УДК 676.011:544.77

КОНЦЕПТУАЛЬНОЕ РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ И КАРТОНА ГИДРОДИСПЕРСИЯМИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ В РЕЖИМЕ ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ ПЕПТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

Н. В. ЧЕРНАЯ

УО «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова, 13a, 220050 г. Минск, Беларусь.

Доказана необходимость смещения процесса канифольной проклейки бумаги и картона из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции путем управления процессом электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли. Следствием этого является уменьшение размеров коагулятов от 4,2–6,1 до 0,4–1,8 мкм, обеспечение их пептизации и получение мелкодисперсных (размер 175–220 нм) положительно заряженных пептизированных частиц, способных равномерно распределяться монослоем и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Это способствует улучшению гидрофобности и прочности бумаги и картона на 10–15 и 12–18% соответственно при одновременном уменьшении расхода гидродисперсии модифицированной канифоли на 20–40% и сокращении расхода электролита в 1,5–4,0 раза.

Ключевые слова: проклейка бумаги и картона, технология, гидродисперсии модифицированной канифоли, электролитная коагуляция, пептизация, гомокоагуляция, гетероадагуляция, гидрофобность, прочность.

Введение

Существующая технология проклейки бумаги и картона основана на последовательном введении в волокнистую суспензию гидродисперсий модифицированной канифоли (ГМК) и избыточного количества электролита (сульфата алюминия) [1]. Коагулюмы, образовавшиеся, как правило, во второй области электролитной коагуляции ГМК, агрегируются и формируют крупнодисперсные (размер достигает 4,2-6,1 мкм) и разнопотенциальные (ξ-потенциал в диапазоне от -20 до +20 мВ) коагуляты. Последние не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон, что является одной из основных причин невысокой степени (не превышает 58%) удержания проклеивающих комплексов (коагулятов) в структуре бумаги и картона. При этом остальная часть (42% и более) коагулятов удаляется с регистровой водой на стадии обезвоживания бумажного и картонного полотна на сеточном столе бумаго- и картоноделательной машины. Поэтому невысокие проклеивающие свойства коагулятов и протекание процесса проклейки в режиме

гомокоагуляции диктуют необходимость не только увеличения технологических затрат на 40% и более для придания бумаге и картону требуемой степени гидрофобности, но и дополнительного использования упрочняющих добавок, к числу которых относятся катионные полиэлектролиты, для компенсации потери прочностных показателей качества из-за уменьшения межволоконных связей.

К перспективным способам восстановления проклеивающих свойств коагулюмов относится способ обеспечения пептизации (дезагрегирования) коагулятов. В отличие от диссолюционной пептизации разработанная нами технология адсорбционной пептизации и последующей гетероадагуляции пептизированных частиц на целлюлозных волокнах не требует дополнительных материальных затрат на приобретение и установку специального оборудования.

Разработанная технология проклейки бумаги и картона включает три основные стадии [2]. На первой стадии в бумажную массу, содержащую отрицательно заряженные частицы дисперсной фазы ГМК, вводится такое количество электролита с требуемым содержанием в нем положительно

заряженных гидроксосоединений алюминия, при котором образовавшиеся коагулюмы после агрегирования в первой области (вместо второй области) электролитной коагуляции ГМК формируют коагуляты размером не более 1,8 мкм, способные к пептизации (дезагрегированию). На второй стадии происходит пептизация коагулятов в присутствии строго определенного количества ионовпептизаторов и восстанавливаются проклеивающие свойства коагулюмов, так как образовавшиеся новые проклеивающие комплексы в области пептизации представляют собой мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы, имеющие размер ≤0,22 мкм и ξ-потенциал от +35 до +50 мВ. На третьей стадии происходит гетероадагуляция пептизированных частиц на активных центрах отрицательно заряженных целлюлозных волокон. Электростатическое взаимодействие положительно заряженных пептизированных частиц с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) целлюлозных волокон обеспечивает, с одной стороны, повышенную степень удержания таких проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона, достигающую 90-95% вместо традиционных 58%, и, с другой стороны, сокращение безвозвратных потерь на стадии обезвоживания бумажной массы от 42 до 5-10%, т.е. в 4,2-8,4 раза.

Протекание процесса канифольной проклейки в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц позволяет не только повысить показатели качества клееных видов бумаги и картона (гидрофобность — на 10–15% и прочность — на 12–18%), но и минимизировать расходы гидродисперсий модифицированной канифоли и электролита, уменьшая их на 20–40% и в 1,5–4,0 раза соответственно.

