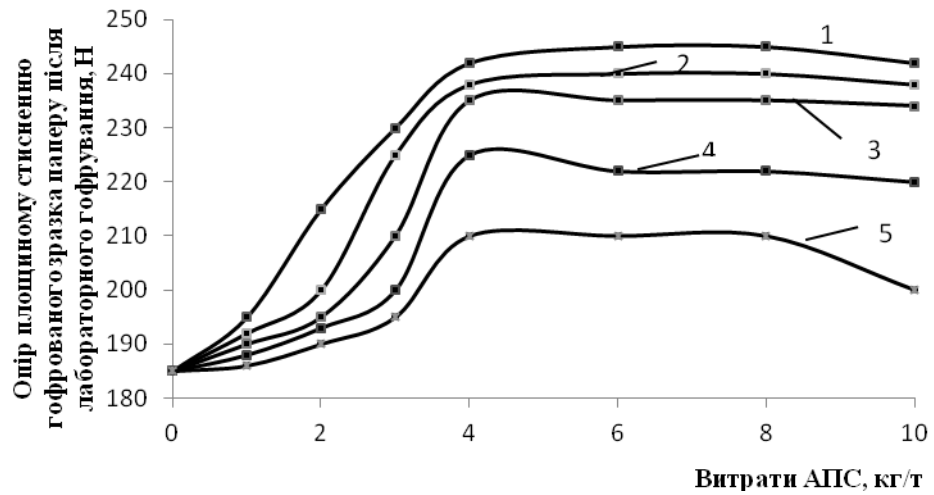
Так, наприклад, для зразків паперу, виготовлених із макулатури марки МС-6Б-3 за використання АПС Кумене 25Х-Сел та Ека WS 325 значення показника опору продавлювання зростає навіть за витрат 8 кг/т на 1-2%, а вже за витрат 10 кг/т його величина зменшується на 0,5% у порівнянні з результатами, отриманими за витрати АПС 4 кг/т продукції.

Аналогічна закономірність спостерігається для показника опору продавлюванню для зразків паперу, виготовлених із макулатури марки МС-7Б-2 у випадку використання усіх досліджуваних видів АПС.

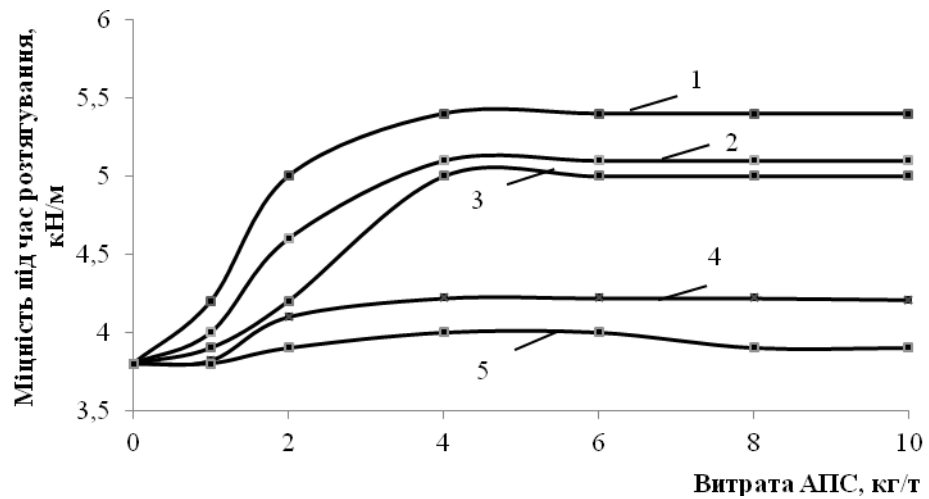
Щодо показника опору торцевому стисненню гофрованого зразка паперу, то тільки у випадку застосування АПС Ультрарез 200 максимальне його значення, а саме: 2,01 кН/м досягається за витрати 4 кг/т, за використання інших видів АПС підвищення значення даного показника відбувається тільки до величини 1,7-1,81 кН/м, навіть за витрати АПС 10 кг/т.

Аналогічні закономірності спостерігаються і у випадку показника опору площинному стисненню після лабораторного гофрування: спочатку вказаний показник зростає за витрат від 1 до 8 кг/т для всіх видів досліджуваних АПС, а вже за витрат АПС 10 кг/т даний показник знижується на 0,5-1 %.

Із наведених на рисунках 4.8 - 4.11 даних видно, що для зразків паперу, виготовлених із макулатури марок МС-6Б-3 і МС-7Б-2, показник міцності під час розтягування зростає (за використання різних видів АПС) на 14-40% (для МС-6Б-3)



а)

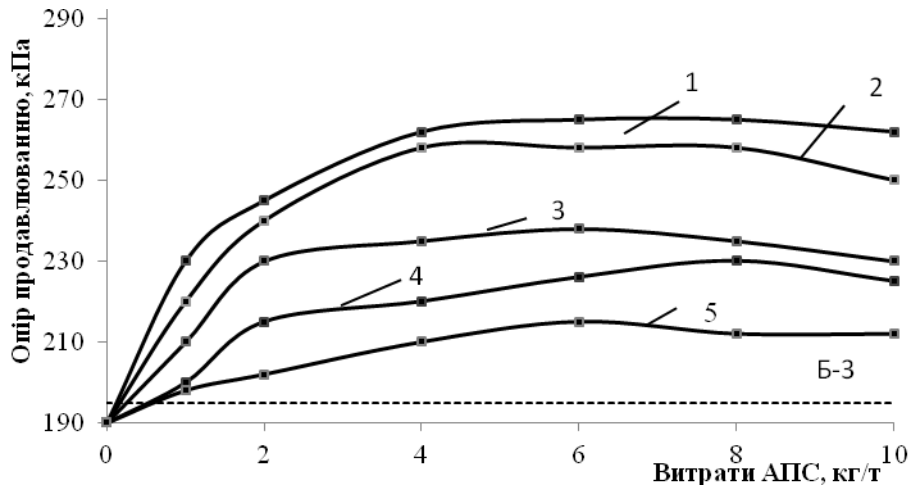


б)

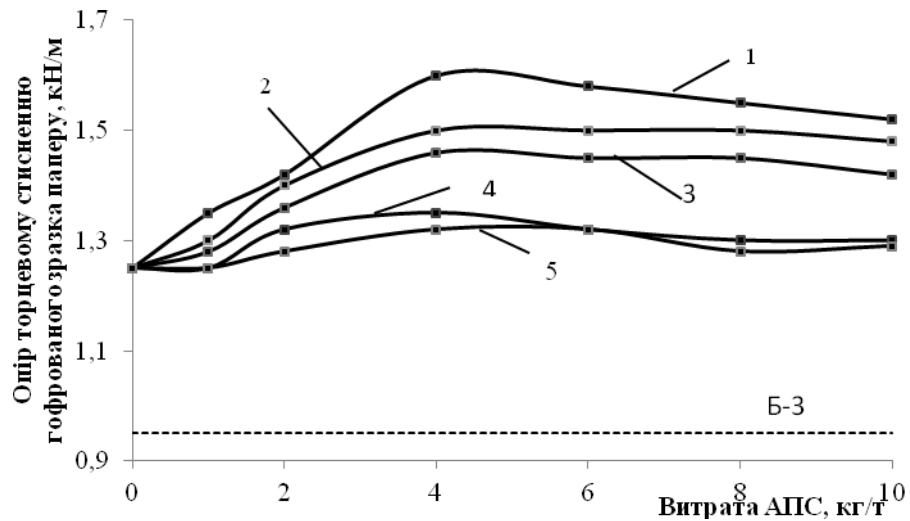
1 - Ультраз 200; 2 - Fennostrength PA21; 3 - Kumene 25X-Cel; 4 - Eka WS 325; 5 - Luresin KS

Рисунок 4.11 – Залежність опору площинному стисненню після лабораторного гофрування (а) та міцності під час розтягування (б) від витрат АПС із використанням макулатури марки МС-7Б-2

та 20-65% (для МС-7Б-2) у порівнянні із зразками паперу, виготовлених без додавання АПС, а подальше додавання АПС до 10 кг/т не покращує цей фізико-механічний показник паперу для гофрування.



а)



б)

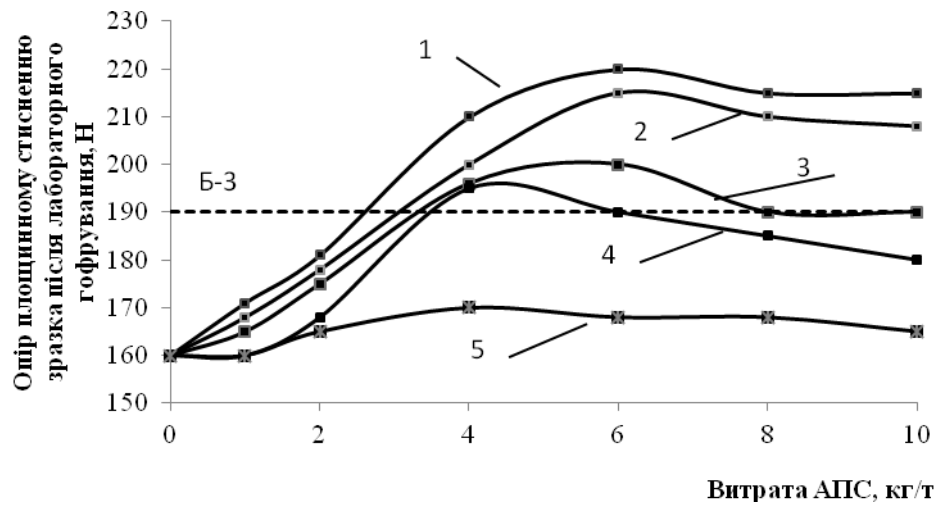
1 - Ультраз 200; 2 - Fennostrength PA21; 3 - Kumene 25X-Cel; 4 - Eka WS 325; 5 - Luresin KS

Рисунок 4.12 – Залежність опору продавлюванню (а) та опору торцевому стисненню гофрованого зразка паперу (б) від витрат АПС із використанням макулатури марки МС-8В-3 (пунктирною лінією показано вимоги стандарту [167] для марки Б-3 паперу для гофрування)

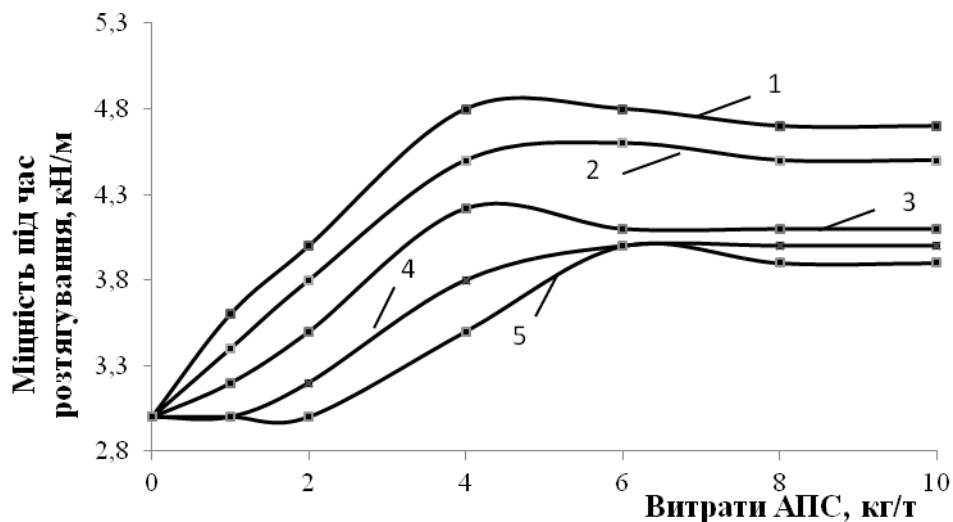
На рисунках 4.12 – 4.13 наведено залежності впливу витрат досліджуваних АПС на фізико-механічні показники зразків паперу для гофрування, виготовлених із макулатури марки МС-8В-3.

Як видно із наведених на рисунках 4.12 – 4.13 графічних залежностей,

спостерігаються такі ж закономірності у зміні значень фізико-механічних показників зразків паперу за збільшення витрат досліджуваних АПС.



а)



б)

1 - Ультраз 200; 2 - Fennostrength PA21; 3 - Kymene 25X-Cel; 4 - Eka WS 325; 5 - Luresin KS

Рисунок 4.13 – Залежність опору площинному стисненню після лабораторного гофрування (а) та міцності під час розтягування (б) від витрат АПС із використанням макулатури марки МС-8В-3 (пунктирною лінією показано вимоги стандарту [137] для марки Б-3 паперу для гофрування)

Так, наприклад, показник опору продавлювання підвищується на 10 – 38% у порівнянні із зразками паперу, виготовлених без додавання АПС в залежності від

витрат і типу АПС, приріст показника опору площинному стисненню після лабораторного гофрування за витрати АПС Ультрарез 200 у кількості 4 кг/т продукції складає 32% у порівнянні із зразками паперу, виготовлених без додавання АПС, а АПС Luresin KS за тих же витрат – 7% у порівнянні із зразками паперу, виготовлених без додавання АПС.

Таким чином, на основі аналізу графічних залежностей, наведених на рисунках 4.12 – 4.13, можна зробити висновок, про те, що найбільший приріст показників міцності паперу для гофрування, виготовлених із усіх марок макулатури спостерігається за використання АПС Ультрарез 200 за витрати 4 кг/т продукції.

Разом з тим, на основі аналізу графічних залежностей, наведених на рисунках 4.12 – 4.13, можна зробити висновок про те, що найбільшу різницю приросту показників міцності паперу для гофрування (за нижчого за значенням відповідного базового показника) отримано саме для паперу, виготовленого із макулатури марки МС-8В-3 [165].

Для визначення математичних залежностей фізико-механічних показників зразків паперу для гофрування, виготовлених із макулатури марки МС-5Б-2 з використанням АПС, від основних технологічних параметрів (факторів) процесу формування паперового полотна використано повний факторний експеримент виду 3^2 [155]. На фізико-механічні показники паперу для гофрування впливають такі фактори, як: ступінь млива волокнистої маси, витрата АПС та інших компонентів композиційного складу волокнистої маси (наповнювачів; речовин, що проклеюють та забезпечують білість паперу), вид волокнистого напівфабрикату, довжина волокна, температура маси, тощо. Але в роботі в якості факторів, які впливають на процес одержання паперу для гофрування із макулатури з використанням АПС, вибрано наступні змінні (x_i): x_1 – ступінь млива, $^0\text{ШР}$ і x_2 – витрати АПС, кг/т, оскільки інші вищеперераховані фактори були сталими. Значення рівнів та інтервалів варіювання факторів x_i наведено у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 – Значення рівнів та інтервалів варіювання факторів процесу зневоднення волокнистої маси

Незалежні змінні	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
	-1	0	+1	
Ступінь млива, °ШР	45	50	55	5
Витрати АПС, кг/т	2	4	6	2

Вихідними змінними (параметрами оптимізації) Y_i , що визначають якість паперу для гофрування, вибрано наступні фізико-механічні показники паперу для гофрування: Y_1 – опір продавлюванню, кПа; Y_2 – опір площинному стисненню паперу після лабораторного гофрування, Н; Y_3 – опір торцевому стисненню гофрованого зразка паперу, кН/м; Y_4 – міцність під час розтягування, кН/м; Y_5 – поверхнева вбирність води по Кобб₃₀, г/м².

Розраховані за програмою STAT-SENS [153], адекватні рівняння регресії для досліджених вихідних змінних Y_i в кодованій формі мають наступний вид:

Опір продавлюванню, кПа

$$Y_1 = 436,11 + 9,67x_1 + 3,17x_2 - 0,75x_1x_2 - 1,67x_1^2 - 2,17x_2^2 \quad (4.4)$$

Опір площинному стисненню паперу після лабораторного гофрування, Н

$$Y_2 = 371,44 + 2,83x_1 + 3,67x_2 - 1,75x_1x_2 - 9,17x_1^2 - 5,67x_2^2 \quad (4.5)$$

Опір торцевому стисненню гофрованого зразка паперу, кН/м

$$Y_3 = 2,35 + 0,075x_1 - 0,012x_2 + 0,003x_1x_2 - 0,058x_1^2 - 0,068x_2^2 \quad (4.6)$$

Міцність під час розтягування, кН/м

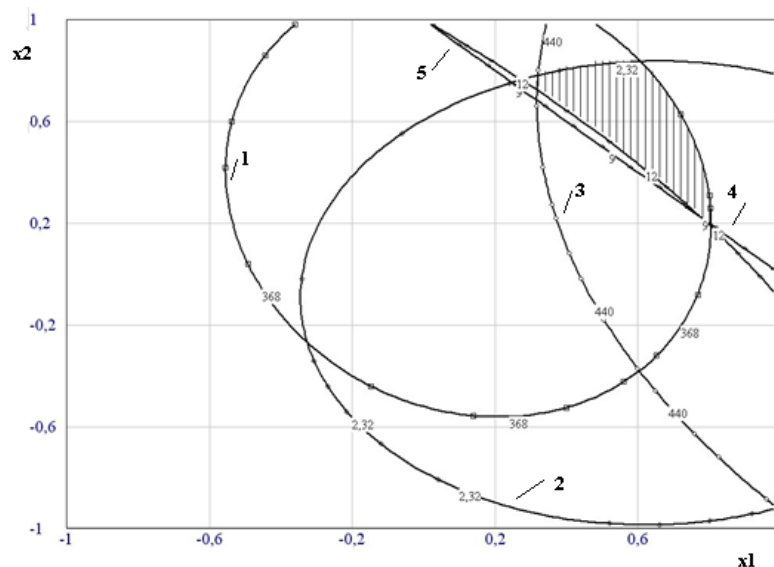
$$Y_4 = 8 + 1x_1 + 1x_2 + 6,6613E-14x_1^2 + 7,6383E-14x_2^2 \quad (4.7)$$

Поверхнева вбирність води по Кобб₃₀, г/м²

$$Y_5 = 17,33 - 6,17x_1 - 4,33x_2 + 1,0x_1x_2 + 0,5x_1^2 - 1,0x_2^2 \quad (4.8)$$

Отримані рівняння регресії дозволяють за величиною і знаком коефіцієнтів регресії оцінити інтенсивність впливу кожного із факторів x_i на показники міцності паперу для гофрування y_i .

Таким чином, з отриманих рівнянь 4.4–4.8 видно, що опір продавлюванню, опір площинному стисненню паперу після лабораторного гофрування, міцність під час розтягування збільшуються із підвищенням ступеня млива та витрат АПС, а опір торцевому стисненню гофрованого зразка паперу збільшується із підвищенням ступеня млива і зменшенням витрат АПС. Значення поверхневої вбирності води по Кобб₃₀, як видно із рівняння 4.8, також зменшується із підвищенням ступеня млива і витрат АПС.



1- опір площинному стисненню паперу після лабораторного гофрування, Н, 2- опір торцевому стисненню гофрованого зразка паперу, кН/м; 3- опір продавлюванню, кПа, 4- міцність під час розтягування, кН/м, 5- поверхнева вбирність води по Кобб₃₀, г/м²

Рисунок 4.14 – Компромісна область процесу виготовлення паперу для гофрування:

За знайденими статистичними рівняннями регресії $Y_1 - Y_5$ (рівняння 4.4-4.8) проведено оптимізацію шляхом згортки окремих критеріїв оптимальності, а також визначено компромісну область проведення процесу одержання паперу для гофрування в залежності від основних технологічних параметрів (x_i), яка наведена на рисунку 4.14. Заштрихована частина рисунку 4.14 є тією компромісною областю проведення процесу одержання паперу для гофрування, яка дозволяє

одержати значення вихідних перемінних в допустимих інтервалах. Як видно із рисунку 4.14, оптимальна область характеризується значеннями x_i в кодовій формі в межах від 0,35 до 0,78 для x_1 і від 0,22 до 0,75 для x_2 .

Точка оптимуму спостерігається за умов, коли значення факторів x_1 і x_2 набувають таких значень x_i : в кодованій формі $x_1 = 0,61$ і $x_2 = 0,46$ або в натуральних одиницях x_1 (ступінь млива) = 50 ± 2 °ШР, x_2 (витрати АПС) = 4 кг/т.

Фізико-механічні показники паперу для гофрування, виготовлені із макулатури марки МС-5Б-2 за технологічними параметрами, у точці оптимуму, мають наступні значення: опір продавлюванню – 444 кПа; опір площинному стисненню паперу після лабораторного гофрування – 371 Н; опір торцевому стисненню гофрованого зразка паперу – 2,36 кН/м; міцність під час розтягування – 10 кН/м; поверхнева вбирність води по Кобб₃₀ – 17 г/м², що відповідають вимогам стандарту [135] до паперу для гофрування марки Б-0

4.5 Вплив витрат амфотерних полімерних смол на фізико-механічні показники картону для плоских шарів гофрованого картону

Макулатура як вторинна сировина при повторному використанні утворює велику кількість дрібного волокна. При цьому кількість дрібного волокна зростає зі збільшенням циклів її перероблення. На кількість дрібного волокна у підсітковій воді у багатьох випадках впливає вид напівфабрикату, що використовується, технологія розмелювання, тип формуючого пристрою та інтенсивність процесу формування. Використання дрібного волокна при виробництві картону дозволить не тільки економічно витратити якісне волокно, а також надасть можливість збільшити показники міцності паперу і картону, що покращить умови охорони навколишнього середовища.

У вітчизняній і світовій практиці підприємства целюлозно-паперової галузі з метою виробництва картону для плоских шарів гофрованого картону як основний волокнистий напівфабрикат в композиції, зазвичай, використовують макулатуру різних марок, зокрема МС-5Б-2 та МС-8В-3.

Для оцінки ефективності використання АПС на фізико-механічні показники картону для плоских шарів гофрованого картону в лабораторних умовах виготовлено серію зразків картону масою 175 ± 5 г/м² різного композиційного складу з використанням макулатури марок: МС-5Б-2 та МС-8В-3 у різних співвідношеннях.

Визначення якісних показників волокнистої суспензії проводили згідно з методикою, описаною у розділі 2 (п.2.2.1), а виготовлення серії зразків паперу в лабораторних умовах та визначення їх фізико-механічних показників проводили згідно з методикою, описаною у розділі 2 (п.2.2.1).

Результати виконаних досліджень, а саме: залежності фізико-механічних показників, таких як: опір продавлюванню, руйнівне зусилля під час стиснення кільця і поверхнева вбирність води під час однобічного змочування для лабораторних зразків картону для плоских шарів гофрованого картону в залежності від витрат АПС Ультрарез 200 наведено в таблиці 4.8.

Фізико-механічні показники отриманих лабораторних зразків картону для плоских шарів гофрованого картону визначалися згідно з прийнятими методиками (підрозділ 2.2.2). Значення опору продавлювання, руйнівного зусилля під час стиснення кільця і поверхневої вбирності води під час однобічного змочування для лабораторних зразків картону в залежності від витрат АПС Ультрарез 200 від 1 кг/т до 10 кг/т наведено в таблиці 4.7.

Із наведених у таблиці 4.7 результатів проведених досліджень можливо зробити наступні висновки, що збільшення (на перших етапах) витрат АПС Ультрарез 200 (від 1 кг/т до 4 кг/т) призводить до суттєвого покращення за усіма показниками міцності лабораторних зразків картону для плоских шарів гофрованого картону, отриманих за різної композиції макулатури марок МС-5Б-2 і МС-8В-3. Разом з тим, за витрати Ультрарез 200, що перевищує 4 кг/т, практично не спостерігається подальше підвищення фізико-механічних показників зразків картону для плоских шарів гофрованого картону.

При цьому, як очікувалось і підтверджується результатами, наведеними в таблиці 4.7, фізико-механічні показники зразків картону для плоских шарів

гофрованого картону, виготовлених із макулатури марки МС-8В-3, значно поступаються зразкам картону, виготовлених із макулатури марки МС-5Б-2.

Таблиця 4.7 – Значення фізико-механічних показників картону для плоских шарів гофрованого картону різного композиційного складу в залежності від витрат АПС Ультрарез 200

Склад композиції МС-5Б-2/МС-8В-3	Витрата Ультрарез 200, кг/т					
	0	1	2	4	6	8
	Опір продавлюванню, кПа					
100/0	400	425	430	452	450	450
90/10	346	351	392	420	420	420
80/20	337	347	376	410	412	411
70/30	325	340	361	400	401	402
0/100	310	330	336	365	364	366
Руйнівне зусилля під час стиснення кільця, Н						
100/0	187	199	201	210	210	215
90/10	175	184	197	199	200	201
80/20	168	176	185	190	192	192
70/30	159	163	180	188	190	190
0/100	145	154	161	182	180	180
Поверхнева вбирність води під час однобічного змочування по Кобб ₆₀ , г/м ²						
100/0	192	30	25	15	15	13
90/10	208	25	19	14	14	12
80/20	201	21	17	12	11	10
70/30	196	19	15	11	10	10
0/100	220	15	12	9	9	9

Проведений аналіз результатів експериментальних досліджень, наведених в таблиці 4.7, дає також зробити висновки стосовно умов, за яких можливо

одержати картон для плоских шарів гофрованого картону, який би за своїми фізико-механічними показниками відповідав вимогам нормативного документу [168] для картону універсального марки К-175. Так, наприклад, із 100% макулатури марки МС-5Б-2 можливо отримати картон для плоских шарів гофрованого картону з показниками, які задовольняють вищевказаним вимогам, за витрати Ультрарез 200 1 кг/т продукції. Разом з тим, щоб отримати картон для плоских шарів гофрованого картону з показниками, які задовольняють вищевказаним вимогам, із 100% макулатури марки МС-8В-3 – потрібно 4 кг/т АПС Ультрарез 200.