Интенсификации процесса пептизации коагулятов и дальнейшее повышение электрокинетического потенциала пептизированных частиц (от +50 до +70 мВ и более) способствует дополнительное присутствие в проклеенной целлюлозной суспензии, представляющей собой микрогетерогенную систему, широко используемых в целлюлознобумажной промышленности катионных полиэлектролитов [3-6], к числу которых относятся полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола (ППЭС) (торговая марка Водамин-115), полидиметилдиаллидаммоний хлорид (ПДМДААХ) (торговая марка ВПК-402) и сополимер акриламида с метиленхлоридом диметиламинопропилакриламида (СА МХ ДМАПА) (торговая марка Праестол 650 ВС). Традиционное использование этих видов катионных полиэлектролитов основано, как правило, на их упрочняющем и флокулирующем действии на проклеенную бумажную массу и до настоящего времени не рассматривалась возможность их участия в процессе пептизации коагулятов.

Проведенный анализ основных этапов развития теоретических представлений о проклейке

бумаги и картона [1–6] позволил сделать вывод о том, что неразрешенной осталась проблема восстановления проклеивающих свойств коагулюмов за счет обеспечения пептизации коагулятов и последующего перевода процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц.

Цель исследования — развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц.

Постановка задачи исследования

- Разработать технологические режимы получения коагулятов, способных к пептизации при проклейке бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными гидродисперсиями модифицированной канифоли, на основе изучения закономерностей коагуляции гидродисперсий в присутствии основных форм гидроксосоединений алюминия, сильноосновных и слабоосновных катионных полиэлектролитов;
- определить параметры пептизации коагулятов и получить мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы;
- количественно оценить влияние основных технологических факторов на гидрофобность, прочность и специальные свойства бумаги и картона, проклеенных нейтральными и высокосмоляными гидродисперсиями модифицированной канифоли в режимах гетероадагуляции (разработанная технология) и гомокоагуляции (существующая технология);
- разработать ресурсосберегающую технологию проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц, обеспечивающую готовой продукции высокие потребительские и эксплуатационные свойства и позволяющую уменьшить расходы гидродисперсий модифицированной канифоли и электролита.

Объект исследования

Объектом исследования являлись микрогетерогенные системы, содержащие компоненты проклеиваемой бумажной массы с разнородными, разновеликими, разнопотенциальными и разноименно заряженными частицами, и полученные из них клееные виды бумаги и картона, содержащие коагуляты и пептизированные частицы.

Выбор объекта исследования обусловлен необходимостью решения научных и технических проблем, позволяющих повысить эффективность применения гидродисперсий модифицированной канифоли за счет снижения размеров и повышения электрокинетического потенциала проклеивающих комплексов с последующим смещением процесса канифольной проклейки из традиционного режима гомокоагуляции [7] в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц [8–11].

В качестве проклеивающих веществ использовали образцы промышленных партий нейтральных и высокосмоляных ГМК (табл. 1), отличающихся способами модифицирования смоляных кислот канифоли [12–14], степенью их нейтрализации, условиями стабилизации казеинатом аммония и, следовательно, структурой частиц дисперсной фазы, их размером d_0 и величиной ξ -потенциала. Для модифицирования смоляных кислот канифоли, как видно из табл. 1, применяют моноэтилцеллозольмалеинат, малеиновый ангидрид, моноэфиры малеинового ангидрида с высшими алифатическими н-спиртами фракции C_{12} — C_{18} , моноэтаноламин и триэтаноламин.

В качестве электролита использовали 5%-ные растворы сульфата алюминия (табл. 2), отличающиеся содержанием форм гидроксосоединений алюминия (Γ CA) — $Al(H_2O)_6^{3+}$ (форма 1), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (форма 2), $Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}$ (форма 3), $Al(H_2O)_3(OH)_3^{0}$ (форма 4) и $Al(H_2O)_2(OH)_4^{-}$ (форма 5). Целенаправленное изменение содержания их в микрогетерогенной системе может уменьшить степень агрегирования коагулюмов и повысить способность коагулятов к пептизации.

Растворы электролита отличались значениями рН и, следовательно, качественным и количественным $(R_i, \%)$ распределением в них форм $Al(H_2O)_6^{3+}(R_1),$ $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(R_2),$ ΓCA : $Al(H_2O)_3(OH)_3^0(R_4)$ $Al(H_2O)_4(OH)_2^+(R_3),$ $Al(H_2O)_2(OH)_4^-(R_5)$. Применяемые растворы электролита имели рН 1,95; 2,70; 3,50; 3,75; 4,30; 5,30; 6,80 и 9,10. Их получали из свежеприготовленного раствора электролита с pH 3,50 ($R_1 = 90\%$ и $R_2 = 10\%$). Для снижения pH раствора электролита до 2,70 ($R_1 = 95\%$ и $R_2 = 5\%$) и 1,95 ($R_1 = 100\%$) к нему добавляли 0,5 н раствор HCl, а для повышения рН до 3,75–9,10 – добавляли 24%-ный раствор NH₄OH. В растворе электролита с рН 3,75 присутствовали $R_1 = 88\%$ и $R_2 = 12\%$, а с pH 4,30 – $R_1 = 85\%$, $R_2 = 10\%$ и $R_3 = 5\%$, pH 5,30 – $R_1 = 10\%$, $R_2 = 40\%$, $R_3 = 40\%$ и $R_4 = 10\%$, pH 6,80 – $R_3 = 20\%$ и $R_4 = 80\%$ и pH $9,10 - R_4 = 60\%$ и $R_5 = 40\%$.