Якщо аналізувати результати експериментів з додаванням смоли Ультрарез 200 до волокнистої композиції з різних марок макулатури, таких як МС-5Б-2 і МС-8В-3, то як показують результати, наведені в таблиці 4.2, введення у волокнисту композицію, яка містить 30% макулатури марки МС-8В-3, АПС Ультрарез 200 в кількості 4 кг/т дозволяє отримати зразки картону для плоских шарів з показниками міцності, які відповідають фізико-механічним показникам картону для плоских шарів із використанням 100% макулатури марки МС-5Б-2.

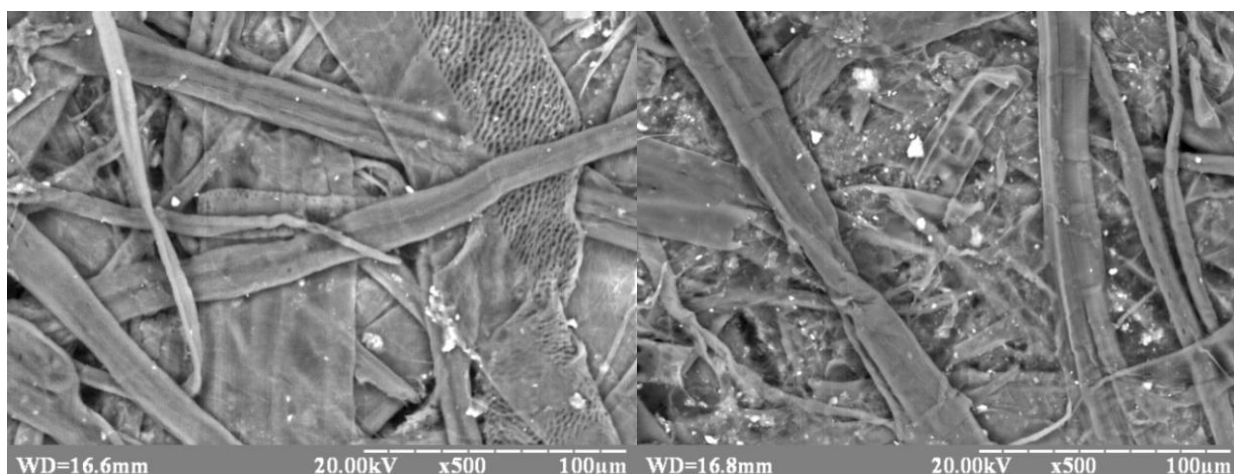
Таким чином, отримані результати дають змогу зробити висновок про можливість часткової заміни (до 30%) у волокнистій композиції більш вартісної макулатури марки МС-5Б-2 на дрібноволокнисту макулатуру марки МС-8В-3 і, таким чином, зменшити собівартість виробництва картону для плоских шарів гофрованого картону.

Як відомо, дрібне волокно має високо розвинену питому поверхню і це призводить до збільшення концентрації водневих зв'язків між гідроксильними групами целюлози і АПС, і, тим самим, сприяє підвищенню показників міцності картону для плоских шарів гофрованого картону.

Встановлено, що коротке волокно по-різному впливає на паперотворні властивості маси із різних марок макулатури. Воно може погіршити структуру волокна і виконати роль зв'язувальної речовини, що зміцнює папір та картон.

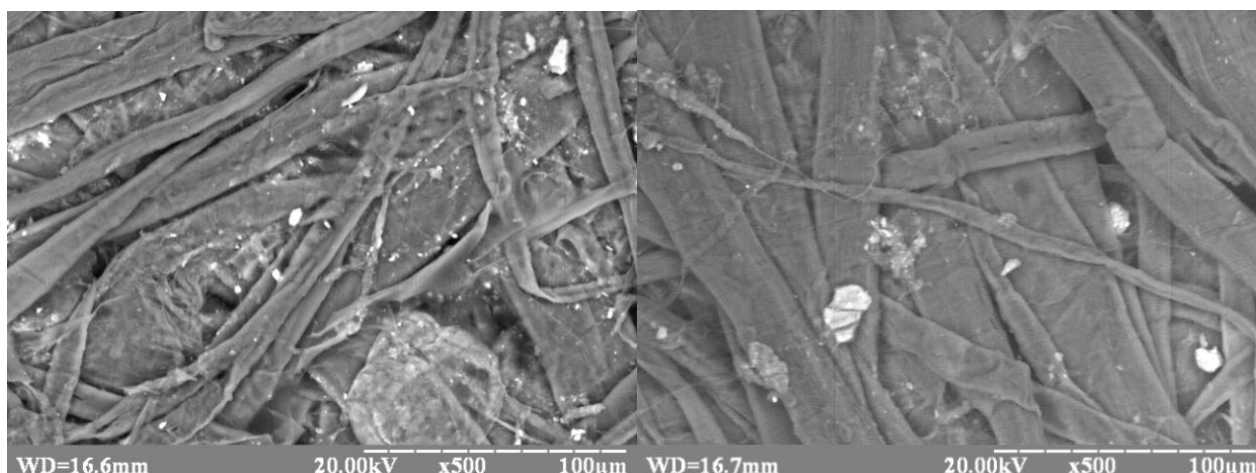
З метою підтвердження теоретичних висновків та встановлення змін у структурі лабораторних зразків картону для плоских шарів гофрованого картону,

що виготовлені із макулатури з різною композицією та з використанням АПС Ультрарез 200 за витрати 4 кг на тонну картону, у роботі проведено мікроскопічні дослідження.



а)

б)



в)

г)

Рисунок 4.15 – Мікроскопічні знімки лабораторних зразків картону для плоских шарів гофрованого картону, виготовлених із: 100% макулатури марки МС-5Б-2 (а); 100% макулатура марки МС-8В-3 (б); 30% МС-8В-3 і 70% МС-5Б-2 (в); 30% МС-8В-3 і 70% МС-5Б-2 з додаванням АПС Ультрарез 200 з витратою 4 кг/т (г).

На рисунку 4.15 наведено мікрофотографії зразків картону, які виготовлено:

- із 100% макулатури марки МС-5Б-2 (рисунок 4.15, а);
- із 100% макулатури марки МС-8В-3(рисунок 4.15, б);
- із волокнистої композиції, яка містить 30% макулатури марки МС-8В-3 та 70% МС-5Б-2 (рисунок 4.15, в);

- з додаванням до волокнистої композиції (30% макулатури марки МС-8В-3 та 70% МС-5Б-2) 4 кг/т смоли АПС Ультрарез 200 (рисунок 4.15, г).

Як видно мікроскопічних знімків, наведених на рисунок 4.15 г, після додавання смоли АПС Ультрарез 200 до волокнистої композиції, яка містить 30% макулатури марки МС-8В-3, відбувається перегрупування коротких волокон, їх зближення та з'єднання одне з іншим і, як було показано раніше на ^{13}C ЯМР - спектрах (рисунок Д.1), в міру видалення вологи утворюється більш щільна структура картону.

4.6 Вплив витрат амфотерних полімерних смол на фізико-механічні показники паперу обгорткового

Серед продукції вітчизняних підприємств целюлозно-паперової галузі майже 20 % за обсягом виробництва із макулатури виробляється папір обгортковий [6]. Для оцінки ефективності використання АПС і дослідження впливу витрат полімерних смол такого класу на фізико-механічні показники паперу обгорткового в лабораторних умовах виготовлено серію зразків паперу масою 120 ± 5 г/м² із використанням макулатури марки МС-5Б-2. Витрату досліджуваних АПС варіювали в межах від 1 кг/т до 6 кг/т від а.с. волокна з додаванням до волокнистої суспензії розчину смоли Ультрасайз 200 з витратою 2 кг/т. Ступінь млива волокнистої суспензії складав 45 ± 2 °ШР. Визначення якісних показників волокнистої суспензії проводили згідно з методикою, описаною у розділі 2 (п.2.2.2), а виготовлення серії зразків паперу в лабораторних умовах та визначення їх фізико-механічних показників проводили згідно з методикою, описаною у розділі 2 (п.2.2.2). Залежності основних фізико-механічних показників зразків паперу обгорткового, виготовлених із макулатури марки МС-5Б-2, від витрат АПС наведено у таблиці 4.8.

Таблиця 4.8 – Фізико-механічні показники лабораторних зразків паперу обгорткового масою 120 г/м^2 з використанням різних витрат АПС Ультрарез 200

№ варіанту	Витрати АПС Ультрарез 200, кг/т	Розривна довжина, м	Ступінь проклеювання, мм
1	-	2300	-
2	2	3250	1,6
3	4	3400	1,8
4	6	3650	2,2
Вимоги стандарту [169] для марки Ж	не менше ніж 2900	не менше ніж 1,4	Вимоги стандарту [169] для марки Ж

Із результатів експериментальних досліджень, наведених в таблиці 4.8, можливо зробити висновки, що використання АПС Ультрарез 200 з витратою 2 кг/т та Ультрасайз 200 з витратою 2 кг/т дозволяє отримати папір обгортковий, фізико-механічні показники якого відповідають вимогам нормативного документу [169] для марки Ж, що підтверджується також актом випробування на одному із підприємств целюлозно-паперової галузі (додаток Ж).

4.7 Оцінка ефективної взаємодії амфотерних полімерних смол з волокнами целюлози у зразках паперу методом ІЧ-спектроскопії

Для підтвердження висновків стосовно про утворення додаткових естерних зв'язків між функціональними групами амфотерних полімерних смол і гідроксильними групами волокон макулатури у процесі виробництва паперу і картону із макулатури в роботі проведено дослідження лабораторних зразків паперу гофрування за допомогою ІЧ-спектроскопії.

З цією метою виготовлено лабораторні зразки паперу для гофрування із макулатури марки МС-5Б-2 масою $140 \pm 8 \text{ г/м}^2$ без використання амфотерних полімерних смол (рисунок 4.16) та із введенням у волокнисту масу досліджених амфотерних полімерних смол (рисунки 4.17, Е.1 – Е.4). Вибір методу ІЧ-

спектроскопії пов'язаний з тим, що цей метод дозволяє отриманий спектр у вигляді кривої поглинання, що відображає особливості молекулярної будову АПС, яка є індивідуальною для кожної високомолекулярної сполуки [168], і тим самим дає можливість оцінити взаємодії АПС з целюлозою.

Ідентифікацію ліній у відповідних спектральних областях поглинання на отриманих спектрах проведено за відомими атласами і таблицями [168,169].

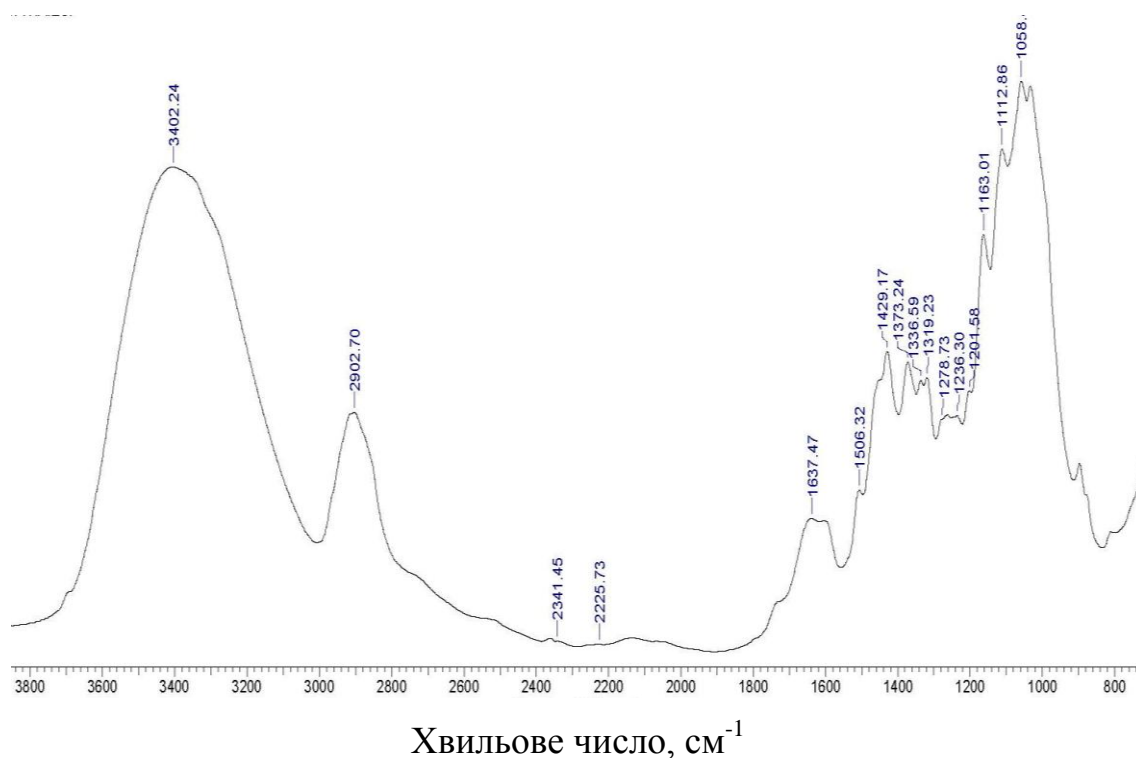


Рисунок 4.16 – ІЧ-спектри зразків лабораторних зразків паперу без використання АПС

З метою визначення характеру змін, яку відбуваються у молекулярній будові АПС у процесі формування паперу внаслідок його взаємодії з целюлозною матрицею, методом ІЧ-спектроскопії, за методикою, описаною в п.2.2.6 отримано відповідні ІЧ-спектри.

Характер взаємодії АПС з целюлозою у лабораторних зразках паперу оцінювали за зникненням, зміщенням або зміною інтенсивності відповідних характеристичних смуг поглинання функціональних груп целюлози на ІЧ - спектрах. В основу такого підходу покладено постулат про те, що елементам кожної хімічної групи відповідають певні частоти коливання і відповідні смуги

поглинання в ІЧ-спектрі. За інтенсивністю смуг поглинання відповідних смуг ІЧ-спектру можна судити про молекулярну структуру речовини, що досліджується. Аналіз ІЧ спектрів лабораторних зразків паперу без амфотерних полімерних смол (рисунок 4.16) та з введенням у волокнисту масу амфотерних полімерних смол, наведених на рисунках 4.12, Е.1-Е.4, свідчить про наявність широкої смуги поглинання в інтервалі $3040-3700\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням гідроксильних груп [170]. Як видно із рисунків 4.17, Е.1-Е.4, відбувається зміна інтенсивностей і положення структури ліній, що свідчить про значний внесок у формування структурної матриці паперу міжмолекулярних водневих зв'язків, утворених взаємодією гідроксильних груп целюлози і функціональними групами АПС. Слід відмітити також наявність зсуву для зразка паперу з амфотерними полімерними смолами у бік більших частот з 3369 см^{-1} до 3400 см^{-1} . Такий зсув максимуму смуги поглинання валентних коливань $\nu_{(O-H)}$ зумовлено перерозподілом та зменшенням кількості вільних гідроксильних груп целюлози за рахунок залучення їх до утворення водневих зв'язків між азетидиновими групами АПС та целюлозою.

Із рисунка 4.16 видно, що інтенсивність смуги поглинання деформаційних коливань гідроксильних груп в області 1637 см^{-1} для зразків паперу без АПС значно посилюється у разі залучення АПС Ультрарез 200 (рисунок 4.17). При цьому інтенсивність смуги поглинання зміщується до 1645 см^{-1} , що вказує на зростання енергії даного виду коливань, а значить - про перебудову системи водневих зв'язків. Така перебудова пов'язана з розкриттям азетидинового циклу, про що свідчить зміна поглинання в області $1540-1640\text{ см}^{-1}$, яка характерна для азетидинів [170], на полюсу поглинання при 1790 см^{-1} для зразків паперу з АПС. До того ж, збільшення полюси поглинання деформаційних коливань гідроксильних груп від 1236 см^{-1} у зразках без АПС до 1260 см^{-1} у зразках з додаванням Ультрарез 200 вказує також на формування естерних зв'язків між гідроксильними групами целюлози та функціональними групами АПС. Підтвердженням реакційної здатності азетидинових груп АПС в системі АПС -

целюлоза свідчать про зміни структурних особливостей ліній поглинання в області $2800-3000\text{ см}^{-1}$, які характерні для зв'язків С-Н і N-H.

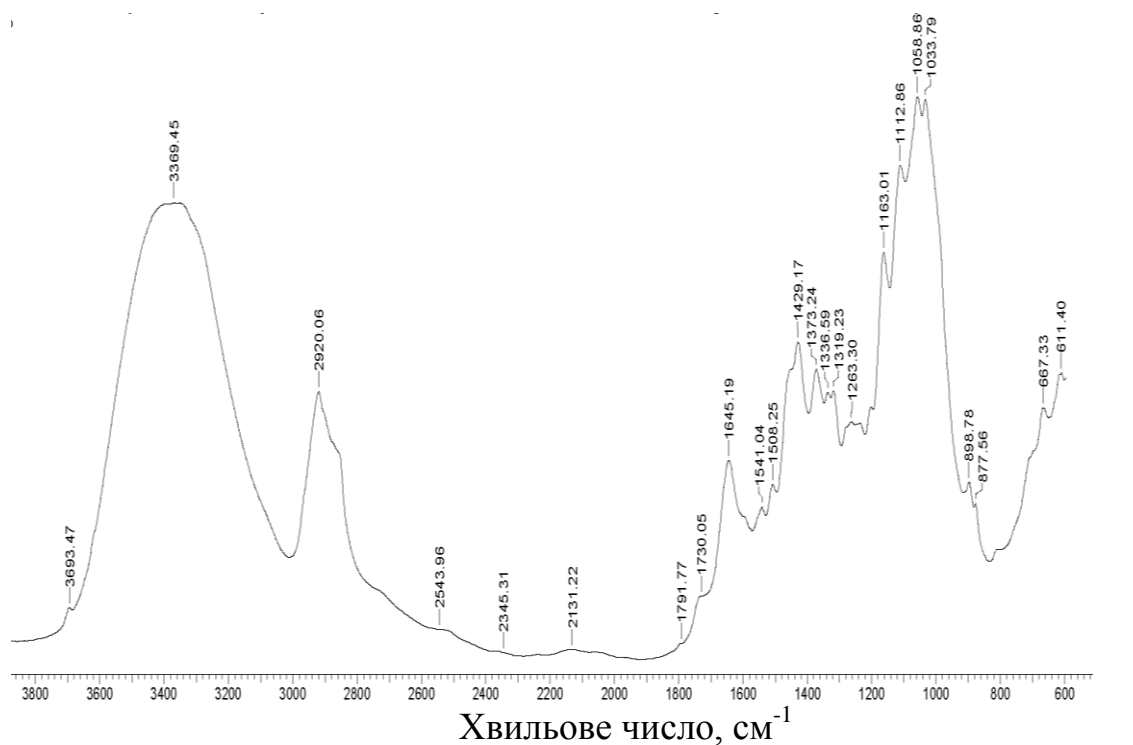


Рисунок 4.17 – ІЧ-спектри зразків паперу з АПС Ультрарез 200

Таким чином, дослідження ІЧ - спектрів паперу із макулатури з додаванням АПС дозволяє зробити висновки про утворення значної кількості естерних зв'язків між азетиновими групами АПС і гідроксильними групами целюлози, а також про утворення ковалентних зв'язків між карбоксильними групами АПС та гідроксильними групами целюлози.

4.8 Економічна оцінка застосування АПС при виробництві картону із використанням макулатури

Розрахунок зроблено на основі усереднених даних 2016 року на ПрАТ «Київський картонно-паперовий комбінат».

1 Базова технологія

Відповідно до базової технології виробництва 1 т картону для плоских шарів гофрованого картону масою 140 г/м^2 згідно з ГОСТ 7420-89, як сировину

використовують целюлозу хвойну небілену (10%), макулатуру марок: МС-5Б-2, МС-5Б-3 (до 90%), як хімічно-допоміжні речовини (ХДР) – крохмаль модифікований 15-20 кг/т, модифікований клей на основі каніфолі з витратою 6-8 кг/т картону, коагулянт Полімін VZ 1,7-2,0 кг/т, флокулянт FENNOPOL A 305 2 кг/т сухого залишку, які були взяті для розрахунку економічного ефекту від впровадження нової технології.

Продуктивність КРМ-1 складає 500 т/добу.

1.1 Проведемо розрахунок економічної ефективності при використанні традиційної технології в композиції при формуванні картону.

Розрахуємо вартість целюлози сульфатної небіленої марки НС-2 для виготовлення 1 т продукції за витрати 288 кг/т з вологістю 10 % і за ціною 16 000 грн/т.

$$V_{\text{цел.}} = 16000 \cdot 0,288 = 4608 \text{ грн}$$

За рік вартість складає: $V_{\text{цел.}} = 4608 \cdot 500 \cdot 345 = 794\,880\,000 \text{ грн}$

1.2 Розрахуємо вартість макулатури марки МС-5Б-2 для виготовлення 1 т продукції за ціною 4500 грн/т і витрати 904 кг/т (з урахуванням вологості 12 %).

$$V_{\text{мак.}} = 4500 \cdot 0,904 = 4\,068 \text{ грн}$$

За рік вартість складає: $V_{\text{мак.}} = 4068 \cdot 500 \cdot 345 = 701\,730\,000 \text{ грн}$

1.3 Розрахуємо вартість крохмалю модифікованого на основі каніфолі за ціною 15 000 грн/т, витрата становить 15 кг/т.

$$V_{\text{мак.}} = 15\,000 \cdot 0,015 = 225 \text{ грн}$$

За рік вартість складає: $V_{\text{мак.}} = 225 \cdot 500 \cdot 345 = 38\,812\,500 \text{ грн}$

1.4 Розрахуємо вартість клею на основі алкілкетенового димеру за ціною 12 000 грн/т, витрата становить 6 кг/т.

$$V_{\text{мак.}} = 12\,000 \cdot 0,006 = 72 \text{ грн}$$

За рік вартість складає: $V_{\text{мак.}} = 72 \cdot 500 \cdot 345 = 12\,420\,000 \text{ грн}$

1.5 Економія за рахунок підвищення ступеня утримання волокна на сітці КРМ-1

За використання базової технології ступінь утримання волокна на сітці за ступеня млива маси 55 °ШР складає 610 мг/дм³. При виробництві 1 т картону кількість утриманого волокна складає 30,5 кг.

Розрахуємо вартість утриманого волокна на сітці КРМ-1.

$$V_{\text{вол.}} = 4500 \cdot 0,0305 = 137,25 \text{ грн}$$

Вартість утриманого волокна на рік складає:

$$V_{\text{вол.}} = 137,25 \cdot 500 \cdot 345 = 23\,675\,625 \text{ грн}$$

1.6 Економія за рахунок зниження витрат флокулянтів на зневоднення осаду

Об'єм осаду, що поступає на зневоднення по КРМ-1 складає:

$$q_{\text{ос.}} = 0,0305 \cdot 500 = 15,25 \text{ т/добу}$$

$$\text{За рік: } q_{\text{ос.}} = 15,25 \cdot 345 = 5261,25 \text{ т/рік}$$

Питома витрата флокулянта FENNOPOL A 305 на шнековому пресі для зневоднення осаду HUBER ROTAMAT складає 2,0 кг/т сухого залишку.

Економічна ефективність при використанні флокулянта при зневодненні відходів за рік складає:

$$E_1 = 5261,25 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 12\,000 = 126\,270 \text{ грн/рік}$$

1.7 Економія за рахунок зниження об'ємів осаду, що направляється на складування

Вологість осаду після зневоднення становить 62,1%. Витрати на вивезення і складування 1 т вологого осаду складає 25 грн.

Економія за рахунок зменшення об'ємів осаду, що направляють на захоронення, складатиме:

$$E_2 = 5261,25 \cdot \frac{100}{(100 - 62,1)} \cdot 25 = 347\,048,153 \text{ грн/рік}$$

Сумарні затрати складають:

$$E_3 = (701\,730\,000 + 794\,880\,000 + 12\,420\,000 + 38\,812\,500) - (23\,675\,625 + 126\,270 + 347\,048,153) = 1\,523\,693\,557 \text{ грн/рік}$$

2 Запропонована технологія

Запропонована технологія передбачає використовувати як сировину для виготовлення картону - макулатуру 100 % марки МС-5Б-2 і як хімічні допоміжні

речовини – амфотерні полімерні смоли: Ультрарез 200 з витратою 4 кг/т від абс.сух.волокна і Ультрасайз 200 2 кг/т від абс.сух.волокна.

2.1 Розрахуємо вартість макулатури марки МС-5Б-2 для виготовлення 1 т продукції за ціною 4500 грн/т і витрати 1236 кг/т (з урахуванням вологості 12 %).

$$V_{\text{мак.}}^* = 4500 \cdot 1236 = 5\,562 \text{ грн}$$

$$\text{За рік вартість складає: } V_{\text{мак.}}^* = 5\,562 \cdot 500 \cdot 345 = 959\,445\,000 \text{ грн}$$

2.2 Розрахуємо вартість Ультрарез 200 за ціною 27 000 грн/т, витрата становить 4 кг/т.

$$V_{\text{Ультрарез 200}}^* = 27\,000 \cdot 0,004 = 108 \text{ грн}$$

$$\text{За рік вартість складає: } V_{\text{Ультрарез 200}}^* = 108 \cdot 500 \cdot 345 = 18\,630\,000 \text{ грн.}$$

2.3 Розрахуємо вартість Ультрасайз 200 за ціною 24 000 грн/т, витрата становить 4 кг/т.

$$V_{\text{Ультрасайз 200}}^* = 24\,000 \cdot 0,002 = 48 \text{ грн}$$

$$\text{За рік вартість складає: } V_{\text{Ультрасайз 200}}^* = 48 \cdot 500 \cdot 345 = 8\,280\,000 \text{ грн}$$

2.4 Економія за рахунок підвищення ступеня утримання волокна сітці КРМ-1

При використанні АПС Ультрарез 200 збільшення ступеня утримання волокна на сітці за ступеня млива маси 55⁰ШР за оптимальних витрат 4 кг/т досягає 715 мг/дм³. При виробництві 1 т картону економія волокна складає 35,75 кг.

$$V_{\text{вол.}}^* = 4500 \cdot 0,03575 = 160,875 \text{ грн}$$

Вартість утриманого волокна на рік складає:

$$V_{\text{вол.}}^* = 160,875 \cdot 500 \cdot 345 = 25\,740\,000 \text{ грн}$$

2.5 Економія за рахунок зниження витрат флокулянтів на зневоднення осаду
Об'єм осаду, що поступає на зневоднення по КРМ-1 складає:

$$q_{\text{ос.}}^* = 0,03575 \cdot 500 = 17,875 \text{ т/добу}$$

$$\text{За рік: } q_{\text{ос.}}^* = 17,875 \cdot 345 = 6\,166,875 \text{ т/рік}$$

Питома витрата флокулянта FENNOPOL A 305 на шнековому пресі для зневоднення осаду HUBER ROTAMAT складає 2,0 кг/т сухого залишку.

Економічна ефективність при використанні флокулянта при зневодненні відходів за рік складає:

$$E_1^* = 6166,875 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 12\,000 = 148\,005 \text{ грн/рік}$$

2.6 Економія за рахунок зниження об'ємів осаду, що направляється на складування

Вологість осаду після зневоднення становить 62,1%. Витрати на вивезення і складування 1 т вологого осаду складає 25 грн.

Економія за рахунок зменшення об'ємів осаду, що направляють на захоронення, складатиме:

$$E_2^* = 5720 \cdot \frac{100}{(100 - 62,1)} \cdot 25 = 406\,785,95 \text{ грн/рік}$$

Сумарні затрати складають:

$$E_3^* = (959\,445\,000 + 18630\,000 + 8280\,000) - (27\,750\,938 + 148\,005 + 406\,785,95) = 961\,169\,790,9$$

грн / рік

Економічний ефект даної технології становить:

$$E = E_3 - E_1^* = 1\,523\,693\,557 - 961\,169\,790,9 = 564\,534\,703,4 \text{ грн/рік}$$

або 3272,7 грн /т продукції.

Висновки до розділу 4

1. Вивчено вплив АПС на процес формування паперу і картону із вторинної сировини в залежності від ступеня млива маси та температури. Показано, що введення досліджених АПС у волокнисту суспензію дозволяє збільшити швидкість зневоднення волокнистої маси до за низьких витрат і високого ступеня млива. Максимальна ефективність процесу зневоднення досягається за використання бінарної системи АПС Ультрарез 200.

2. Встановлено, що використання бінарної системи АПС у композиції паперу та картону з низькоякісної вторинної сировини призводить до зниження

каламутності підсіткової води на 74 – 83 % , в залежності не тільки від витрат АПС, але і від їх виду, що свідчить про можливість зниження споживання свіжої води у виробництві паперу і картону із макулатури.

3. Визначено, що відносний вміст азетидинових груп в складі макромолекул досліджуваних АПС сприяє не тільки підвищенню фізико-механічних показників паперу та картону, виготовлених із вторинної сировини, але й забезпеченню утримання волокна на сітці ПРМ до 98 %, що скорочує втрати вихідної волокнистої сировини за рахунок.

4. Показано, що дія АПС Ультрарез 200 з відносним вмістом азетидинових груп 76% і Fennostrength PA21 з відносним вмістом азетидинових груп 82% є більш ефективною, в порівнянні з іншими досліджуваними АПС. За збільшенням ефективності впливу АПС на ступінь утримання волокна на сітці ПРМ і зменшення каламутності підсіткової води досліджені АПС розташовуються в такій послідовності: Luresin KS – Ека WS 325– Кумене 25X-Cel – Fennostrenght PA21– Ультрарез 200.

5. Встановлено, що збільшення вмісту дрібноволокнистої фракції (макулатури марки МС-8В-3 до 30 %) в композиції картону без використання АПС призводить до зменшення фізико-механічних показників картону, а застосування АПС Ультрарез 200 за оптимальних витрат призводить до покращення фізико-механічних показників зразків картону, які відповідають вимогам показників якості для картону марки К 175 згідно з ТУ У 21.1–31812534:009-2007.

6. Показано ефективність процесу освітлення підсіткових вод із використанням досліджуваних АПС Ультрарез 200 та Fennostrength PA21 в якості флокулянтів.

7. Підтверджено методом ІЧ-спектроскопії механізм взаємодії АПС із макулатурною масою за рахунок утворення додаткових етерних зв'язків між гідроксильними групами волокон макулатури і функціональними групами АПС.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-технічну задачу підвищення екологічної безпеки виробництва паперу та картону із макулатури за рахунок використання АПС. Це сприяє зменшенню утворення твердих відходів, зниженню споживання природної води та підвищенню показників якості картонно-паперової продукції. За результатами проведених досліджень зроблено наступні висновки:

1. Вивчено здатність волокон різних марок макулатури, що використовуються у виробництві паперу і картону, до водопоглинання. Встановлено, що процес водопоглинання різних марок макулатури складається з трьох стадій: швидкого і повільного водопоглинання та стадії досягнення межі насичення. Волокнисті напівфабрикати за зростаючою здатністю до водопоглинання розташовуються у такій послідовності: макулатура марки МС-8В-3 – макулатура марки МС-7Б-2 – макулатура марки МС-6Б-3 – макулатура марки МС-5Б-2.

2. Розраховано відносний вміст азетидинових груп у молекулах досліджуваних АПС за допомогою даних ^{13}C ЯМР – спектроскопії. Встановлено, що для забезпечення високої ефективності утримання волокна на сітці папероробної машини (до 98 %) та зниження забруднення підсіткових вод (кінцева каламутність до 96 мг/дм³) більш ефективним є Ультрарез 200 із відносним вмістом азетидинових груп 76 %.

3. Показано, що збільшення вмісту азетидинових груп в АПС сприяє підвищенню значень фізико-механічних показників паперу і картону із вторинної сировини та економії природних ресурсів за рахунок розкриття високореакційноздатних чотирьохчленних циклів азетидинових груп та їх взаємодії з макромолекулами целюлози з утворенням ковалентних зв'язків етерного типу. Найбільший приріст показників міцності паперу та картону спостерігається з використанням Ультрарез 200 за витрати 4 кг/т продукції.

4. Показано, що висока ефективність Ультрарез 200 спостерігається у випадку використання волокнистої маси із макулатури марки МС-8В-3 для виготовлення картону (фізико-механічні показники зростають на 18-23 %), що дозволяє замінити до 30 % більш вартісної макулатури марки МС-5Б-2. Застосування АПС із використанням коротковолокнистої фракції сприяє вирішенню проблеми ресурсозбереження та зниженню собівартості продукції.

5. Встановлено, що застосування АПС дозволяє суттєво інтенсифікувати процес зневоднення волокнистої маси. Швидкість зневоднення збільшується у 1,9 - 2,4 рази за температури 10 °С та ступеня млива маси 55 °ШР, що забезпечує зниження теплових втрат і підвищення ресурсо- та енергозбереження виробництва паперу та картону із вторинної сировини.

6. Показано високу ефективність освітлення підсіткових вод під час виробництва паперу та картону із вторинної сировини з використанням АПС. Визначено, що раціональна витрата Ультрарез 200 в кількості 5 мг/дм³ забезпечує ефективність освітлення підсіткової води до 64 %, що дозволяє зменшити використання свіжої води у виробництві даної продукції.

7. Розраховано економічний ефект від використання АПС у вигляді бінарних систем у виробництві картону для плоских шарів гофрованого картону продуктивністю 172 500 т/рік, який складає 3272,7 грн /т продукції.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Matthis S. Global paper and paperboard market forecast to grow 1.1 per cent / S. Matthis // The industry of pulp and paper. - 2015.
2. Jaakko P. World paper markets up to 2020 / P.Jaakko // Executive report 2005.- 2005.- p. 241.
3. Загальнодержавна цільова програма розвитку целюлозно-паперової промисловості України та вітчизняного ринку картонно-паперової продукції на період до 2020 року [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://industry.kmu.gov.ua>
4. Целюлозно-паперова промисловість [Електронний ресурс]. – Режим доступу:<http://www.mfa.gov.ua/data/upload/publication>
5. Україна витрачає мільйони доларів на купівлю макулатури за кордоном [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://ecoclubua.com/2011/01/>
6. Пріоритети розвитку вітчизняної целюлозно-паперової промисловості. Урядовий портал [Електронний ресурс]. – Режим доступу:www.kmu.gov.ua/control/uk/publish/
7. Колчина И. А. Рынок картона в Украине (состояние и проблемы) / И. А. Колчина // Упаковка. – 2013. – № 2. – С. 22-26.
8. Курносенко Е. Результаты работы предприятий украинской бумажной промышленности за первое полугодие 2014 года / Е. Курносенко // Гофроиндустрия. – 2014. – №8. – С. 36–41
9. Долінська Г. Й. Якість та конкурентоспроможність картонно-паперової упаковки / Г. Й.Долінська // Упаковка. – 2008. –№ 5. – С. 22-25
10. Макаренко А. О. Макулатура: підходи і напрямки використання / А. О. Макаренко, М. М. Євсєєв, І. М. Гаркуша // Упаковка. – 2007. – № 2. – С. 54-55.
11. Мороз В. Н. Принципы подбора сырья при изготовлении тары для конкретных видов продукции / Мороз В. Н., Долинская Г. И. // Производство гофрированного картона и гофротары. Ч.2: Сб. докл. 1-й междунар. науч.-техн. конф., Киев. – 2006. – С. 19-23.

12. Макаренко А. О. Утилізація макулатури з полімерними покриттями / А. О. Макаренко, М. М. Евсеев, І. М. Гаркуша // Упаковка. – 2007. – № 3. – С. 62–63.
13. Кулешов А. В. Бумагообразующие свойства вторичных растительных волокон / А. В. Кулешов, А. С. Смолин // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 109–112
14. Пузырев С. С. Переработка вторичного волокнистого сырья / С.С. Пузырев, Е. Т. Тюрин, В. А. Волков, О. П. Ковалева. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та. – 2007. – 467 с.
15. Howard R. C. The basic effect of recycling on pulp properties / R. C. Howard, W. J. Bichard // Journal of pulp and paper science. – 1992. – Vol. 18. – p. 151–159.
16. Bouchard J. The effects of recycling on the chemical properties of Pulps/ J. Bouchard, M. Douek // Journal of pulp and paper science. – 1994. – Vol. 20. – p. 131–136.
17. Nyoung L. Effect of different types of fines on the properties of recycled chemical pulp / L.Nyounge, N.Won-Seok, S. Sang-Don // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2011. – Vol. 7 – p. 100–104
18. Смолин А. С. Бумагообразующие свойства растительных волокон при их неоднократном использовании / А. С. Смолин, А. В. Кулешов, Е. С. Николаев // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2006. – С. 27–31.
19. Hubbe M. A. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review / M. A. Hubbe, R. A. Venditti, O. J. Rojas. // BioResources. – 2007. – Vol. 2. – p. 739–788.
20. Коптюх Л. А. Дослідження фракційного складу целюлозного волокна паперової маси / Л. А. Коптюх, Т. Г. Глушкова // Науковий журнал «Вісник Донецького національного університету економіки і торгівлі ім. Туган-Барановського». Технічні науки – 2011. – №1(49). – С. 160-168
21. Дулькин Д. А. Влияние степени помола фракций вторичного волокна на прочностные свойства картона / Д. А. Дулькин, Л. А. Блинова. О. И. Блинушова // Химия растительного сырья. – 2007. – №1. – С. 85–89

22. Яблочкин Н. И. Фракционирование и новый фракционатор для повышения эффективности использования вторичного волокна / Н. И. Яблочкин, Д. А. Дулькин, И. Н. Ковернинский // Теория и технология бумажно-картонной продукции из вторичного волокнистого сырья: науч. тр. 5-ой Межд. науч.-техн. конф. ОАО ЦНИИБ, ОАО «Каравaeво» и ОАО «Вторресурсы – Каравaeво». – Правда-Каравaeво. – 2004. – 100 с.
23. [Kose](#) R. Recycling Effects on the Properties of Pulp Fiber Sheets Produced from Oil Palm Empty Fruit Bunch / R. [Kose](#), T. Kimura, Aziz, [Mka](#), T. Okayama, // Journal of Society of Fiber Science and Technology. – 2014. – Vol.70. – p. 259–264.
24. Diniz J.M.B.F. Hornification- its origin and interpretation in wood pulps/ J.M.B.F. Diniz, M.H. Gil, J.A.A.M. Castro // Wood Science Technology. – 2004. – Vol. 37– p. 489-494
25. Коптюх Л. А. Расширение сырьевой базы производства волокнистых полуфабрикатов для изготовления бумаги и картона / Л. Коптюх // Бумага и жизнь. – 2006. – № 7. – С. 24-27.
26. Фляте Д. М. Технология бумаги / Д. М. Фляте. – М.: Лесн. пром-сть. -1988. – 440 с.
27. Лапин В. В. Загрязнения в бумажной массе из 100 % макулатуры: влияние на степень помола и прочность бумаги и картона / В. В. Лапин, А. И. Смоляков, Н. Д. Кудрина // Целлюлоза, бумага и картон – 2001. – №7-8. – С.32-34.
28. Scallan A. M. Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibres / A. M. Scallan, A.C. Tydeman // Journal Pulp Paper Sci.-1992. – Vol. 18(5). – p. 188-193.
29. Kang T. Effect of External Fibrillation on Paper Strength / T. Kang, H. Paulapuro // Pulp & Paper Canada. – 2006a. – Vol. 107(7/8). – p. 51-54
30. Агеев М. А. Кинетика набухания волокон макулатуры / М.А. Агеев, В.Л. Глузман // Химия растительного сырья – 2007. – №1. – С. 95–98.
31. Дулькин Д. А. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги

/ Д. А. Дулькин, В. А. Спиридонов, В. И. Комаров. – Архангельск: Изд-во АГТУ – 2007. – 1118 с.

32. Rantanen Juuso The effect of micro and nanofibrillated cellulose water uptake on high filler content composite paper properties and furnish dewatering / Rantanen, Juuso; Dimic-Misic, Katarina; Kuusisto, Jonna // CELLULOSE – 2015. – Vol. 22(6). – p. 4003-4015.

33. Botková M. Monitoring of kraft pulps swelling in water/ Š.Šutý, M.Jablonský, L. Kucerkova, M. Vrška// Cellulose chemistry and technology. – 2013. – Vol. 47. – p. 95-102.

34. Okayama T. The effect of recycling on pulp and paper properties / T. Okayama // Japan Tappi Journal. – 2002. – Vol.56. – p.62–68.

35. Franzin R. Recent developments in mechanical pulping / R. Franzin // IPW: Int. Papierwirt. –2006. – Vol. 9. – p. 52–56.

36. Дулькин Д. А. Научные основы переработки макулатуры / Д. А. Дулькин // Лесной журнал. – 2005. – № 1–2. – С. 104–122.

37. Дубовик А. А. Бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов в композиции бумаги для печати / А. А. Дубовик, В. В. Горжанов, Т. П. Шкирандо, А. А. Пенкин, Т. В. Соловьева // Химия, технология органических веществ и биотехнология Труды БГТУ. – 2012. – №4. – с.162-165

38. Nazhad M. M. Recycled fibre quality – A review / M. M. Nazhad // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2005. – Vol. 11. – p. 314

39. Кулешов А. В. Влияние цикличности использования макулатурного волокна на бумагообразующие свойства / А. В. Кулешов, А. С. Смолин // Лесной журнал. – 2008. – № 4. – С. 131–138.

40. Kang T. Effect of External Fibrillation on Paper Strength / T. Kang, H. Paulapuro//Pulp and Paper Canada.- 2006a.- Vol. 107(7/8).- p. 51-54

41. Byström S. Paper recycling: environmental and economic impact / S. Byström, L. Lönnstedt //Conservation and Recycling 21. – 1997. – p. 109-127.

42. Бутовский М. Э. Пути утилизации отходов бумаги и картона / М. Э. Бутовский.– Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2009. – № 1. – С. 46–50

43. Nazhad M. M. Structural constraints affecting the initial enzymatic hydrolysis of recycled paper / M. M. Nazhad, L. P.Ramos, L. Paszner //Enzyme and Microbial Technology. – 1995. –Vol.17. – p. 66–74
44. 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.
45. Görres J. The shear bond strength of mechanical pulp fibers/ J. Görres, R. Amiri, A. Karnis // Journal of Pulp and Paper Science. – 1995. – Vol.22(5). – p.161-164
46. Яблочкин Н. И.Макулатура в технологии картона / Н. И. Яблочкин, В. И. Комаров, И. Н. Ковернинский. – Архангельск:Изд-во АГТУ, 2004. – 252 с.
47. Дубовый В.К. Силы связи в бумаге из растительных и минеральных волокон/ В.К. Дубовый, Г.И.Чижов // Лесной журнал. – 2005. – № 4. – С.116-123
48. Смолин А.С. Вторичные волокнистые материалы из отходов производства и потребления картонно-бумажной продукции / А.С. Смолин А.В. Кулешов, М.В. Ванчаков // Росс. хим. журн. - 2011. – Т.LV. № 1. – С. 50–56.
49. Фролов М.В. О природе межволоконных связей в бумаге/ М.В. Фролов // Бум. пром-сть, 1980. – № 3. – С. 15–17.
50. Кожевников С.Ю. Межволоконные электростатические связи в бумаге /С.Ю.Кожевников, И.Н.Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2012. - №3. – С.197-202
51. Neimo L. Papermaking Science and Technology // Papermaking Chemistry (4 book). – Printed by Gummerus Printing, Jyvaskyla, Finland, 1999. – 329 p.
52. Комаров В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов. – Архангельск: Изд-во. Архангельского государственного технического университета, 2002. – 440 с.
53. Азаров В. И. Химия древесины и синтетических полимеров/ В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская // СПб. – 1999. – 628 с.

54. Krässig A.H. Cellulose: structure, accessibility and reactivity. – Philadelphia:Gordon and Breach Science Publishersю – 1993. – p.168-187
55. Фляте Д.М. Свойства бумаги – Спб.:НПО «Мир и семья -95». – 1999. – 384 с.
56. Смолин А. С. Влияние размола и фракционирования на электроповерхностных свойства целлюлозных гидросуспензий / А.С. Смолин, М. Бисальски, С. Шабель, Р. О. Шабиев // Химия растительного сырья – 2011. – № 3. – С.183 – 192
57. Комаров В. И. Формирование свойств тест-лайнера в процес се производства / В. И. Комаров, Н. И. Яблочкин, Д. А. Дулькин, И. Н. Коверниснский.– Архангельск, 2005. – 162 с.
58. Klemm D. et al. Comprehensive cellulose chemistry / Vol. 1. Fundamentals and analytical methods. – Weinheim : Wiley-VCH, 2004. – p. 175-176.
59. Блинушова О. И. Эффективное использование фракций короткого и длинного волокна из макулатуры в технологии тарного картона /Блинушова О.И. //Гофрокартон от сырья до печати. 2-я Междун. Научн.-практ. конф., Сб. тр. ГОУ ВПО ГТУРП, С.-Пб., 2008. – С. 27-30.
60. Moss P. A. The effect of fines on fiber bonding: Crosssectional dimensions of TMP fibers at potential bonding sites / P. A. Moss, E J. Retulainen // Pulp Paper Sci.-1997.-Vol. 23(8).- p.382-388
61. Яблочкин Н. И. Фракционирование вторичного волокна в центробежно-гидродинамическом фракционатор / Н. И. Яблочкин, В. И. Комаров, И. Н. Ковернинский, Д. А. Дулькин // Изв. вузов. Лесн. журн. –2004. –№ 6. –С. 62–89.
62. Лапин В. В. Проблема прочностных свойств бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев из 70 ... 100 % макулатуры: роль размола / В. В. Лапин, А. М. Смоляков, В. А. Волков, Н. Д. Кудрина // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2002. – № 9-10. – С. 34–37.
63. Minor J. L. Improving interfiber bonding of recycled fibers / J. L. Minor R. H. Atalla, T. M. Harten // Proc. 1991 Recycling Forum. – 1991. – p.115-122.

64. Крылатов Ю. А. Новое в технологии удержания, обезвоживания, формования бумаги и картона / Ю.А. Крылатов, Н.И. Афанасьев, А.Ю. Крылатов, А.А. Дикунец // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2003. – № 7-8. – С. 26–30.
65. Осипов П. В. Структура бумаги и картона: придание прочности в сухом состоянии применением синтетических упрочнителей / П.В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2003. – № 9–10. – С. 28–30.
66. Смолин А. С. Системы фиксации и их роль в производстве бумаги / А.С. Смолин, П.М. Кейзер // Вспомогательные химические вещества в производстве бумаги и картона. – СПб., – 2003. – С. 5–8.
67. Smith D. C. Chemical additives for improved compression strength of unbleached board/ D. C. Smith// Proc. TAPPI 1992 Papermakers Conf // Tappi Press, Atlanta. – 1992. – p. 393-404.
68. Хованский В. В. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона/ В. В. Хованский, В. К. Дубовый, П. М. Кейзер. – СПб: СПбГТУРП. Часть 2- 2013. – 85 с.
69. Осипов П. В. Регулирование параметров формования бумажного полотна в мокрой части машин применением систем химических продуктов / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2007. – № 8. – С. 68–72.
70. Kekalainen K. The role of hornification in the disintegration behaviour of TEMPO-oxidized bleached hardwood fibres in a high-shear homogenizer / K. Kekalainen, H.Liimatainen, M.Iilikainen // Cellulose.- Vol.21.-p.1163-1174.
71. Комаров В. И. Механика деформирования целлюлозных тароупаковочных материалов/ Комаров В. И., Гурьев А. В., Елькин В.П. – Архангельск: Изд-во Арханг. Гос. Техн. ун-та, 2002. – 171 с.
72. Ковернинский И. Н. Исследование динамики проклейки бумаги из вторичного волокна клеями на основе алкилдимеркетенов / И. Н. Ковернинский, Д. А. Дулькин, О. И. Блинушова // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы 3 Всеросс. науч. конф. – Барнаул-2007. – С. 94–98.

73. Кожевников С. Ю. Химия и технологии Скиф для бумаги / С. Ю. Кожевников, И. Н. Ковернинский. – М.: Изд-во Московского государственного университета леса, 2010. – 91с.
74. Осипов П. В. Вспомогательные химические продукты для канифольной проклейки в псевдо-нейтральной и нейтральной среде / П. В. Осипов // ЦБК. – 2004. – № 9. – С. 66–70
75. Костюкевич А. В. Применение бинарных систем вспомогательных химических веществ в композиции массовых видов бумаги и картона / А. В. Костюкевич, Н. В. Черная // Химия и технология переработки древесины. – 2011. – №4. – С.151-159
76. Quanxiao L. Study on AKD improves regenerated paper fiber properties / L. Quanxiao, X. Wencai, I. Yubin // International Conference on Textile Engineering and Materials (ICTEM 2011). Advanced Materials Research. – 2011. – p.1872-1875
77. Lindström T. A study of AKD-size retention, reaction and sizing efficiency. Part 3: The effects of fibre charge density and electrolyte concentration on size retention/ T. Lindström, G. Glad-Nordmark // Nordic Pulp and Paper Research Journal. – 2007. – 22(2). – p.161.
78. Осипов, П.В. Современная инновационная программа концерна «BASF» в бумажном производстве: синергизм процессов и партнерство [Текст] / П.В.Осипов, З. Пфоль // 7-ая междунар. науч.-техн. конф. PAP-FOR RUSSIA–2002, С.-Петербург, 18-19 ноября 2002 г.: информ. сообщение. – С. 112–121.
79. Иванов С.Н. Технология бумаги. Изд. 3-е/ С.Н.Иванов. Школа бумаги. – М., 2006. – 696 с.
80. Кларк Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытаний) Пер. с англ. / Дж. Кларк - М.: Лесная пром-сть., 1983. – 456 с.
81. Lindfors J. Spreading and adhesion of ASA on different surfaces present in paper machines/ J. Lindfors, S. Ahola, J. Laine, T. Kallio // Nordic Pulp and Paper Research Journal . – 2005. – p. 453 – 458.

82. Karademir A. The sizing mechanism of AKD and its effect on paper friction, / A. Karademir, R. W. Hoyland // *Appita Journal*. – 2003. – Vol. 56(5) – p.380-385.
83. Осипов П. В. Оценка обезвоживания, эффективности полимерных добавок и химического фильтрования в мокрой части машин /П. В. Осипов // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. – 2007. – № 4. – С. 54–56.
84. Karademir A. A study of the effects of alkyl ketene dimer and ketone on paper sizing and friction properties / A. Karademir, D. Hoyland, N. Wiseman, H. Xiao// *Appita Journal*. – 2004. – Vol. 57(2). – p.116
85. Isogai A. Sizing mechanism of alkylketene dimers, Part 1. Possibility for AKD to form β -ketoesters in paper sheets/ A. Isogai, R. Taniguchi, F. Onabe, M. Usuda // *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. – 1992. – Vol. 7(4). – p.193.
86. Bottorff K.J. AKD Sizing Mechanism: More Definitive Description/ K.J. Bottorff// *Tappi Journal*. – 1994. – Vol. 77(4). – p. 105-108.
87. Eriksson M., Application of polymeric multilayers of starch onto wood fibres to enhance strength properties of paper/ M. Eriksson, G. Pettersson, L. Wågberg// *Nord. Pulp Paper Res. J.* – 2005. – Vol. 20 (3). – p.270-275.
88. Мороз В.Н. Влияние модифицированных крахмалов на качество бумаги и картона/ В.Н. Мороз, В.А. Барбаш, Т.В. Степанова // *Упаковка*. – 2006. – № 3. – С. 36-39
89. Мороз В.Н. С крахмалами не шутят/ В.Н. Мороз// *Картон Гофрокартон*. – 2004. – №3. – С. 64-66.
90. Копыльцов, А.А. О выборе катионного крахмала и контроле его качества : тез. докл./ А.А. Копыльцов // *Международ. научн.-практ. конф. «Новое в химии бумажно-картонного производства и полиграфии»*, 16-18 мая 2006 г., С.-Петербург. – С. 54–58
91. Стрекаловский В.А. Опыт использования катионного крахмала при производстве бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев из 100 % макулатуры / В.А. Стрекаловский // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. – 2002. – № 7-8. – С. 22–26

92. Антоненко Л. П. Влияние катионных крахмалов на волокно при производстве картонной продукции / Л. П. Антоненко, А. Д. Билан, Д. Н. Складанный // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 4. – С. 28-32.
93. Lee H. L. Surface sizing with cationic starch: its effect on paper quality and papermaking process/ H. L.Lee, J. Y. Shin, C.-H. Hoh, H. Ryo, D.-J. Lee, C. Sohn, //Tappi Journal, – 2002. – № 40 – p. 35-40
94. Рябчиков В.И. Новые методы повышения качества продукции с помощью анионных модифицированных крахмалов компании «AVEBE»: тез. докл. науч. практ. конф. 23-24 апреля 2008 г. – СПб.: СПбГТУРП, 2008. – С. 13-17.
95. Викстрем У. Модифицирование крахмала и использование катионного крахмала в бумажной промышленности: тез. докл. науч.-практ. конф. 23-24 апреля 2008 г. – СПб.: СПбГТУРП, 2008. – С. 11 – 12.
96. Zakrajsek N. Influence of pulp properties on the adsorption of cationic starch / N. Zakrajsek //Tappi journal. – 2008. – Vol: 7. – p.23 – 27.
97. Petersen H. Cationic starch adsorption onto cellulosic pulp in the presence of other cationic synthetic additives/ H. Petersen, S. Radosta, W. Vorwerg, B. Kießler//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – Vol.433. – p.1 – 8.
98. Brenner T. / Processing surface sizing starch using oxidation, enzymatic hydrolysis and ultrasonic treatment methods – Preparation and application / T. Brenner, B.Kiessler, S.Radosta// Carbohydrate Polymers. – Vol.138. – p. 273 – 279
99. Gimaker M. Influence of polymeric additives on short-time creep of paper / M. Gimaker, A.Horvath, L.Wagberg //Nordic pulp and paper research journal. – 2007. – Vol.22. – p.217-227
100. Shen J. A review on use of fillers in cellulosic paper for functional applications/ J.Shen, Z. Q. Song, X. R. Qian// Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2011. – p.661-666

101. Коптюх Л.А. Розроблення складу розчину для підвищення жиронепроникності пакувального паперу/Л.А Коптюх, В.А. Осика // Упаковка – 2010. – №3. – С. 16-19
102. Hubbe A. Paper's resistance to wetting – a review of internal Sizing chemicals and their effects/ A. Hubbe// BioResources. – 2006. –Vol.2. – p.106-145
103. Pelton R. The role of surface polymer compatibility in the formation of fiber/fiber bonds in paper / R. Pelton, J. Zhang, L. Wågberg, M. Rundlöf// Nordic Pulp Paper Res. Journal. – 2000. –Vol. 15(5). – p. 400-406.
104. Кожевников С.Ю. Упрочнение бумаги синтетической катионно-анионной полиакриламидной смолой / С.Ю. Кожевников, С.Л. Андреева// Химия растительного сырья. – 2011. – №2. – С.177-182
105. Кожевников С.Ю. Применение отечественных амфотерных полимерных смол для производства бумаги и картона/ С.Ю. Кожевников, А.М. Идиатуллин, О.С. Вдовина, К.А.Уваров, А.В. Кабаров, Н.И. Яблочкин // 10-я юбилейная международная научно-техническая конференция. Караваево, 2009. – С.139-142
106. Siqueira E Effect of chemical additives on the degradation of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) films and PAE-based papers made from bleached kraft pulps/ E. Siqueira, W. Naoui, N. Marlin S. Schott, E. Mauret //Nordic pulp and paper research journal. –2013. –Vol.4. – p.529-54
107. Jielong S. Paper strength development and recyclability with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) / S. Jielong, J.Mosse, S. Sharman// Bioresources. –Vol.7–p.913-924
108. Obokata T. Wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin by physical interactions / T. Obokata, A.Isogai // Nordic pulp and paper research journal.-Vol. 24.-p.135-140
109. Bicu I. Retention agents of polyethyleneimine and polyaminamide epichlorhidrinic type. Synthesis, characterisation, properties / F. Mustata, I. Bicu //Materiale Plastice . – 2007. – Vol.44. – p.32-38
110. Obokata T. Studies on characteristics of polyamide-epichlorohydrin (PAE) resin/ T.Obokata, M. Yanagisawa, A. Isogai // 2nd International Symposium on Technologies

Of Pulping, Papermaking and Biotechnology on Fiber Plants, Proceedings. – oct. 2004. – p. 403-406

111. Obokata T. Characterization of Polyamideamine-Epichlorohydrin (PAE) Resin: Roles of Azetidinium Groups and Molecular Mass of PAE in Wet Strength Development of Paper Prepared with PAE/ T. Obokata, M. Yanagisawa, A.Isogai// Journal of Applied Polymer Science. –2005. – Vol. 97. – p.2249–2255

112. Espy H.H. The mechanism of wet-strength development by alkaline curing amino polymer-epichlorohydrin resins / H.H. Espy, T.W. Rave // Tappi Journal. – 1998.- p. 133.

113. Obokata T. Studies on characteristics of polyamide-epichlorohydrin (PAE) resin / T.Obokata, M. Yanagisawa, A. Isogai // 2nd International Symposium on Technologies Of Pulping, Papermaking and Biotechnology on Fiber Plants, Proceedings. – oct. 2004. – p. 403-406

114. David I. Wet-strength mechanism of polyaminodeepichlorohydrin resins/ I.David, S.Devore, A. S. Fischer // Tappi Journal. –2003. –Vol.76. – p. 121-125

115. Осипов, П.В. Технология и механизмы упрочнения внутренней структуры бумаги и картона: тез. докл. / П.В. Осипов // Междунар. науч.-практ. конф. «Новое в химии бумажно-картонного производства и полиграфии», 16-18 мая 2006 г., С.-Петербург. – С. 18–23.

116. Herbert H. The mechanism of wet-strength development in paper: a review/ H. Herbert // Tappi Journal. –1995. – p. 90-95

117. Siqueira E. Effect of chemical additives on the degradation of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) films and PAE-based papers made from bleached kraft pulps/ E. Siqueira, W. Naoui, N. Marlin // Nordic Pulp and Paper Research Journal. – 2013. – Vol.28. – p. 529-540

118. Агеев А. Я. Процессы обезвоживания и формования бумажного листа / А. Я. Агеев, А.В.Синчук, М. А. Агеев. - Екатеринбург, УрОРАН. – 2000. – 215 с.:

119. Комаров В.И. Особенности технологии бумаги-основы для гофрирования из макулатуры и требования к ее потребительским свойствам / В.И. Комаров,

Л.А. Южанинова, Д.А. Дулькин, В.А. Спиридонов. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2007. – 103 с.

120. Аким Э.Л. Проблемы водооборота при производстве бумаги и картона из макулатуры / Э.Л. Аким., А.М. Смирнов, М.Н. Смирнов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2004. – №10. – С.35-41

121. Гомеля Н.Д. Снижение объема твердых отходов на картонно-бумажных производствах / Н. Д. Гомеля, А. С. Коваль, Т. А. Шаблей // Сборник науч. Статей ОЦНТЭИ. Одесса. – 2004. – С. 148 – 153.

122. Гомеля Н.Д. Предотвращение потерь волокнистой массы, увеличения объемов отходов при производстве картона / Н. Д. Гомеля, А. С. Коваль, Т. А. Шаблей // Сборник докладов 4^{-го} Международного конгресса по управлению отходами Вейс Тэк – Москва. –2005. – С. 224-226.

123. Новожилов Е.В. Характеристика скопа, образующегося при локальной очистке волокнодержащих сточных вод / Е.В.Новожилов, Д.Ч.Чухин, Е.В.Белых, П.В.Поротов, Е.А.Варакин, И.В.Тышкунова //Химия растительного сырья. – 2014. – №4. –С. 279-286

124. Awasthi A. Dye Industry Wastewater Treatment by Coagulation Process: Review Paper / A. Awasthi, P. Dalal, J. K. Srivastava // Imperial Journal of Interdisciplinary Research .- Vol.3, Issue8. – 2017. – p.260-267

125. Purkarova E. Supercritical water gasification of wastes from the paper industry / E.Purkarova, K. Ciahotny, M. Svab, S. Skoblia, Z. Beno // The Journal of Supercritical Fluids. – Vol. 6 – 2018. – p.23-28

126. P. Bajpai Pulp and Paper Industry. Emerging Waste Water Treatment Technologies. – Chapter 4 – Water Usage in the Pulp and Paper Processes. – 2017. – p. 37-53

127. Jia-Qian Jiang The role of coagulation in water treatment / Jia-Qian Jiang // Current Opinion in Chemical Engineering . – Volume 8. – 2015. – p.36-44

128. Talaiekhosani A. An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater / A.

Talaiekhosani, M. Talaei, S. Rezania // Journal of Environmental Chemical Engineering. - Volume 5. – 2017. – p.1828-1842

129. 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.

130. Богомол, Г.М. Формование бумаги и картона: теория и практика / Г. М. Богомол. – К. : Задруга, 2008. – 416 с.

131. Пат. 75635 Україна, МПК d21c 9/00 (2012.01). Пристрій для визначення фільтраційних та зневоднюючих властивостей волокнистих суспензій і осадів методом гідродинамічної проникності / Марчевський В.М., Семинский А.О., Черепанов М.С. – № u201205965; заявл 16.05.2012; опубл. 10.12.2012.

132. ISO 5267-1:1999 Pulps - Determination of Drainability - Part 1: Schopper-Riegler Method - Second Edition; Technical Corrigendum 1-03.01.2001

133. Пат. 99694 Україна, МПК D21B 1/00 G01N 33/34 (2006.01). Пристрій для визначення ступеня розпускання волокнистих матеріалів / Волчко А.І. (UA), Кривопляс-Володіна Л.О. (UA), Павлов С.О. (UA), Волчко А.А. (UA), Тимошенко Т.С. (UA), Вознюк С.М. (UA) – № а 2011 15238; заявл 22.12.2011; опубл. 11.06.2012.

134. Бумага и картон. Определение влажности. Метод высушивания в сушильном шкафу: ГОСТ 13525.19-91 [Действительны от 1993-01-01] - М.: Стандартиформ, 1992 . – 10 с. (Межгосударственный стандарт).

135. Целлюлоза. Метод подготовки проб к физико-механическим испытаниям: ГОСТ 14363.4-89 [Действительны от 1991-01-01] - М.: Стандартиформ, 1989.– 14 с. (Межгосударственный стандарт).

136. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Метод кондиционирования образцов: ГОСТ 13523-78 [Действительны от 1991-01-01] - М.: Издательство стандартов, 1991. – 4 с. (Государственный стандарт СССР).

137. Папір для гофрування. Технічні умови.: ДСТУ 7798:2015 [Чинний від 2016–04–01]. – К.: Держ. комітет України з питань техн. регулювання та споживчої політики, 2016. – 10 с. (Національний стандарт України).
138. Картон для плоских слоев гофрированного картона. Технические условия: ГОСТ 7420-89 [Действительны от 1991-01-01] - М.: Госстандарт СССР, 1991. – 13 с. (Государственные стандарты СССР).
139. Папір. Визначення опору продавлюванню: (ISO 2758:2001, IDT) ДСТУ ISO 2758:2007- [Чинний від 2009–07–01].- К.: Держ. комітет України з питань техн. регулювання та споживчої політики, 2007. – 10 с. (Національний стандарт України).
140. Картон. Визначення опору продавлюванню: (ISO 2759:2001, IDT) ДСТУ ISO 2759:2007 -[Чинний від 2009–07–01].- К.: Держ. комітет України з питань техн. регулювання та споживчої політики, 2007. – 10 с. (Національний стандарт України).
141. Папір та картон. Визначення міцності під час розтягування. Частина 1. Метод навантажування з постійною швидкістю ДСТУ 2334-93 (ГОСТ ИСО 1924/1-96) на заміну ГОСТ 13525.1-79 в частині паперу та картону. Держ. стандарт України, 1998. – 10 с.
142. Напівфабрикати волокнисті, папір та картон. Метод визначення маси продукції площею 1 м² ДСТУ 2297- 93 (ГОСТ13199-94) на заміну ГОСТ 13199-88 Держ. стандарт України .1996. – 10 с.
143. Папір і картон. Визначення міцності методом стиснення кільця (ISO 12192:2002, IDT) ДСТУ ISO 12192:2008 на заміну ДСТУ 3643-97 (ГОСТ 10711-97) зі скасуванням в Україні ГОСТ 10711-97 К.: Держ. комітет України з питань техн. регулювання та споживчої політики, 2011. – 11 с.
144. Бумага для гофрирования. Метод определения сопротивления торцовому сжатию (ССТ) гофрированного образца ГОСТ 28686-90: Стандартифо 2005
145. Папір для гофрування. Метод визначення опору площинному стисненню після лабораторного гофрування ДСТУ EN ISO 7263:2008 (EN ISO 7263:1995,

IDT) К.: Держ. комітет України з питань техн. регулювання та споживчої політики, 2011. – 11 с.

146. Бумага и картон. Метод определения содержания золы М.: ИПК Издательство стандартов, ГОСТ 7629-93 (ИСО 2144-87) [Действительны от 1991-01-01] - М.: Издательство стандартов, 1991. – 4 с. (Государственный стандарт СССР).

147. Папір. Визначення міцності на злом під час багаторазових перегинів ДСТУ 3476-96 (ГОСТ ИСО 5626-97) (ISO 5626-93) 01.01.1999

148. Дорминдонтов Ю.П. Методы УФ, ИК и ЯМР спектроскопии и их применение в органической химии. – Пермь. 2001. – 154 с.

149. Бердочник О.В. Дослідження мікрооб'єктів волокнистої природи за допомогою ІЧ-спектрометричного комплексу AVATAR 360 – CONTINUUM: метод. реком. / О.В. Бердочник, Г.В. Лінючев, В.В. Приступа – К. : ДНДЕКЦ МВС України, 2003. – 26 с.

150. Криштал М.М. Мир физики и техники. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения/ М.М. Криштал, И.С. Ясников// М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

151. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 2. Основний метод визначення повторюваності і відтворюваності стандартного методу вимірювання ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2:2005 (ГОСТ ИСО 5725-2-2003, IDT) К.: Держ. комітет України з питань техн. регулювання та споживчої політики, 2011. – 11 с.

152. Державна система забезпечення єдності вимірювань. Прямі вимірювання з багаторазовими спостереженнями. Методи обробки результатів спостережень. Основні положення ДСТУ ГОСТ 8.207:2008 К.: Держ. комітет України з питань техн. регулювання та споживчої політики, 2011. — 7 с.

153. Статюха Г. О. Вступ до планування оптимального експерименту: навч. посіб./ Г. О. Статюха, Д.М.Складаний, О.С.Бондаренко. – К.:НТУУ «КПІ», 2011.– 124 с.

154. Целлюлоза древесная (хвойная) сульфатная небеленая. Технические условия ГОСТ 11208-82 [Действительны от 1983-01-01] - М.: Издательство стандартов, 1983. – 6 с. (Государственный стандарт СССР).
155. Барбаш В. А. Влияние степени набухания волокон на физико-механические показатели бумаги / В. А. Барбаш, А. А. Остапенко // Упаковка. – 2014. – № 5. – С. 29–32
156. Остапенко А. А. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко, В. Н. Мороз, В. А. Барбаш, С. Ю. Кожевников, В. К. Дубовой, И. Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С.187–190.
157. Барбаш В. А. Вплив структури амфотерних полімерних смол на показники якості паперу для гофрування / В. А. Барбаш, А. А. Остапенко, В. В. Трачевський // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2015. – №1. – С. 58 – 64
158. Obokata T. Deterioration of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) in aqueous solutions during storage: structural changes of PAE, / T.Obokata, A. Isogai// Journal of Polymer and Environment . – 2005. – Vol.13 (1). – p. 1-10.
159. Obokata T. Characterization of polyamideamineepichlorohydrin (PAE) resin: roles of azetidinium groups and molecular mass of PAE in wet strength development of paper prepared with PAE / T.Obokata, A. Isogai, M. Yanagisawa // Journal of Applied Polymer Science.- 2005.- Vol. 97 - pp. 2249.
160. Obokata T. The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin / T. Obokata, A.Isogai // Colloids and Surfaces A.– 2007.– Vol. 57.– p. 525-531.
161. Блюмих Б. Основы ЯМР / Б. Блюмих. – Москва: Техносфера, 2007. – 160 с.
162. Остапенко А. А. Інтенсифікація процесів зневоднення волокнистої суспензії з макулатури з використанням амфотерних полімерних смол / А. А. Остапенко, Р. В. Сачок // Международный научный журнал «ИНТЕРНАУКА». – 2017. – №5 (27). – С.87–89

163. Барбаш В. А. Вплив амфотерної полімерної смоли на показники зневоднення волокнистої суспензії і якості паперу / В. А. Барбаш, А. А. Остапенко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2013. – № 3. – С. 104–107
164. Лук'янова В. В. Екологічні аспекти переробки макулатури з використанням хімічних допоміжних речовин / В. В. Лук'янова, А. А. Остапенко // Екологічна безпека і природокористування. – 2017. – № 2. – С. 78 – 86.
165. Барбаш В. А. Вплив амфотерних полімерних смол на властивості пакувальних матеріалів із макулатури / В. А. Барбаш, А. А. Остапенко // Упаковка. – 2016. – № 3. – С.10–13.
166. Мороз В.Н. Новое в технологических процессах производства бумаги и картона из макулатуры / В.Н. Мороз, А.А. Остапенко // Упаковка. – 2011. – С. 24–26
167. Fischer A.S. Structure and wet strength activity of polyaminoamide epichlorohydrin resins having azetidinium functionality/ A. S. Fischer// Tappi Journal.- 1996.-Vol.79.- p. 179-185
168. Картон універсальний. Технічні умови : ТУ У 21.1-31812534-009:2009. – [Чинні від 2009-05-01] – К.: Укрметртестстандарт, 2009.– 12 с.
169. Бумага оберточная. Технические условия: ГОСТ 8273-75 [Действительны от 1976-01-01] - М.: Госстандарт СССР, 1976. – 13 с. (Государственные стандарты СССР).
170. Tufvesson H. Determination of the in-plane wetting of a board structure using NIR spectroscopy/ H. Tufvesson, T. Lindstrom // Nordic Pulp Pap. Res. J. – 2007. – p. 111–116.
171. Tuzimski T. Advanced Spectroscopic Detectors for Identification and Quantification: UV-Visible, Fluorescence, and Infrared Spectroscopy / T. Tuzimski//. – 2015. – p.680-682
172. Hadjiivanov K. Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy / K. Hadjiivanov // Advances in Catalysis. – 2014 – Vol 57. – p. 99-318

Додаток А

**Розрахунок середньоквадратичних відхилень та похибок вимірювання
експериментальних значень**

Таблиця А.1 – Результати середньоквадратичних відхилень та похибок вимірювання експериментальних значень

Величина, що вимірюється	Одиниці вимірювання	Похибка	
		Середнє квадратичне відхилення, S_x	Відносна похибка результату вимірювання x , %
Ступінь млива	⁰ ШР	0,71	4,4
Розривна довжина	м	90,0	4,5
Міцність на злом під час багаторазових перегинів	ч.п.п.	4,31	6,0
Опір продавлюванню	кПа	11	3,9
Опір торцевому стисненню гофрованого зразка паперу	кН/м	0,04	4,5
Опір площинному стисненню після лабораторного гофрування	Н	6,8	4,4
Міцність під час розтягування	кН/м	0,25	4,7
Поверхнева вбирність води під час однобічного змочування, $K_{обб_{30/60}}$	г/м ²	0,42	4,5

Додаток Б

Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки експериментальних даних

Рисунок	Залежність	Рівняння	Коефіцієнт кореляції, R^2
3.1	1	$3,0686\ln(x) + 9,5744$	0,9909
	2	$2,6546\ln(x) + 8,6765$	0,9845
	3	$2,5514\ln(x) + 8,2386$	0,9863
	4	$2,4434\ln(x) + 7,8885$	0,9868
3.2	1	$4,4524 \times \ln(x) + 14,643$	0,9769
	2	$4E-08x^2 + 0,002x + 25,85$	0,9983
	3	$1E-07x^2 + 0,0015x + 25,454$	0,9965
	4	$8E-11x^3 - 8E-07x^2 + 0,0036x + 23,892$	0,9949
4.1a	1	$0,0061x^4 - 0,1408x^3 + 0,9551x^2 - 0,3406x + 14,882$	0,9931
	2	$0,0065x^4 - 0,149x^3 + 1,0297x^2 - 0,6795x + 14,27$	0,9967
	3	$0,0045x^4 - 0,1225x^3 + 1,0028x^2 - 1,1745x + 13,861$	0,9959
	4	$0,0005x^4 - 0,0393x^3 + 0,4861x^2 - 0,2929x + 12,948$	0,9944
	5	$0,0019x^4 - 0,0595x^3 + 0,5069x^2 - 0,0847x + 12,083$	0,9933
4.1 б	1	$0,0015x^4 - 0,0244x^3 + 0,0682x^2 + 1,1988x + 12,964$	0,9958
	2	$0,0026x^4 - 0,0439x^3 + 0,1799x^2 + 0,8506x + 12,744$	0,9989
	3	$0,0024x^4 - 0,0459x^3 + 0,2075x^2 + 0,7781x + 12,164$	0,9995
	4	$0,0008x^4 - 0,0212x^3 + 0,1085x^2 + 0,81x + 11,896$	0,9952
	5	$-0,0001x^4 + 0,0015x^3 - 0,047x^2 + 1,1341x + 10,964$	0,9975
4.1 в	1	$0,0009x^4 - 0,019x^3 + 0,0913x^2 + 0,7405x + 10,983$	0,9979
	2	$0,0035x^4 - 0,0652x^3 + 0,3405x^2 + 0,2971x + 9,9673$	0,9973
	3	$0,0043x^4 - 0,0868x^3 + 0,5236x^2 - 0,2006x + 9,2729$	0,9933
	4	$0,002x^4 - 0,0433x^3 + 0,2757x^2 + 0,1009x + 8,8791$	0,9976
	5	$0,0003x^4 + 0,003x^3 - 0,1377x^2 + 1,4599x + 6,9755$	0,9999
4.2a	1	$0,0003x^4 + 0,003x^3 - 0,1377x^2 + 1,4599x + 6,9755$	0,999
	2	$-0,0123x^4 + 0,2417x^3 - 1,432x^2 + 3,691x + 27,016$	0,9993
	3	$-0,0103x^4 + 0,2077x^3 - 1,3054x^2 + 3,913x + 25,045$	0,9996
	4	$-0,0084x^4 + 0,1727x^3 - 1,0764x^2 + 3,1907x + 22,881$	0,9912
	5	$-0,0065x^4 + 0,1308x^3 - 0,8004x^2 + 2,7112x + 23,97$	0,9986
4.2 б	1	$-0,0044x^4 + 0,0956x^3 - 0,6854x^2 + 2,4334x + 26,056$	0,9965
	2	$-0,0029x^4 + 0,0743x^3 - 0,6501x^2 + 2,6517x + 25,135$	0,9914
	3	$-0,0033x^4 + 0,0842x^3 - 0,7399x^2 + 3,0649x + 23,976$	0,9996
	4	$-0,0039x^4 + 0,0898x^3 - 0,7073x^2 + 2,6336x + 23,202$	0,9946

Продовження таблиці Б.1

Рисунок	Залежність	Рівняння	Коефіцієнт кореляції, R2
	5	$-0,0395x^4 + 0,9708x^3 - 8,799x^2 + 35,856x + 290,51$	0,9984
4.2 в	1	$-0,0008x^4 + 0,0226x^3 - 0,25x^2 + 1,5879x + 23,073$	0,9966
	2	$-0,0009x^4 + 0,0262x^3 - 0,2707x^2 + 1,5826x + 22,01$	0,992
	3	$-0,0002x^4 + 0,0059x^3 - 0,1005x^2 + 1,2107x + 21,076$	0,9896
	4	$-0,0014x^4 - 0,0284x^3 + 0,1263x^2 + 0,7163x + 20,08$	0,9973
	5	$0,0025x^5 - 0,0597x^4 + 0,4908x^3 - 1,6507x^2 + 2,7703x + 18,99$	0,9908
4.3 а	1	$0,0045x^5 - 0,1063x^4 + 0,8334x^3 - 2,3242x^2 + 2,9519x + 23,929$	0,9984
	2	$0,0041x^5 - 0,0963x^4 + 0,7172x^3 - 1,7104x^2 + 1,7365x + 22,99$	0,9980
	3	$0,0004x^5 - 0,0067x^4 - 0,0083x^3 + 0,3807x^2 + 1,0683x + 18,875$	0,9963
	4	$-0,0002x^5 + 0,0049x^4 - 0,0519x^3 + 0,1726x^2 + 2,1986x + 15,936$	0,999
	5	$-0,0049x^5 + 0,1179x^4 - 0,9749x^3 + 3,0113x^2 - 0,317x + 13,836$	0,9924
4.3 б	1	$-0,0012x^5 + 0,0385x^4 - 0,4248x^3 + 1,819x^2 - 1,0017x + 21,113$	0,9929
	2	$-0,0005x^5 + 0,0177x^4 - 0,2163x^3 + 0,9376x^2 + 0,6441x + 18,053$	0,9988
	3	$-0,0007x^5 + 0,0257x^4 - 0,3325x^3 + 1,5615x^2 - 0,1085x + 16,1$	0,997
	4	$-0,0013x^5 + 0,0393x^4 - 0,4096x^3 + 1,5983x^2 + 0,5049x + 14,053$	0,9993
	5	$-0,0034x^5 + 0,089x^4 - 0,827x^3 + 2,9706x^2 - 0,9152x + 12,938$	0,9989
4.3 в	1	$0,0034x^5 - 0,0916x^4 + 0,903x^3 - 4,0163x^2 + 8,4138x + 19,082$	0,9981
	2	$0,003x^5 - 0,0808x^4 + 0,7852x^3 - 3,4214x^2 + 7,0489x + 19,044$	0,9979
	3	$0,0004x^5 - 0,0072x^4 + 0,044x^3 - 0,0893x^2 + 0,5184x + 14,277$	0,9988
	4	$0,0028x^5 - 0,0691x^4 + 0,5912x^3 - 2,135x^2 + 3,827x + 18,957$	0,9975
	5	$0,0025x^5 - 0,0597x^4 + 0,4908x^3 - 1,6507x^2 + 2,7703x + 18,99$	0,9981

Продовження таблиці Б.1

Рисунок	Залежність	Рівняння	Коефіцієнт кореляції, R2
4.4 а	1	$1,5748x^2 - 23,626x + 417,19$	0,9962
	2	$1,8616x^2 - 29,173x + 418,54$	0,9901
	3	$-0,1896x^3 + 5,0875x^2 - 41,267x + 416$	0,9997
	4	$-0,2212x^3 + 6,29x^2 - 53,545x + 416$	0,9998
	5	$-0,3021x^3 + 7,75x^2 - 62,092x + 416$	0,9999
4.5 а	1	$-0,0473x^3 + 3,9837x^2 - 49,378x + 483,2$	0,9995
	2	$0,8581x^3 - 8,2488x^2 - 18,535x + 483,2$	0,9994
	3	$0,2385x^3 + 0,6187x^2 - 46,292x + 483,2$	0,9995
	4	$0,53x^3 - 2,63x^2 - 45,46x + 483,2$	0,9997
	5	$1,2267x^3 - 11,335x^2 - 33,837x + 483,2$	0,9998
4.5 б	1	$0,0623x^3 + 4,4387x^2 - 72,177x + 536,1$	0,9997
	2	$1,1767x^3 - 8,635x^2 - 62,987x + 536,1$	0,9998
	3	$1,6746x^3 - 15,322x^2 - 46,603x + 536,1$	0,9962
	4	$0,361x^3 + 3,2712x^2 - 101,04x + 536,1$	0,9996
	5	$-1,6335x^3 + 31,264x^2 - 183,04x + 536,1$	0,9988
4.5 в	1	$-2,7121x^3 + 48,935x^2 - 263,17x + 602,3$	0,9989
	2	$-2,934x^3 + 52,504x^2 - 277,92x + 602,3$	0,9985
	3	$-2,9985x^3 + 56,853x^2 - 289,17x + 602,3$	0,9956
	4	$-3,3462x^3 + 58,652x^2 - 299,57x + 602,3$	0,9989
	5	$-3,9373x^3 + 67,686x^2 - 333,77x + 602,3$	0,9991
4.6 а	1	$-0,0025x^4 + 0,0654x^3 - 0,5782x^2 + 2,1786x + 95,037$	0,9978
	2	$-0,0016x^4 + 0,0423x^3 - 0,4077x^2 + 1,7411x + 94,965$	0,9918
	3	$-0,0022x^4 + 0,0498x^3 - 0,3917x^2 + 1,3681x + 94,989$	0,9979
	4	$-0,001x^4 + 0,0256x^3 - 0,2279x^2 + 0,9675x + 95,009$	0,9969
	5	$-0,0001x^4 + 0,0091x^3 - 0,1256x^2 + 0,6839x + 94,988$	0,9944
4.6 б	1	$0,0014x^5 - 0,0768x^4 + 1,408x^3 - 11,376x^2 + 41,09x + 290,19$	0,9991
	2	$-0,0015x^5 + 0,0135x^4 + 0,3628x^3 - 6,134x^2 + 30,74x + 290$	0,9993
	3	$0,0007x^5 - 0,02x^4 + 0,3627x^3 - 4,1271x^2 + 22,188x + 290,12$	0,9994
	4	$0,0002x^5 - 0,0038x^4 + 0,0313x^3 - 0,1077x^2 + 0,2094x + 1,6982$	0,9989
	5	$0,0001x^5 - 0,0026x^4 + 0,0223x^3 - 0,0853x^2 + 0,1768x + 1,6958$	0,9831
4.7 а	1	$0,0014x^5 - 0,0768x^4 + 1,408x^3 - 11,376x^2 + 41,09x + 290,19$	0,9962

Продовження таблиці Б.1

Рисунок	Залежність	Рівняння	Коефіцієнт кореляції, R ²
	2	$-0,0015x^5 + 0,0135x^4 + 0,3628x^3 - 6,134x^2 + 30,74x + 290$	0,9959
	3	$0,0007x^5 - 0,02x^4 + 0,3627x^3 - 4,1271x^2 + 22,188x + 290,12$	0,9956
	4	$-0,0009x^5 + 0,0236x^4 - 0,2x^3 + 0,5978x^2 + 0,0807x + 5,4998$	0,9999
	5	$-0,0202x^5 + 0,5144x^4 - 4,4858x^3 + 14,407x^2 - 5,5743x + 289,04$	0,9981
4.7 б	1	$-0,0013x^4 + 0,1473x^3 - 2,5879x^2 + 14,701x + 229,44$	0,9894
	2	$0,0033x^4 + 0,0056x^3 - 1,1454x^2 + 9,7402x + 22$	0,9974
	3	$0,0133x^4 - 0,2229x^3 + 0,5801x^2 + 4,7745x + 229,92$	0,9974
	4	$0,0108x^4 - 0,1895x^3 + 0,6129x^2 + 3,5161x + 229,71$	0,9904
	5	$0,0123x^4 - 0,2368x^3 + 1,2053x^2 + 0,034x + 229,68$	0,9587
4.8 а	1	$-0,0012x^4 + 0,0342x^3 - 0,3633x^2 + 1,6925x + 4,2967$	0,9922
	2	$-0,0014x^4 + 0,0383x^3 - 0,3771x^2 + 1,6135x + 4,2806$	0,9969
	3	$-0,004x^4 + 0,2291x^3 - 3,6855x^2 + 21,718x + 290,16$	0,9994
	4	$-0,0181x^5 + 0,466x^4 - 4,1261x^3 + 13,285x^2 - 2,0247x + 289,49$	0,9912
	5	$-0,0014x^4 + 0,0383x^3 - 0,3771x^2 + 1,6135x + 4,2806$	0,9811
4.8 б	1	$-0,0002x^5 + 0,005x^4 - 0,043x^3 + 0,1218x^2 + 0,1038x + 1,5185$	0,9997
	2	$-0,0002x^5 + 0,0042x^4 - 0,0374x^3 + 0,1119x^2 + 0,0802x + 1,5202$	0,9998
	3	$-0,0003x^5 + 0,008x^4 - 0,0731x^3 + 0,2515x^2 - 0,1301x + 1,5247$	0,9956
	4	$-0,0001x^5 + 0,0034x^4 - 0,0322x^3 + 0,1104x^2 - 0,0187x + 1,5194$	0,9992
	5	$-0,0067x^5 + 0,1732x^4 - 1,5742x^3 + 5,6718x^2 - 5,0243x + 250,15$	0,9981
4.9 а	1	$-0,0013x^4 + 0,1473x^3 - 2,5879x^2 + 14,701x + 229,44$	0,9894
	2	$0,0033x^4 + 0,0056x^3 - 1,1454x^2 + 9,7402x + 229,82$	0,9985
	3	$0,0133x^4 - 0,2229x^3 + 0,5801x^2 + 4,7745x + 229,92$	0,9974
	4	$0,0108x^4 - 0,1895x^3 + 0,6129x^2 + 3,5161x + 229,71$	0,9904

Продовження таблиці Б.1

Рисунок	Залежність	Рівняння	Коефіцієнт кореляції, R2
	5	$-0,0053x^5 + 0,1411x^4 - 1,312x^3 + 4,7572x^2 - 3,7455x + 230,03$	0,9992
4.9 б	1	$-0,0154x^5 + 0,4147x^4 - 3,8791x^3 + 13,254x^2 + 0,5641x + 184,96$	0,9995
	2	$-0,0165x^5 + 0,4695x^4 - 4,7462x^3 + 18,706x^2 - 12,199x + 185,91$	0,9863
	3	$-0,0063x^5 + 0,2292x^4 - 2,8731x^3 + 13,711x^2 - 11,527x + 186,18$	0,9671
	4	$-0,0042x^5 + 0,1635x^4 - 2,1495x^3 + 10,637x^2 - 9,7836x + 185,96$	0,9355
	5	$-0,0046x^5 + 0,1431x^4 - 1,6472x^3 + 7,6927x^2 - 7,3526x + 185,51$	0,9518
4.10 а	1	$0,0014x^6 - 0,048x^5 + 0,6075x^4 - 3,4621x^3 + 7,3091x^2 + 3,5921x + 250$	0,9998
	2	$0,0005x^6 - 0,0221x^5 + 0,3593x^4 - 2,4814x^3 + 6,2457x^2 + 1,898x + 250$	0,9999
	3	$-0,0052x^5 + 0,1338x^4 - 1,1738x^3 + 3,5383x^2 + 1,3127x + 249,84$	0,9934
	4	$-0,0003x^5 + 0,0068x^4 - 0,0594x^3 + 0,191x^2 - 0,0655x + 3,7896$	0,9877
	5	$-0,0067x^5 + 0,1732x^4 - 1,5742x^3 + 5,6718x^2 - 5,0243x + 250,15$	0,9871
4.10 б	1	$-8E-05x^5 + 0,0021x^4 - 0,0158x^3 + 0,0161x^2 + 0,2248x + 1,4045$	0,9962
	2	$-2E-05x^5 + 0,0005x^4 - 0,0034x^3 - 0,0099x^2 + 0,1894x + 1,4046$	0,9989
	3	$2E-05x^4 + 0,0002x^3 - 0,0144x^2 + 0,1458x + 1,4122$	0,9872
	4	$-7E-05x^4 - 0,0012x^3 - 0,0002x^2 + 0,0794x + 1,4146$	0,9838
	5	$8E-05x^5 - 0,0022x^4 + 0,0203x^3 - 0,0838x^2 + 0,1489x + 1,4033$	0,9906
4.11 а	1	$-0,0154x^5 + 0,4147x^4 - 3,8791x^3 + 13,254x^2 + 0,5641x + 184,96$	0,9952
	2	$-0,0165x^5 + 0,4695x^4 - 4,7462x^3 + 18,706x^2 - 12,199x + 185,91$	0,9863
	3	$-0,0063x^5 + 0,2292x^4 - 2,8731x^3 + 13,711x^2 - 11,527x + 186,18$	0,9671

Продовження таблиці Б.1

Рисунок	Залежність	Рівняння	Коефіцієнт кореляції, R2
	4	$-0,0042x^5 + 0,1635x^4 - 2,1495x^3 + 10,637x^2 - 9,7836x + 185,96$	0,9622
	5	$-0,0046x^5 + 0,1431x^4 - 1,6472x^3 + 7,6927x^2 - 7,3526x + 185,51$	0,9518
4.11 б	1	$-0,0006x^5 + 0,0141x^4 - 0,1157x^3 + 0,3021x^2 + 0,3113x + 3,7781$	0,9896
	2	$-0,0006x^5 + 0,0144x^4 - 0,1272x^3 + 0,4081x^2 - 0,0364x + 3,7885$	0,9996
	3	$-0,0005x^5 + 0,0129x^4 - 0,127x^3 + 0,486x^2 - 0,3351x + 3,8126$	0,9952
	4	$-0,0003x^5 + 0,0068x^4 - 0,0594x^3 + 0,191x^2 - 0,0655x + 3,7896$	0,9771
	5	$-4E-05x^5 + 0,0014x^4 - 0,0164x^3 + 0,0692x^2 - 0,039x + 3,797$	0,9870
4.12а	1	$0,0009x^4 - 0,0132x^3 + 0,0047x^2 + 0,567x + 3,0046$	0,995
	2	$0,001x^4 - 0,0182x^3 + 0,057x^2 + 0,3627x + 2,9964$	0,9984
	3	$-0,0005x^5 + 0,0135x^4 - 0,1259x^3 + 0,4433x^2 - 0,2038x + 3,0145$	0,9919
	4	$0,0013x^4 - 0,0283x^3 + 0,1732x^2 - 0,1336x + 2,9939$	0,9971
	5	$0,0012x^4 - 0,0276x^3 + 0,1954x^2 - 0,2852x + 3,0327$	0,9838
4.12 б	1	$-6E-05x^5 + 0,0017x^4 - 0,0168x^3 + 0,0542x^2 + 0,0394x + 1,2543$	0,9898
	2	$-9E-05x^5 + 0,0024x^4 - 0,0208x^3 + 0,0648x^2 + 0,009x + 1,249$	0,9991
	3	$-0,0001x^5 + 0,0026x^4 - 0,0232x^3 + 0,0774x^2 - 0,0263x + 1,2499$	0,9995
	4	$-8E-05x^5 + 0,0022x^4 - 0,0195x^3 + 0,0641x^2 - 0,0357x + 1,2478$	0,9992
	5	$-4E-06x^5 + 0,0003x^4 - 0,0045x^3 + 0,0218x^2 - 0,0141x + 1,2493$	0,9946
4.13 а	1	$0,0526x^4 - 1,0478x^3 + 5,338x^2 + 4,2478x + 160,55$	0,9979
	2	$0,0393x^4 - 0,8333x^3 + 4,611x^2 + 2,6165x + 160,5$	0,9973
	3	$0,0601x^4 - 1,1684x^3 + 5,9848x^2 - 0,1596x + 160,05$	0,9998
	4	$-0,0182x^5 + 0,5117x^4 - 5,0788x^3 + 19,852x^2 - 18,08x + 160,56$	0,9856
	5	$-0,0087x^5 + 0,2215x^4 - 1,9547x^3 + 6,6398x^2 - 4,6795x + 159,96$	0,9988

Кінець таблиці Б.1

Рисунок	Залежність	Рівняння	Коефіцієнт кореляції, R2
4.13 б	1	$-0,0182x^5 + 0,5117x^4 - 5,0788x^3 + 19,852x^2 - 18,08x + 160,56$	0,9853
	2	$-0,0001x^5 + 0,0045x^4 - 0,0467x^3 + 0,1511x^2 + 0,2625x + 3,00$	0,9992
	3	$-0,0005x^5 + 0,0135x^4 - 0,1259x^3 + 0,4433x^2 - 0,2038x + 3,0145$	0,9919
	4	$-0,0002x^5 + 0,0053x^4 - 0,0612x^3 + 0,282x^2 - 0,2494x + 3,0046$	0,9991
	5	$0,0004x^5 - 0,0095x^4 + 0,0617x^3 - 0,0997x^2 + 0,0288x + 3,0036$	0,9994

ДОДАТОК В

Спектри ЯМР ^1H амфотерних полімерних смол

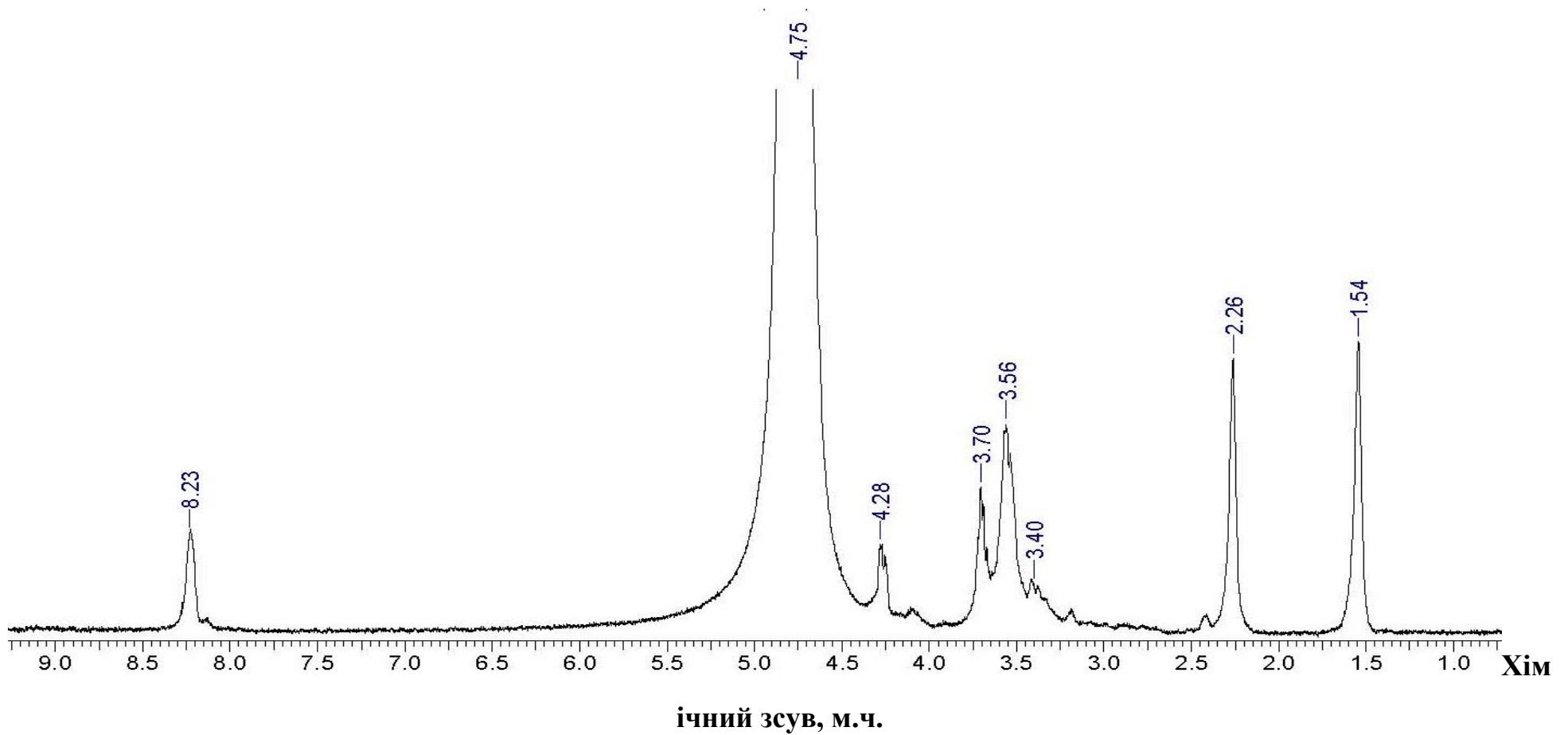


Рисунок В.1 - Спектр ЯМР ^1H водного розчину амфотерної полімерної смоли Ультрарез 200

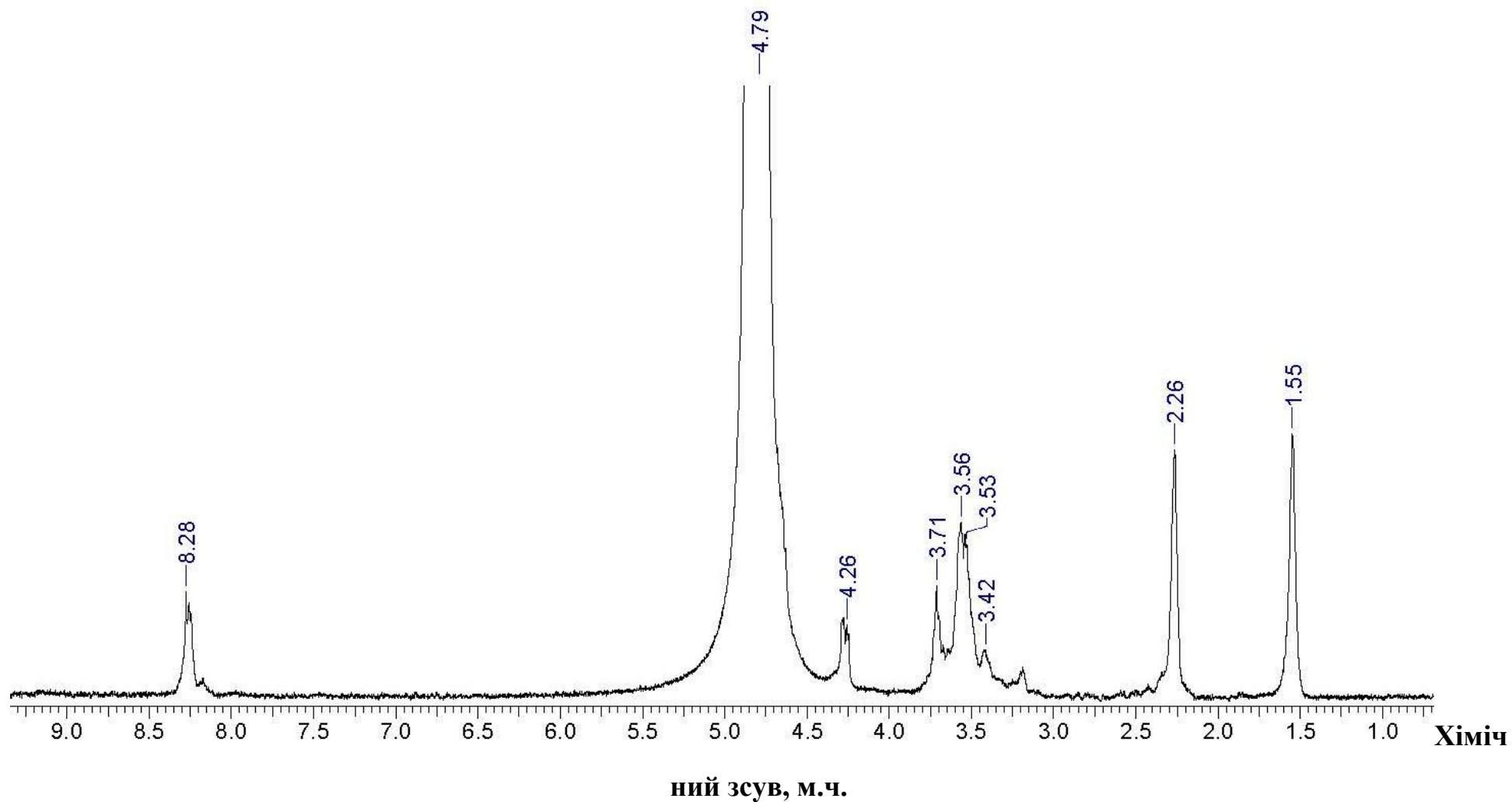


Рисунок В.2 - Спектр ЯМР ^1H водного розчину амфотерної полімерної смоли Fennostrengt PA21

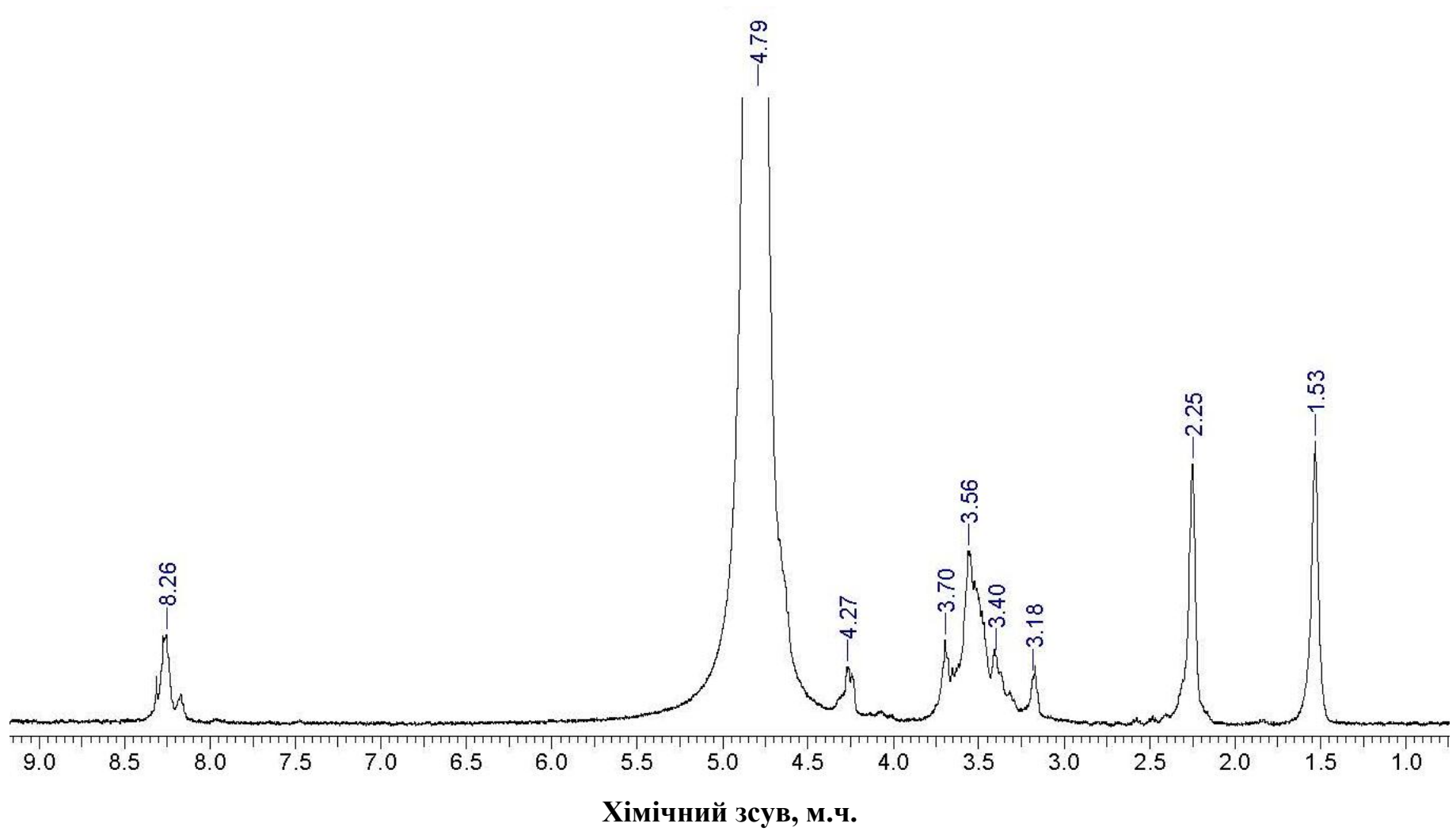
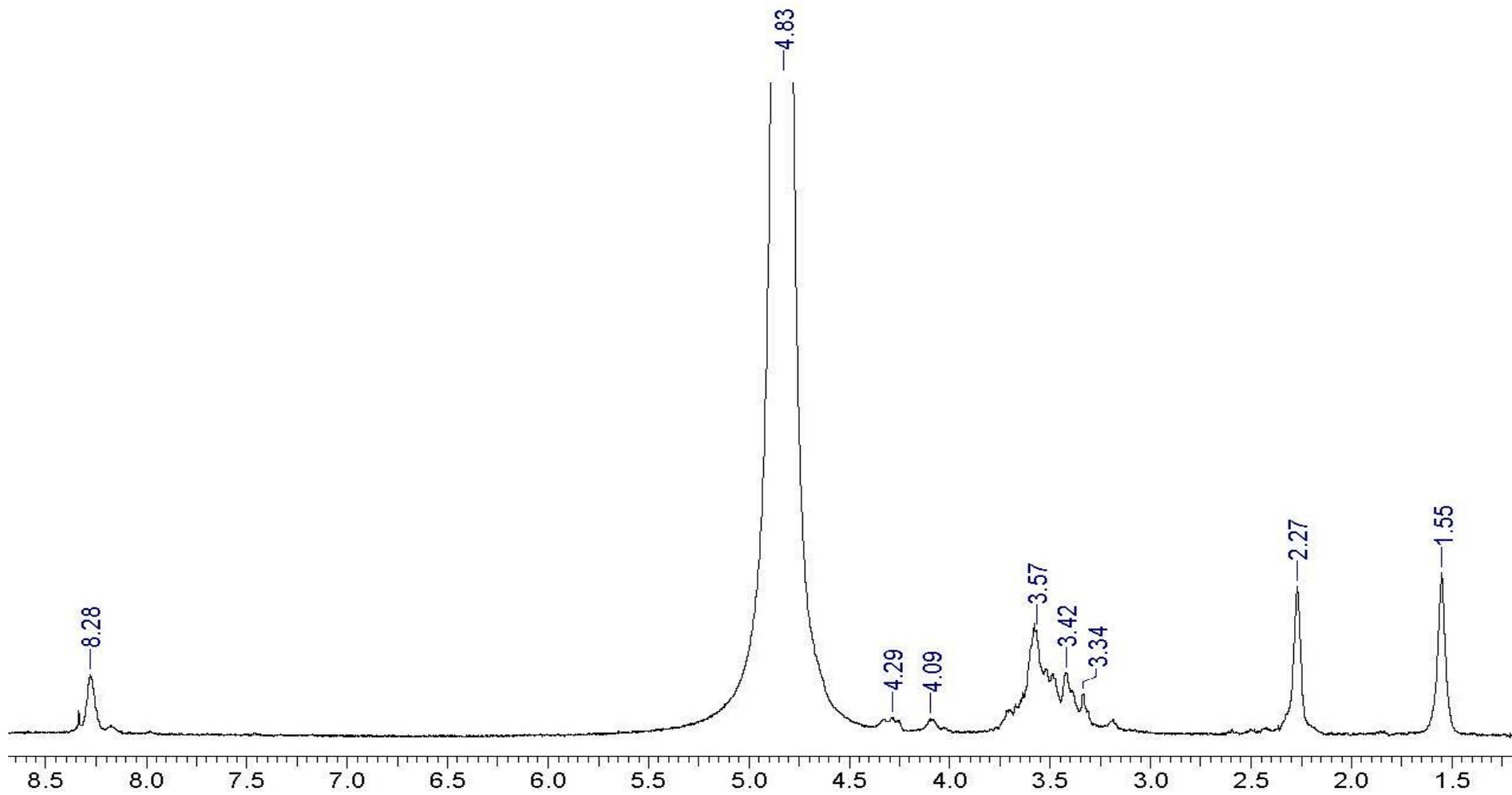
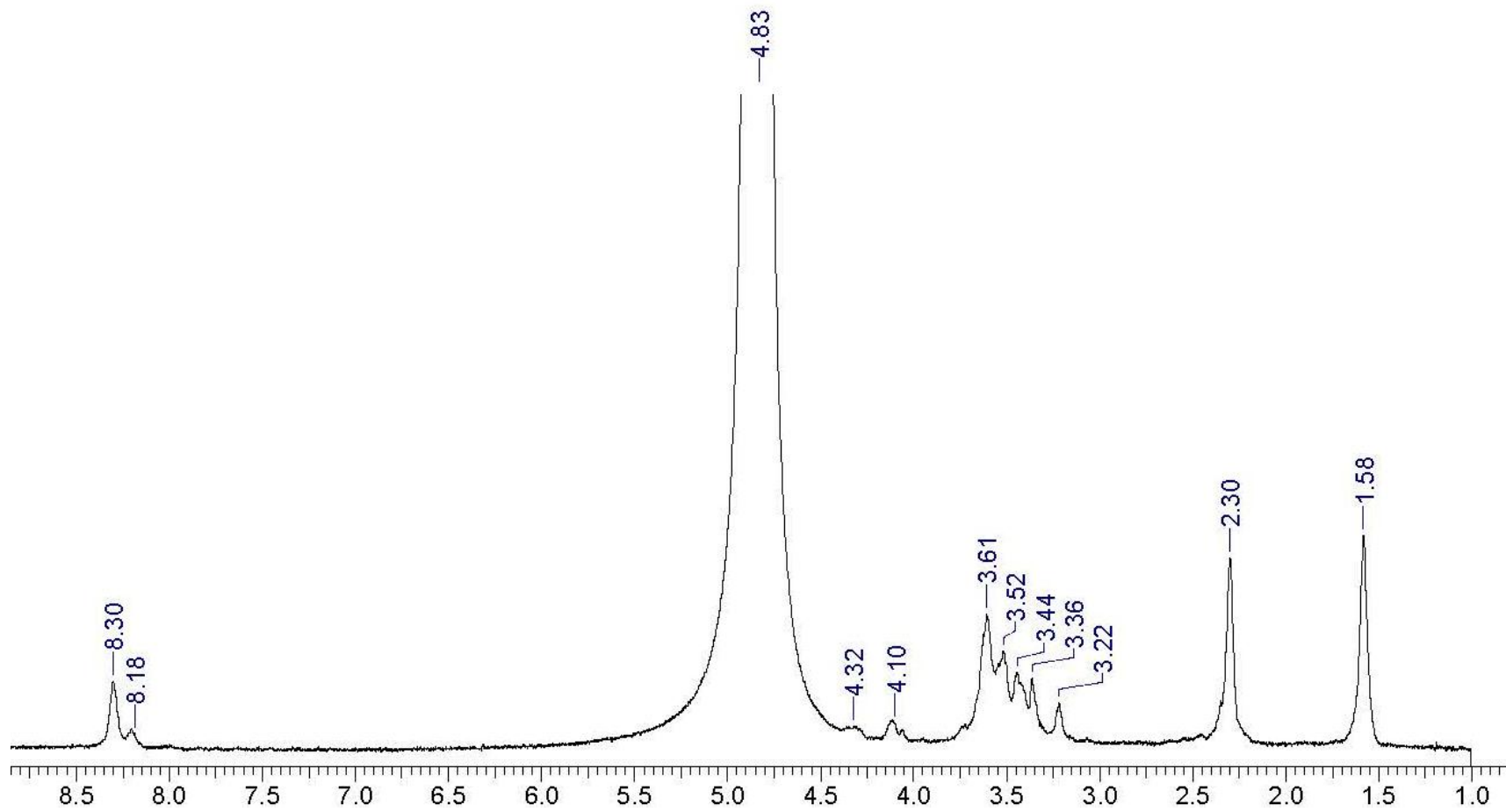


Рисунок В.3 - Спектр ЯМР ^1H водного розчину амфотерної полімерної смоли Кумене 25X-Cel



Хімічний зсув, м.ч.

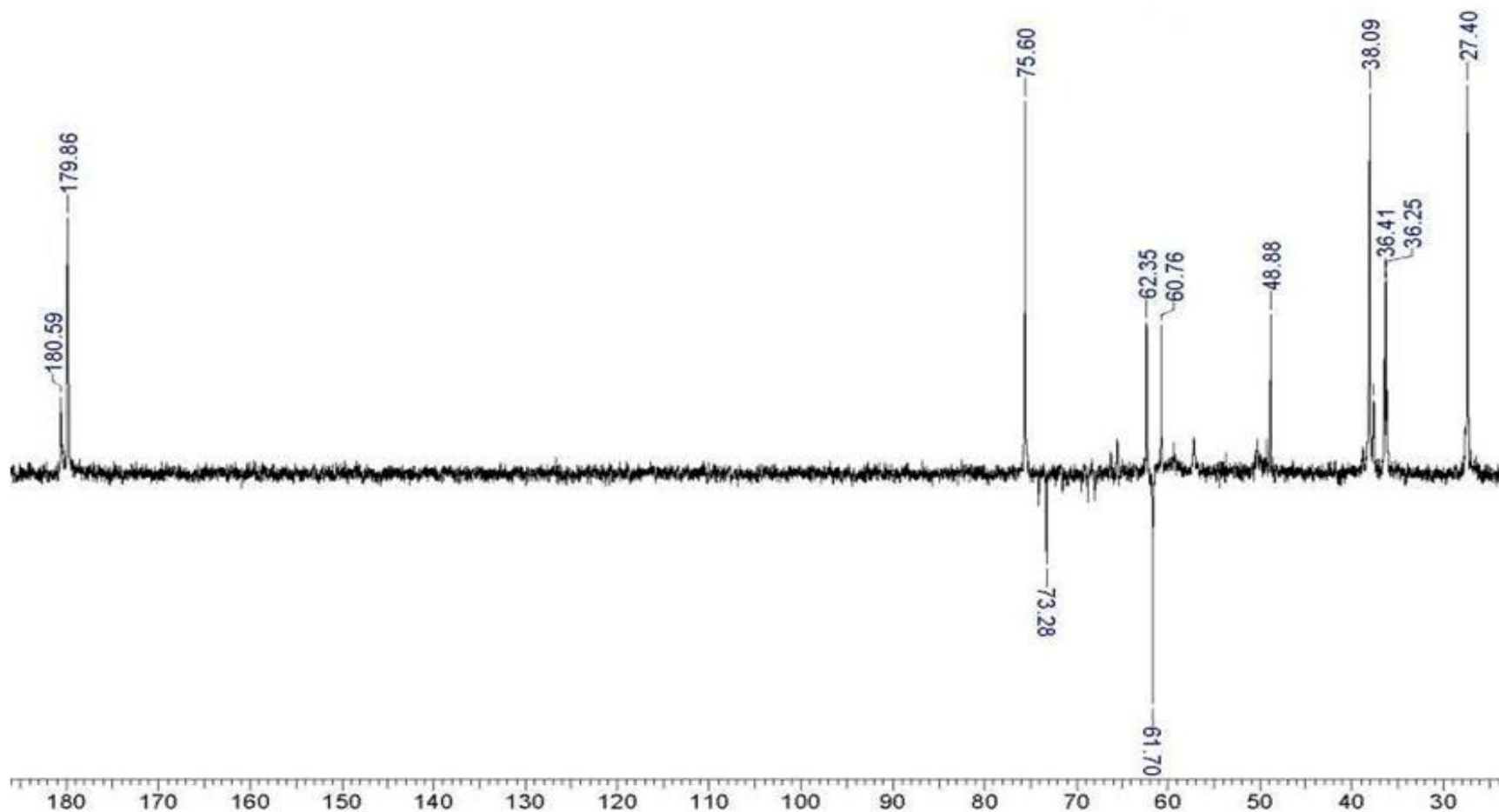
Рисунок В.4 - Спектр ЯМР ^1H водного розчину амфотерної полімерної смоли ЕКА WS 325



Хімічний зсув, м.ч.

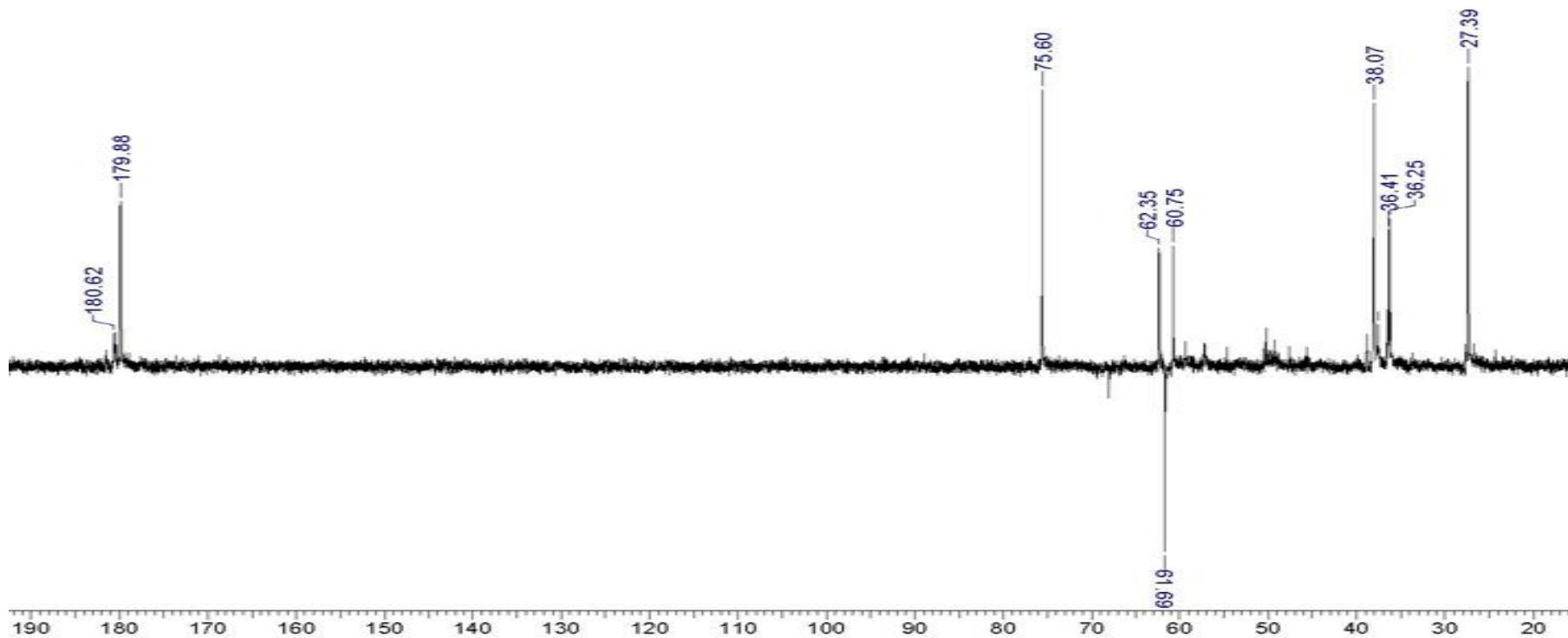
Рисунок В.5 - Спектр ЯМР ^1H водного розчину амфотерної полімерної смоли Luresin KS

Додаток Г
Спектри ЯМР ^{13}C амфотерних полімерних смол



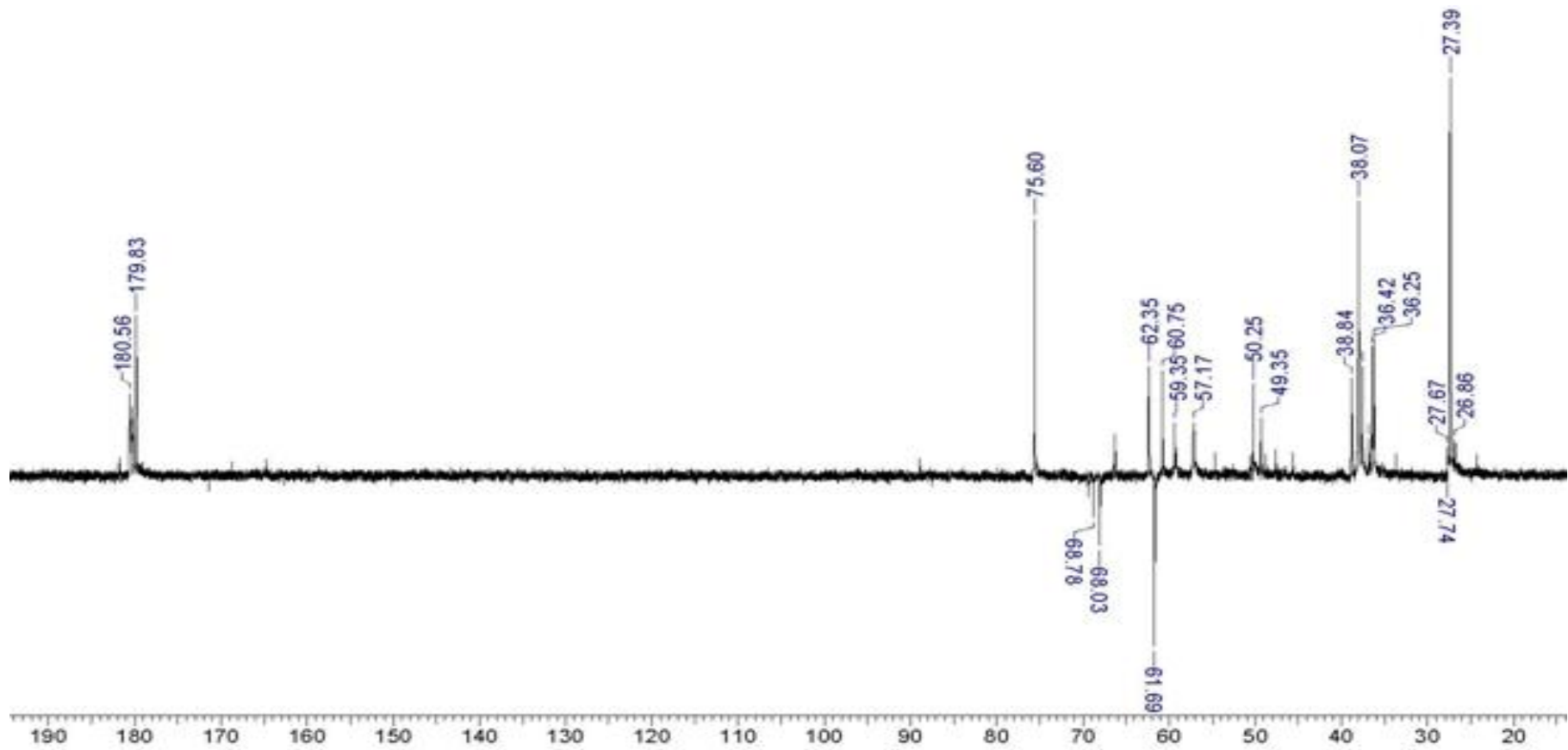
Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок Г.1 - Спектр ЯМР ^{13}C водного розчину амфотерної полімерної смоли Ультрарез 200



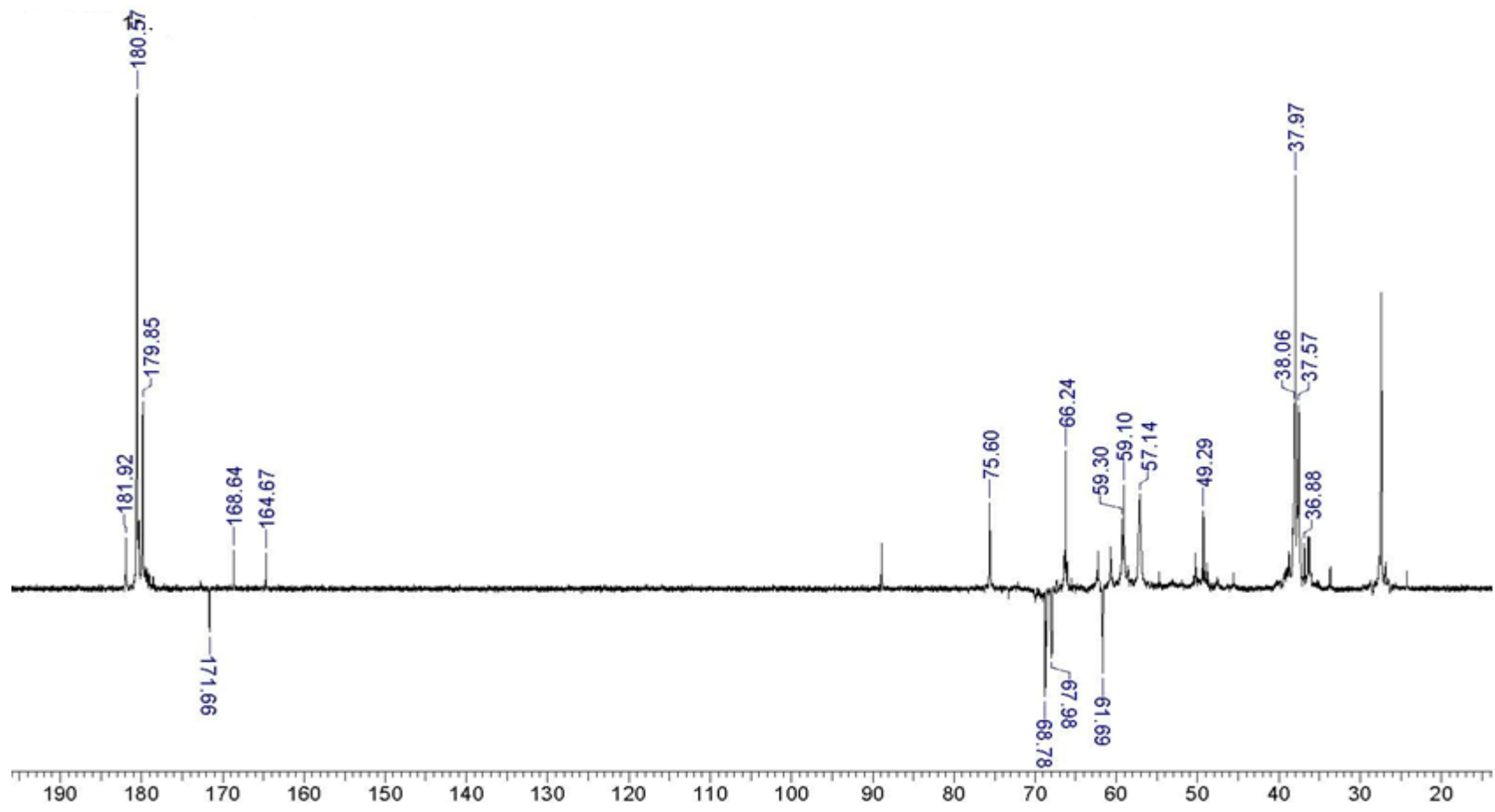
Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок Г.2 - Спектр ЯМР ¹³C водного розчину амфотерної полімерної смоли Fenmostrengt PA21



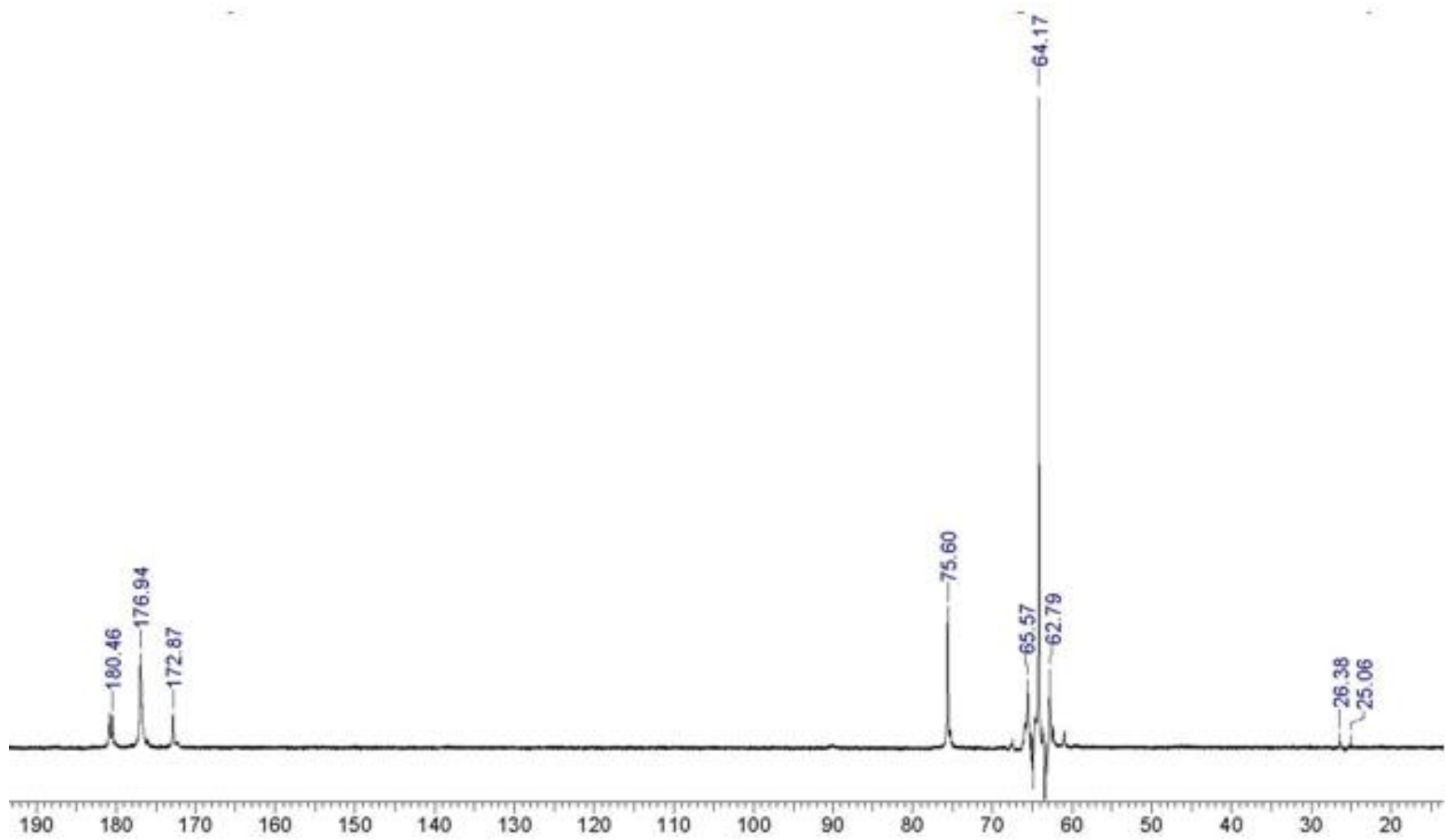
Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок Г.3 - Спектр ЯМР ^{13}C водного розчину амфотерної полімерної смоли Кутене 25X-Cel



Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок Г.4 - Спектр ЯМР ^{13}C водного розчину амфотерної полімерної смоли ЕКА WS 325

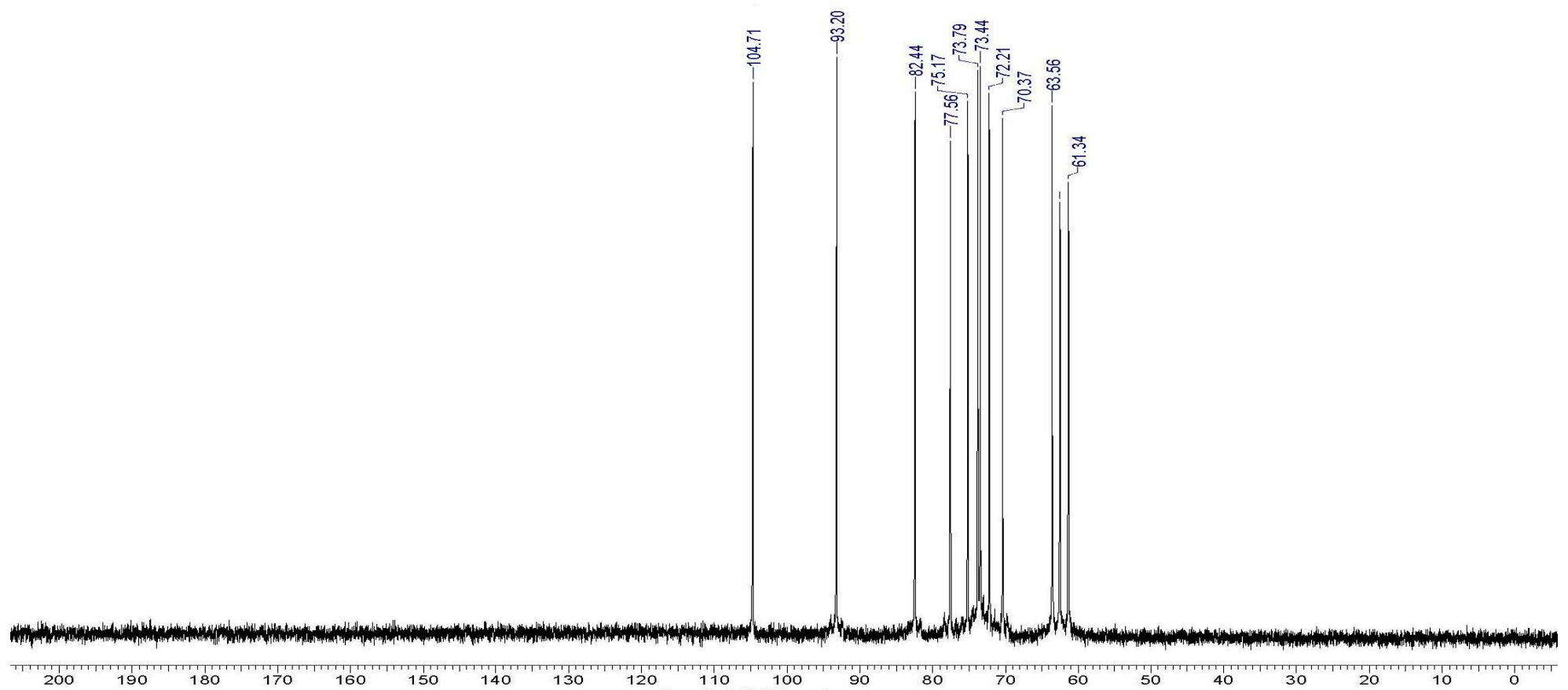


Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок Г.5 - Спектр ЯМР ^{13}C водного розчину амфотерної полімерної смоли Luresin KS

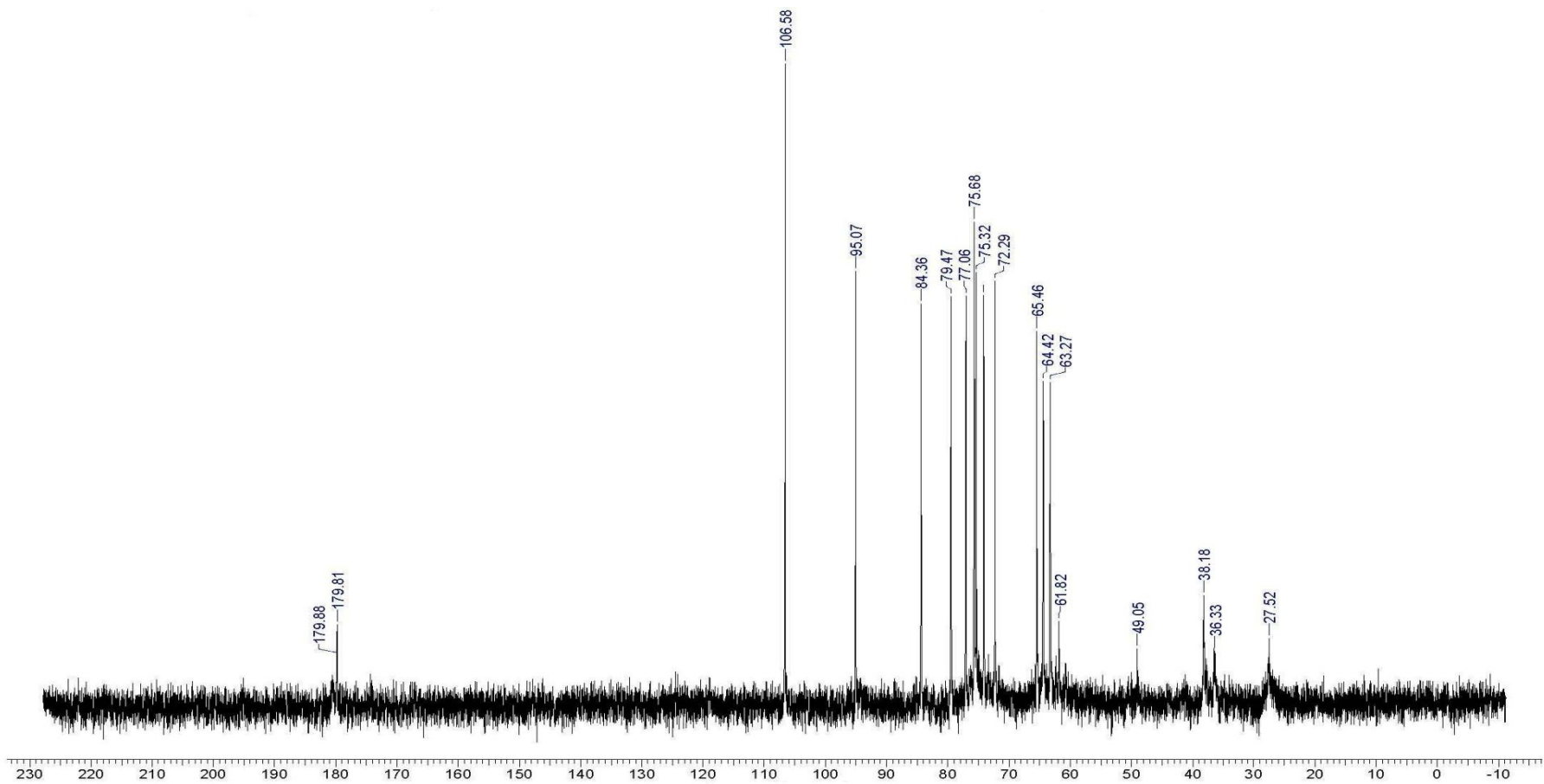
Додаток Д

Спектри ЯМР ^{13}C модельних систем амфотерних полімерних смол



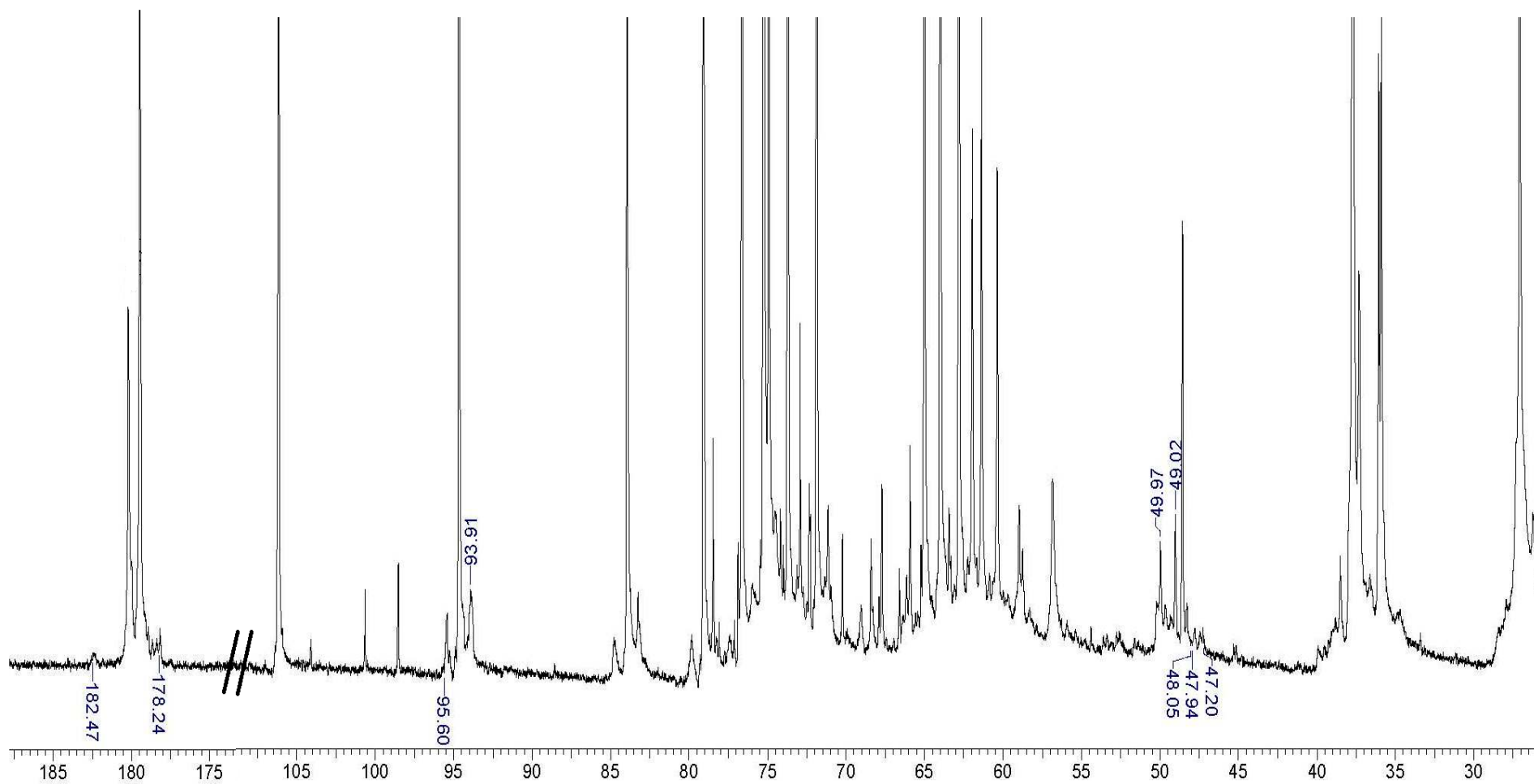
Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок Д.1 - Спектр ЯМР ^{13}C розчину цукрози



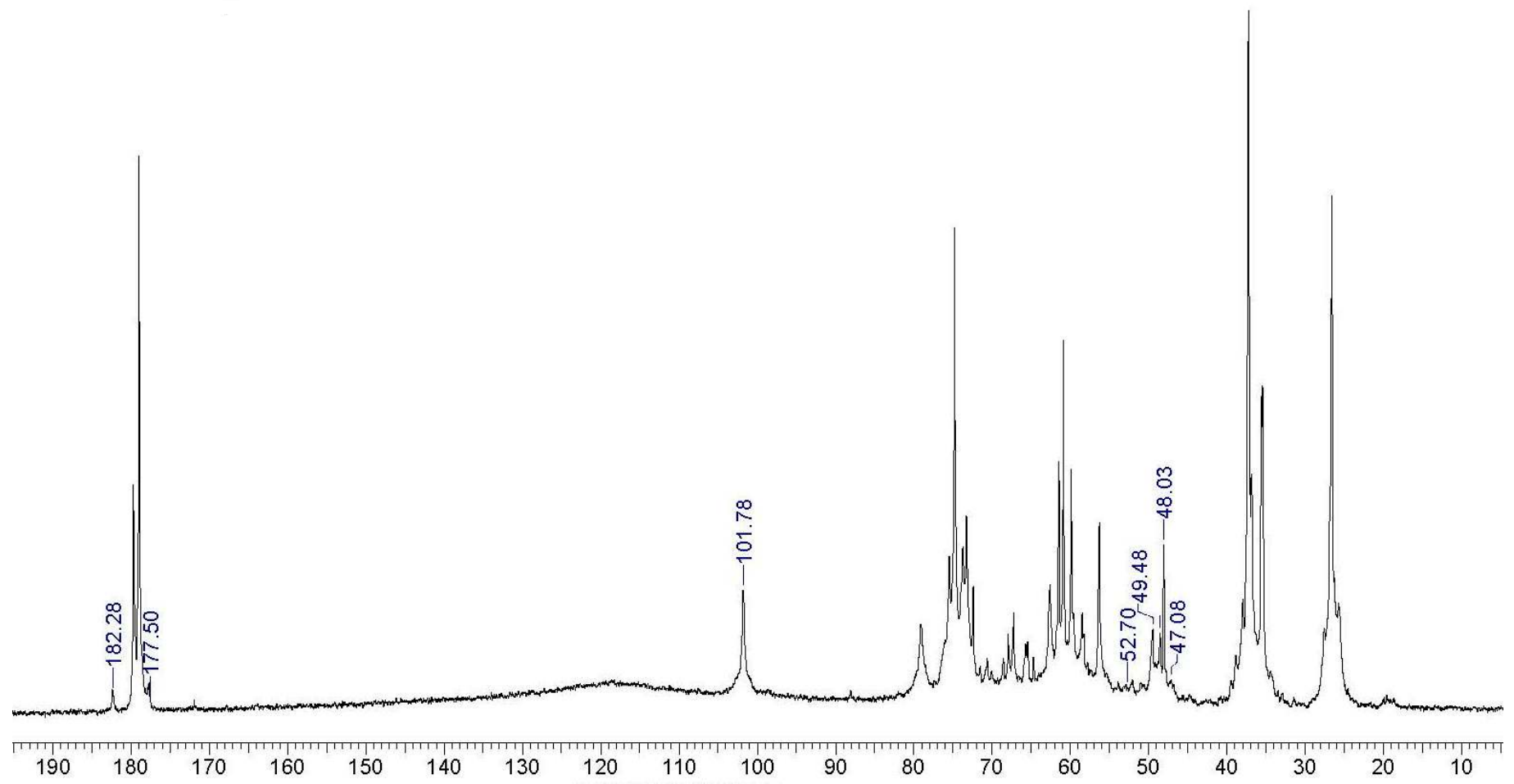
Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок Д.2 - Спектр ЯМР ^{13}C системи цукроза –Ультрарез 200- H_2O



Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок Д.3 - Спектр ЯМР ^{13}C системи цукроза –Ультрарез 200 (після термообробки)



Хімічний зсув, м.ч.

Рисунок Д.4 - Спектр ЯМР ^{13}C системи крохмаль –Ультрарез 200 (після термообробки)

Додаток Е

Спектри ІЧ-дослідження зразків паперу з амфотерними полімерними смолами та без них

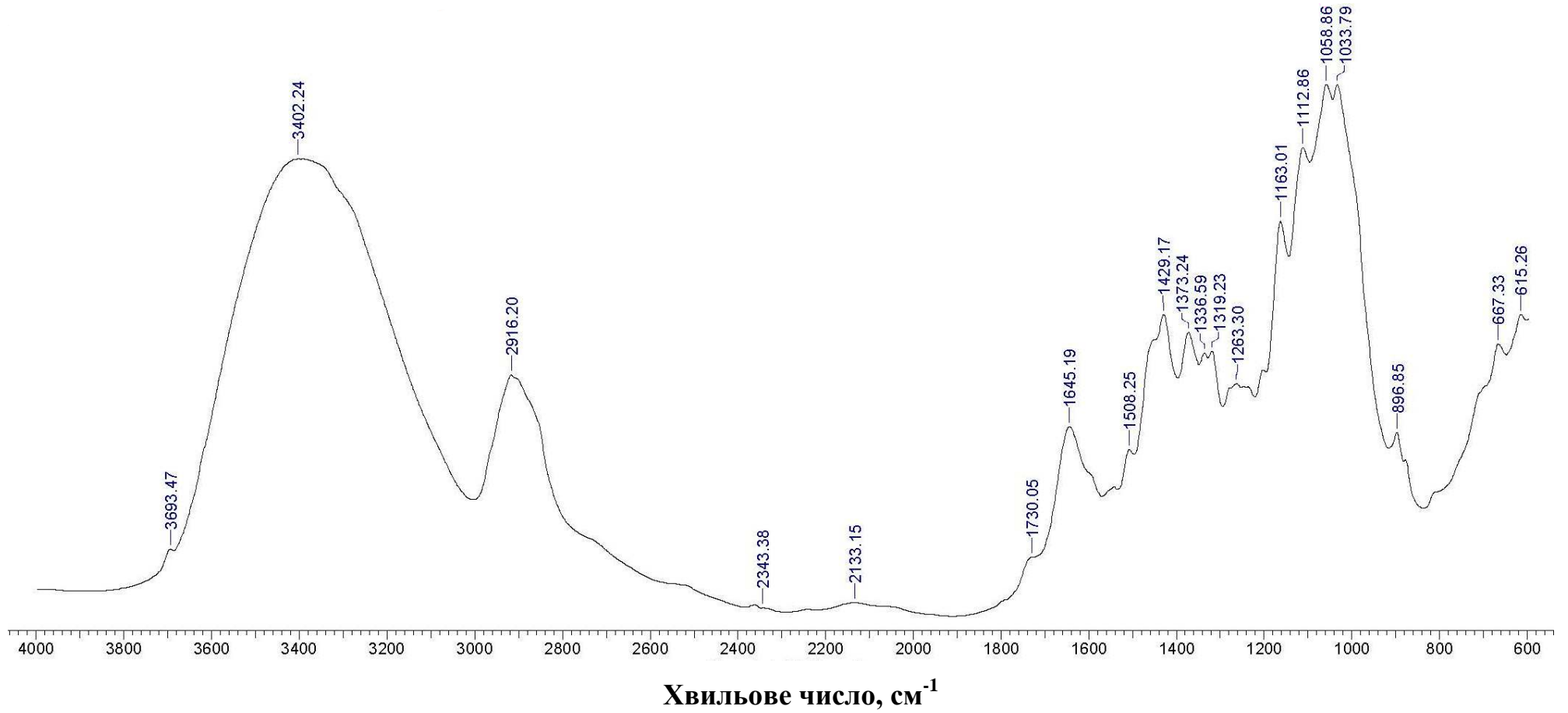
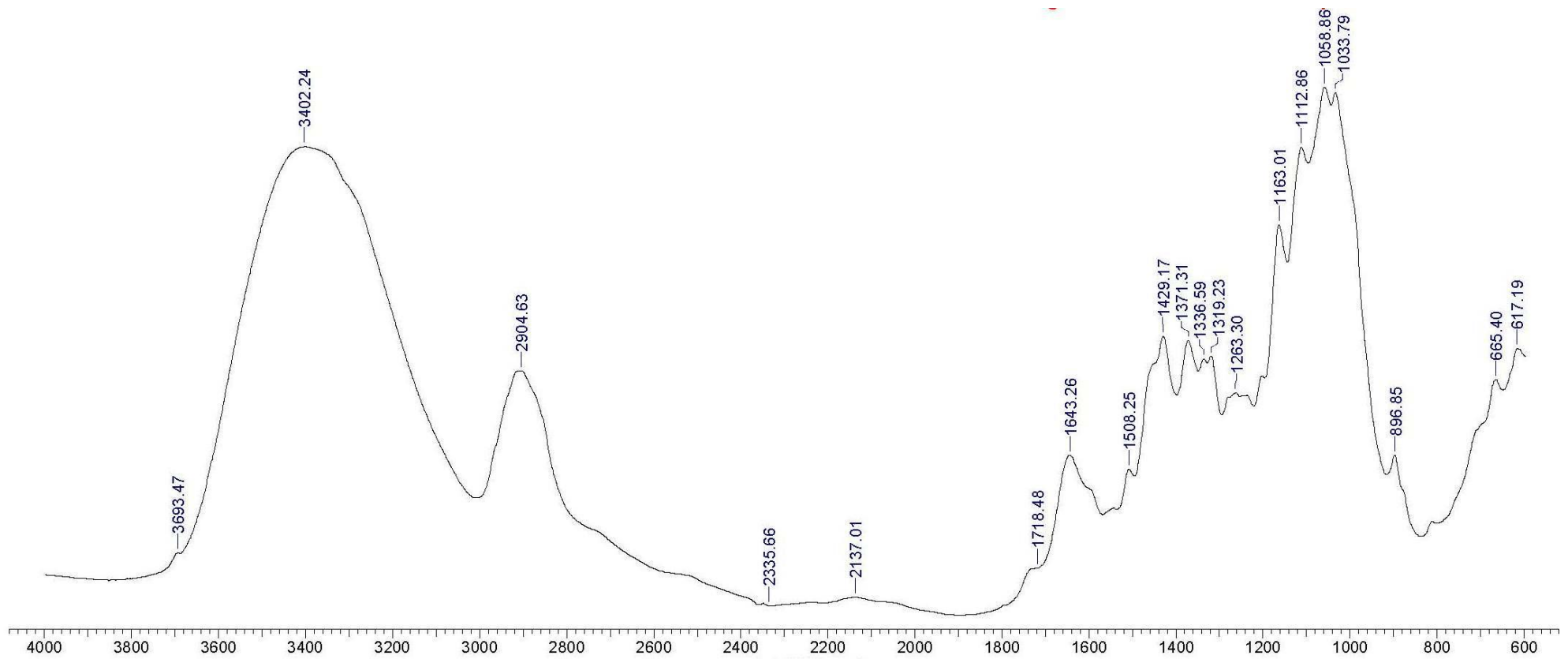
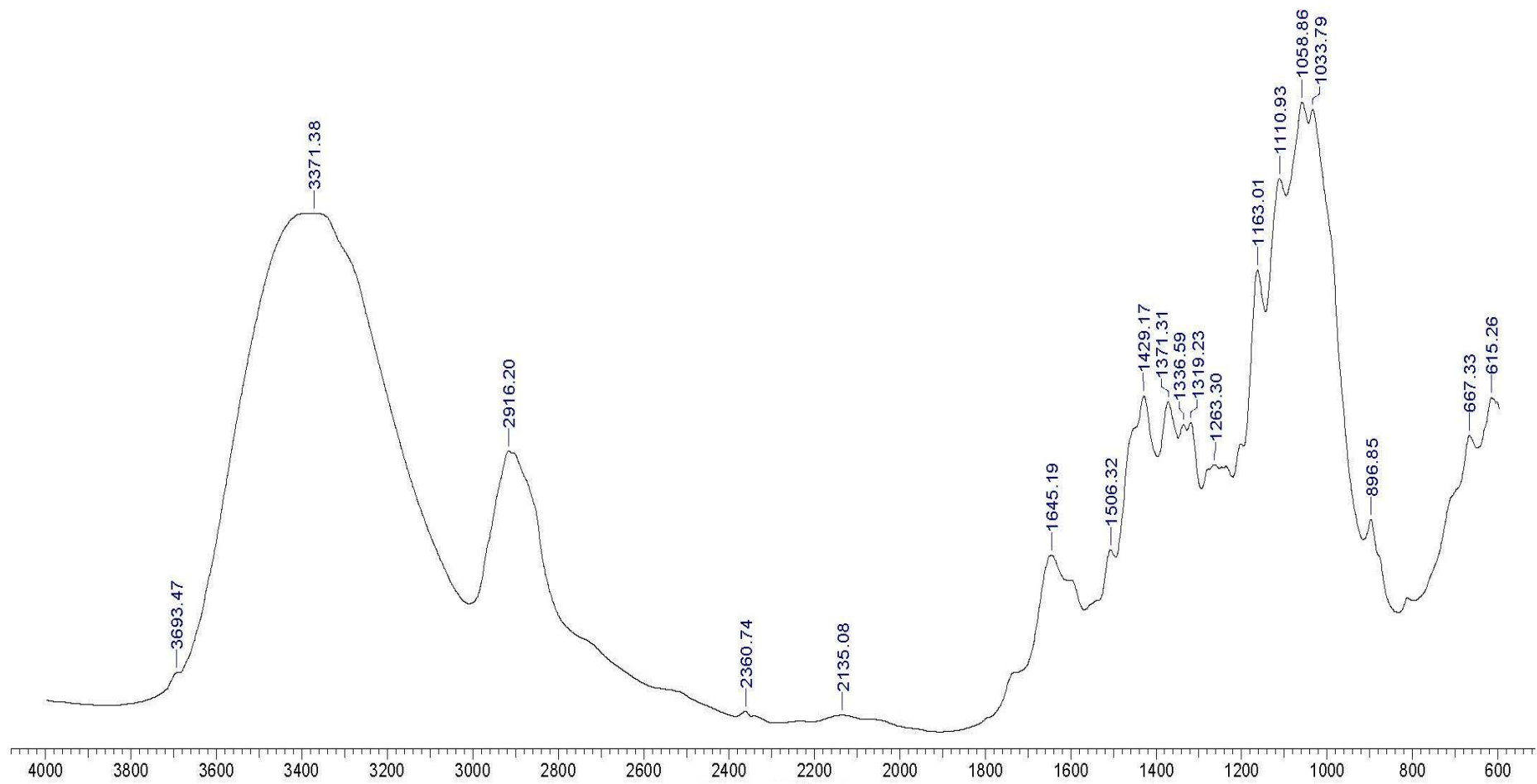


Рисунок Е.1 - ІЧ-спектри зразків паперу з АПС Fennostrength PA21

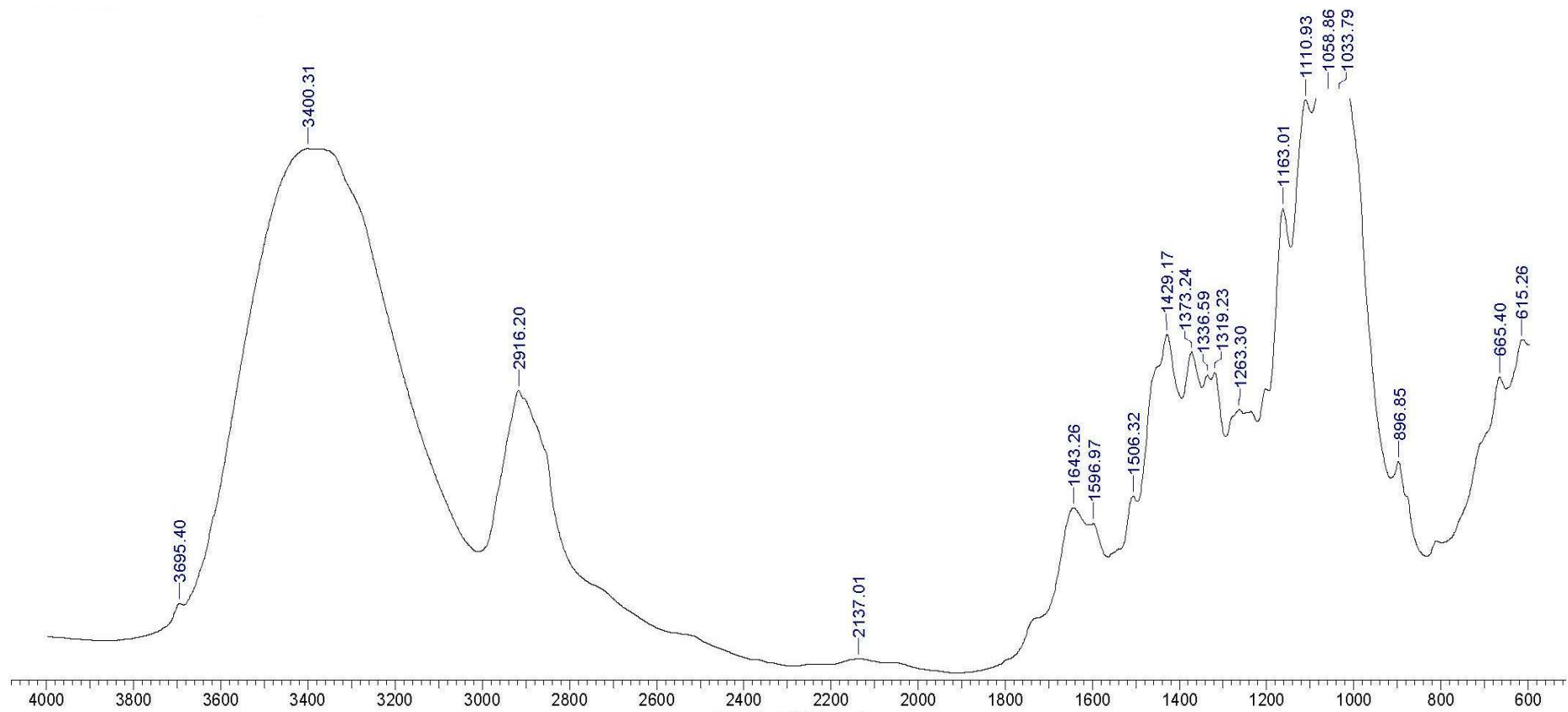


Хвильове число, см⁻¹

Рисунок Е.2 - ІЧ-спектри зразків паперу з АПС - Кутене 25Х-Сел



Хвильове число, см⁻¹
 Рисунок Е.3 - ІЧ-спектри зразків паперу з АПС Ека WS 325



Хвильове число, cm^{-1}

Рисунок Е.4 - ІЧ-спектри паперу з АПС Luresin KS

Додаток Ж

ЗАТВЕРДЖУЮ

Технічний директор

ТОВ «Понінківська картонно-
паперова фабрика»



Сава Р.А.

« _____ 2013 р.

А К Т 2013/23

**виробництва і випробування дослідно-промислової партії
паперу для гофрування**

Ми, що нижче підписалися, від ТОВ «Понінківська картонно-паперова фабрика» головний технолог Макуха В.В., від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» к.х.н., професор Барбаш В.А. і аспірант Остапенко А.А., від АТ«ІНСТИТУТ ПАПЕРУ» завідувач галузевим відділом метрології, технології та стандартизації Аістова О.Г., склали цей акт про те, що 14 листопада 2013 р. на підприємстві на папероробній машині №1 було проведено роботу по виготовленню дослідно-промислових партій паперу для гофрування з використанням хімічно-допоміжних речовин (ХДР).

Мета роботи: підтвердження результатів лабораторних досліджень з отримання із макулатури марки МС-5Б-2 зразків паперу для гофрування масою 140 г/м² з показниками, що відповідають ГОСТ 7377-89.

В якості ХДР використовували поліамінполіамідепіхлоргідринову смолу та алкілкетен димер.

ХДР за технологічною схемою виробництва паперу для гофрування на папероробній машині №1 вводили за наступною схемою: амфотерну полімерну смолу (АПС) Ультрарез 200 вводили в бак постійного рівня через ротаметр, а димер алкілкетену (АКД) Ультрасайз 200 – вводили у напірний масопровід перед сортувалкою М-200 з витратами, наведеними у таблиці 1.

Таблиця 1 – Витрати хімічно-допоміжних речовин

№ з/п	Витрати ХДР, кг/т		Номера рулонів
	Ультрасайз 200	Ультрарез 200	
1	-	-	152-156
2	2	2	157-161
3	2	4	162-166
4	2	6	167-171

Тривалість виробництва дослідно-промислової партії паперу – 24 години. Зразки паперу відбирались з рулонів після поздовжньо-різального верстату. Відбирання зразків здійснювалось з кожного рулону по 10 аркушів згідно ДСТУ EN ISO 186:2008. Відібрані зразки паперу для гофрування передано у Випробувальний центр целюлози, паперу та картону АТ «ІНСТИТУТ ПАПЕРУ», який акредитований Національним агентством з акредитації України (атестат про акредитацію №2Т601 від 28.01.2013р.). Після нарізування зразків паперу та їх витримки за стандартних умов проведено випробування фізико-механічних показників паперу для гофрування, результати яких наведено в таблиці 2.

Під час вироблення дослідно-промислової партії паперу для гофрування з використанням ХДР було визначено каламутність підсіткової води та час зневоднення маси, результати яких наведено в таблиці 3.

Таблиця 2 - Фізико-механічні показники паперу для гофрування з використанням різних витрат ХДР

№ варіанту	Витрати ХДР, кг/т		Абсолютний опір продавлюванню, кПа	Опір площинному стисненню гофрованого зразка паперу, Н за шириною зразка 15 мм	Опір торцевому стисненню гофрованого зразка паперу, кН/м	Міцність під час розтягування в машинному напрямі, кН/м	Поверхнева вбирність води, г, Кобб ₃₀ в середньому по двом бокам
	АКД*	Ультрарез 200					
1	-	-	354	305	1,40	8,5	150
2	2	2	400	353	1,89	10,0	15
3	2	4	425	365	2,04	10,0	12
4	2	6	410	362	2,12	11,0	10
Вимоги ГОСТ 7377 для паперу для гофрування марки Б-0			Не менше 370	Не менше 350	Не менше 1,5	Не менше 9,0	30-70

* - димер алкілкетену

Таблиця 3 - Характеристики зневоднення волокнистої маси від витрат амфотерних полімерних смол

№ з/п	Витрати ХДР, кг/т		Каламутність, мг/дм ³	Час зневоднення маси, с
	Ультрасайз 200	Ультрарез 200		
1	-	-	590	86
2	2	2	340	62
3	2	4	280	45
4	2	6	275	40

Висновки

1 Використання бінарної системи АПС дозволяє підвищити фізико-механічні показники зразків паперу для гофрування, які відповідають вимогам ГОСТ 7377-85 для марки Б-0.

2 Застосування вказаних ХДР у композиції макулатурної маси призводить до покращення процесу зневоднення паперової маси на сітці папероробної машини на 25-51 %, сприяє утриманню дрібного волокна в реєстровій воді, веде до зниження витрат на її очищення, за рахунок зменшення частки завислих речовин у зворотній воді в 1,7-2,2 рази, покращує екологічне навантаження навколишнього середовища і санітарно-мікробіологічний стан водної системи виробництва.

ТОВ «Понінківська
картонно-паперова
фабрика»

Головний технолог

 Макуха В.В.

Національний технічний
університет України «КПІ»
к.х.н., доцент

 Барбаш В.А.

аспірант

 Остапенко А.А.

АТ «ІНСТИТУТ
ПАПЕРУ»

Завідувач відділу

 Аїстова О.Г.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «ПАПІР-МАЛ»

_____ Хоменко В.В.



_____ 10 _____ 2014 р.

А К Т № 2014/18

**виробництва і випробування дослідно-промислової партії
картону для плоских шарів гофрованого картону**

Ми, що нижче підписалися, представники від ТОВ «ПАПІР-МАЛ», Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» і АТ«ІНСТИТУТ ПАПЕРУ» склали цей акт про виготовлення дослідно-промислових партій картону для плоских шарів гофрованого картону шляхом впровадження результатів дисертаційної роботи Остапенко А.А. з використанням амфотерних полімерних смол (АПС).

Для промислових випробувань ефективності АПС була виготовлена партія картону для плоских шарів на двухсітковій картоноробній машині підприємства масою 175 г/м² із 100 % макулатури. Порядок та умови подачі АПС здійснювалось згідно технологічному регламенту підприємства.

В якості АПС у виробництві картону для плоских шарів гофрованого картону використовували поліамінполіамідепіхлоргідрину смолу «Ультрарез 200» та димер алкілкетену «Ультрасайз 200» з витратами до 6 кг на тонну.

Композиція макулатурної маси складала 30% МС-8В-3 та 70 %МС-5Б-2. Після виготовлення промислової партії картону були відібрані зразка картону для плоских шарів гофрованого картону згідно ДСТУ EN ISO 186:2008 з кожного рулону по 10 аркушів розміром (300×450) мм . Відібрані зразки картону для плоских шарів гофрованого картону було передано в акредитовану Національним агентством з акредитації України Випробувальний центр целюлози, паперу та картону АТ «ІНСТИТУТ ПАПЕРУ» для проведення випробувань.

Фізико-механічні показники картону для плоских шарів гофрованого картону та ступінь утримання волокна на сітці папероробної машини, наведено в табл. 1.

Таблиця 1 - Фізико-механічні показники картону для плоских шарів гофрованого картону з використанням різних витрат АПС

№ варіанту	Витрати АПС, кг/т		Абсолютний опір продавлюванню, кПа	Руйнівне зусилля під час стиснення кільця, Н	Поверхнева вбирність води під час однобічного змочування (Кобб ₆₀) в середньому по двом бокам паперу площею 1 м ² , г	Ступінь утримання волокна, %
	АКД*	Ультрарез 200				
1	-	-	310	153	195	56,3
2	2	2	355	179	18	94,2
3	2	4	377	184	12	96,3
4	2	6	380	188	10	96,4
Вимоги ТУ У 21.1-31812534-009:2007			Не менше 340	Не менше 180	Не більше 35	79,4

* - димер алкілкетену

Висновки:


1 Використання «Ультрарез 200» з витратою 4 кг/т та «Ультрасайз 200» з витратою 2 кг/т дозволяє отримати картон для плоских шарів гофрованого картону, фізико-механічні показники якого відповідають нормам ТУ У 21.1-31812534-009:2007 марки К-175.

2 Впровадження результатів дисертаційної роботи сприяє покращенню фізико-механічних показників картону для плоских шарів гофрованого картону у порівнянні з існуючими технологіями проклеювання картону розчинами на основі крохмального клею та сприяє зменшенню обсягів твердих та рідких відходів.

3 Представлені вище результати дозволили вирішити завдання отримання нової композиції на основі досліджуваних бінарних систем, основою яких стала макулатура марок МС-5Б-2 та МС-8В-3. Композиція паперової маси має високий потенціал паперотворних властивостей, що підтверджується помітним поліпшенням якості картону для плоских шарів гофрованого картону та ступенем утримання волокна, який сягає 96,4 %.

ТОВ «ПАПІР-МАЛ»

Головний технолог

 Лось Н.Л.

Національний технічний
університет України «КПІ»

к.х.н., доцент



Барбаш В.А.

аспірант



Остапенко А.А.

АТ «ІНСТИТУТ
ПАПЕРУ»

Завідувач відділу



Аїстова О.Г.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор з виробництва
 ПАТ «Київський картонно-паперовий
 комбінат»
 В.О. Троц
 «04» _____ 2015 р.

АКТ № 2015/5

випробування лабораторних зразків паперу обгорткового

Ми, що нижче підписалися, представники від ПАТ «Київський картонно-паперовий комбінат» і Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», склали цей акт про випробування лабораторних зразків паперу обгорткового, виготовлених з використанням амфотерних полімерних смол (АПС) в якості хімічно-допоміжних речовин, які запропоновані для покращення фізико-механічних і гідрофобних показників паперу в дисертаційній роботі аспіранта Остапенко А.А.

Відповідно до традиційної технології виробництва багат шарового обгорткового паперу марки Ж згідно з ГОСТ 8273-75 в якості сировини використовують макулатуру марок МС-1-А і МС-2А-1 (до 10%) - відходи білого непігментованого паперу з вибіленої целюлози та макулатуру марок: МС-5Б-2, МС-5Б-3, МС-7Б-1, МС-7Б-2 (до 90%). З макулатури марок МС-1-А, МС-2А-1 та МС-7Б-1 складають композицію для поверхневого шару картону, яку обробляють на клеїльному пресі з використанням для поверхневого проклеювання крохмалю модифікованого марки КМП з витратою 23 кг/т та модифікованого клею на основі каніфолі торгової марки Nova Cote KN-15 з витратою 4-6 кг/т паперу.

Лабораторні зразки паперу обгорткового виготовлялися з використанням амфотерних полімерних смол Ультрарез 200 з витратою до 6 кг на тону абсолютно сухого волокна та Ультрасайз 200 з витратою 2 кг/т абс.сух.волокна у волокнисту масу. В якості сировини використовувалась макулатура паперова й картонна марок МС-5Б-2 згідно з ДСТУ 3500:2009. Макулатурну масу готували в лабораторно-розмелювальному комплекті ЛРК-1 за концентрації 30 г/дм³ і ступеня млива маси 45 °ШР. Лабораторні зразки паперу масою 120,0±5,0 г/м² виготовляли на листовідливому апараті ЛА-2.

Відібрані лабораторні зразки паперу обгорткового випробувано відповідно до вимог ГОСТ 8273-75 у вимірювальній лабораторії ПАТ

«Київський картонно-паперовий комбінат» атестованій у сфері поширення державного метрологічного нагляду ДП «Київоблстандартметрологія», свідоцтво про атестацію № 70А-57-14, чинне до 07.09.2017 р. Дані фізико-механічних показників наведено в табл. 1.

Таблиця 1 - Фізико-механічні показники лабораторних зразків паперу обгорткового марка Ж масою 120 г/м² з використанням різних витрат АПС

№ варіанту	Витрати АПС, кг/т		Розривна довжина в середньому по двом напрямкам, м	Проклейка, мм
	Ультрасайз 200	Ультрарез 200		
1	-	-	2300	-
2	2	2	3250	1,6
3	2	4	3400	1,8
4	2	6	3650	2,2
Вимоги ГОСТ 8273-75			Не менше 2900	Не менше 1,4

Висновки:

1. Використання Ультрарез 200 з витратою 2 кг/т та Ультрасайз 200 з витратою від 2 кг/т дозволяє отримати папір обгортковий, фізико-механічні показники якого відповідають нормам ГОСТ 8273-75 для марки Ж.

2 Запропонована технологія з використанням амфотерних полімерних смол дозволяє зменшити витрати хімічно-допоміжних речовин для проклеювання паперу обгорткового марка Ж у порівнянні з існуючою технологією поверхневого проклеювання паперу обгорткового розчинами на основі крохмального клею і каніфольної дисперсії.

3 Амфотерні полімерні смоли характеризуються високою адгезією до целюлозних волокон, підвищують швидкість зневоднення волокнистої суспензії на сітці машини, покращують процес формування паперового полотна, зменшують біобрастання обладнання і збільшують показники міцності картонно-паперової продукції за рахунок утворення додаткових міжмолекулярних зв'язків між функціональними групами АПС і целюлози.

ПАТ «Київський картонно-паперовий комбінат
Інженер-керівник дослідної групи відділу контролю якості продукції

 Кітова С.В.

Національний технічний університет України «КПІ»
к.х.н., доцент

 Барбаш В.А.

аспірант

 Остапенко А.А.

Додаток Л

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Остапенко А. А. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко, В. Н. Мороз, В. А. Барбаш, С. Ю. Кожевников, В. К. Дубовой, И. Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 187 – 190. (Закордонне видання) *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі у аналізі, узагальненні результатів та написанні статті.*

2. Остапенко А. А. Інтенсифікація процесів зневоднення волокнистої суспензії з макулатури з використанням амфотерних полімерних смол / А. А. Остапенко, Р. В. Сачок // Международный научный журнал «ИНТЕРНАУКА». – 2017. – №5 (27). – С. 87 – 89 (Входить до наукометричних бази РИНЦ, BASE) *Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу амфотерних полімерних смол на інтенсифікацію процесів зневоднення, участі в аналізі та узагальненні результатів, написанні статті.*

3. Мороз В. Н. Новое в технологических процессах производства бумаги и картона из макулатуры / В. Н. Мороз, А. А. Остапенко // Упаковка. – 2011. – С. 24 –26. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі у аналізі, узагальненні результатів та написанні статті.*

4. Барбаш В. А. Вплив амфотерної полімерної смоли на показники зневоднення волокнистої суспензії і якості паперу / В. А. Барбаш, А. А. Остапенко // Наукові вісті НТУУ «КП». – 2013. – № 3. – С. 104 – 107. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів з вивчення впливу ступеня млива волокнистої маси, температури та витрат амфотерної полімерної смоли на показники зневоднення волокнистої суспензії і якості паперу та узагальненні результатів.*

5. Барбаш В. А. Влияние степени набухания волокон на физико-механические показатели бумаги / В. А. Барбаш, А. А. Остапенко // Упаковка. –

2014. – № 5. – С. 29 – 32. *Здобувачем виконані експериментальні дослідження впливу ступеня набухання волокнистих напівфабрикатів на фізико-механічні показники паперу та та оформлено результати досліджень у вигляді публікації.*

6. Барбаш В. А. Вплив амфотерних полімерних смол на властивості пакувальних матеріалів із макулатури / В. А. Барбаш, **А. А. Остапенко** // Упаковка. – 2016. – № 3. – С. 10 – 13. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з вивчення впливу амфотерних полімерних смол на властивості пакувальних матеріалів на написання статті.*

7. Лук'янова В. В. Екологічні аспекти переробки макулатури з використанням хімічних допоміжних речовин / В. В. Лук'янова, **А. А. Остапенко** // Екологічна безпека і природокористування. – 2017. – № 2. – С. 78 – 86. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментів, участі в аналізі, узагальненні результатів та написанні статті.*

8. Патент на корисну модель № 91149 Україна, МПК⁷ D21H 17/00, D21H 21/00. Спосіб виготовлення картонно-паперової продукції / Барбаш В. А., **Остапенко А. А.**, Мороз В. М.; заявник та патентовласник НТУУ «КПІ». – № u201315544; заявл. 30.12.2013; опубл. 25.06.2014, бюл. № 12. – 4 с. *Здобувачеві належить ідея, формула та участь у проведенні досліджень, оформлення матеріали заявки.*

9. Барбаш В. А. Вплив структури амфотерних полімерних смол на показники якості паперу для гофрування / В. А. Барбаш, **А. А. Остапенко**, В. В. Трачевський // Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2015. – №1. – С. 58 – 64. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з вивчення процесів впливу структури амфотерних полімерних смол.*

10. **Остапенко А. А.** Катионная потребность бумажной массы и ее значение в технологии / А. А. Остапенко, В. Н. Мороз, С. Ю. Кожевников, В. К. Дубовой // Водоподготовка и водопользование: Сборник трудов научно-практической конференции 24-25 ноября 2011 г. матер.конф .– Санкт-Петербург, 2011. – С. 33 – 34.

11. **Остапенко А. А.** Исследование влияние дзета-потенциала на показатели качества вторичных волокон / А. А. Остапенко, В. Н. Мороз, С. Ю. Кожевников // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: V Всероссийской конференции с международным участием 24-26 апреля 2012 г.: матер.конф. – Барнаул, 2012. – С. 407 – 408.

12. **Остапенко А. А.** Влияние места введения химиката на качество волокнистого полуфабриката / А. А. Остапенко, В. Н. Мороз, С. Ю. Кожевников // Современное оборудование и технологии изготовления бумажно-картонной продукции из макулатурного сырья. Производство гофрокартона и изготовление тары. 13-я Международная научно-техническая конференция 23-25 мая 2012 г.: матер.конф. – Караваево, 2012. – С.127 – 132.

13. **Остапенко А. А.** Влияние химических продуктов Ультрарез 200 и Ультрасайз 200 на механические показатели бумаги из макулатуры марок МС-5Б и МС-8В / А. А. Остапенко, С. Ю. Кожевников // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: V Всероссийской конференции с международным участием 24-26 апреля 2014 г.: матер.конф. – Барнаул, 2014. – С. 374 – 375.

14. **Остапенко А. А.** Исследование скорости обезвоживания макулатурной массы / А. А. Остапенко, С. Ю. Кожевников, И. Н. Ковернинский // Современное оборудование и технологии изготовления бумажно-картонной продукции из макулатурного сырья. Работа целлюлозно-бумажных предприятий в современных условиях 14-я Международная научно-техническая конференция 28-29 мая 2014 г.: матер.конф. – Караваево, 2014. – С. 80 – 83.

15. **Остапенко А. А.** Визначення впливу амфотерних полімерних смол на якість паперу із макулатури марок МС-6Б-3 і МС-7Б-2 / А. А. Остапенко, В. А. Барбаш // Матеріали доповідей XV Науково-практичної конференції молодих вчених «Новітні технології пакування» 14 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 17 – 20.