Для интенсификации процесса пептизации и повышения электрокинетического потенциала пептизированных частиц использовали следующие катионные полиэлектролиты: полиамидполиаминэпихлоргидриновую смолу (ППЭС), полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) и сополимер акриламида с метиленхлоридом диметиламминопропилакриламида (СА МХ ДМАПА).

н		высокосмоляных ГМК	стиц дист	переной фазы
Co	остав продуктов		d	£
	I/	C 0/	a_0 ,	ξ-потенциал,

Таблица 1 – Состав пролуктов пла молифицирования канифоли и свойства частин лисперсной фазы

C		d_0	ξ-потенциал,			
Модификатор	Казеинат	Смоляные кисл	юты, %	HM	у-потенциал, мВ	
Модификатор	аммония, %	нейтрализованные	свободные	11101	MB	
	Нейтральна	ая гидродисперсия ТМ	1			
Моноэтилцеллозольвмалеинат	_	95	5	190	-73,0	
	Нейтральна	я гидродисперсия ЖМ	М			
Малеиновый ангидрид	_	95	5	196	-70,5	
Моноэфир малеинового ангидрида и высших алифатических н-спиртов фракции C_{12} — C_{18}	-	95	5	175	-45,6	
Bi	ысокосмоляная	гидродисперсия ТМ	BC-2H			
Моноэфир малеинового ангидрида и высших алифатических н-спиртов фракции C_{12} — C_{18}	17	55	45	180	-25,4	
Высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3Н						
Моноэтаноламин	8	50	50	185	-30,8	
Вы	сокосмоляная	гидродисперсия Saco	cell-309			
Триэтаноламин	7	25	75	216	-86,7	

Таблица 2 – Влияние рН раствора электролита на содержание форм ГСА

pН	Содержание форм ГСА (R_i) , %							
раствора электролита	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺ (форма 1)	$Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (форма 2)	Al(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ ⁺ (форма 3)	Al(H ₂ O) ₃ (OH) ₃ ⁰ (форма 4)	Al(H ₂ O) ₂ (OH) ₄ ⁻ (форма 5)			
1,95	100	_	-	-	_			
2,70	95	5	-	-	_			
3,50	90	10	-	-	_			
3,75	88	12	-	-	_			
4,30	85	10	5	-	_			
5,30	10	40	40	10	=			
6,80	=		20	80	=			
9,10	_	-		60	40			

Они отличались молекулярной массой (ММ), степенью полимеризации и физико-химическими свойствами. Полиэлектролит ППЭС (MM = 10^4 у.е.) относится к слабоосновным катионным поли-ПДМДААХ $(MM = 4.10^4 \text{ y.e.})$ a СА МХ ДМАПА (MM = 10^6 у.е.) являются сильноосновными полиэлектролитами катионного типа. Полиэлектролиты ППЭС (по ТУ РБ 300041455.021-2001 имеет торговую марку Водамин-115), ПДМДААХ по ТУ 2227-184-00203312-98 торговую ВПК-402) имеет марку СА МХ ДМАПА ТУ 2216-001-40910172-98 (по имеет торговую марку Праестол-630 ВС) являются водорастворимыми полимерами катионного типа.

В качестве волокнистого сырья для получения микрогетерогенных систем использовали целлюлозу беленую сульфатную (ГОСТ 9571–89) и сульфитную (ГОСТ 3914–89) из хвойной древесины. Для целлюлозных волокон по методу микроэлектрофореза определены значения ξ -потенциала (табл. 3).

Таблица 3 — Значения **ξ-потенциала** для исследуемых целлюлозных волокон

Вид целлюлозных волокон	ξ-потенциал, мВ
Целлюлоза сульфатная беленая из хвойной древесины	-21,1
Целлюлоза сульфитная беленая из хвойной древесины	-17,0

Из указанных видов волокнистого сырья готовили 1%-ные волокнистые суспензии. Для этого 44,0 г целлюлозы или макулатуры (влажность 5%) сначала распускали в дезинтеграторе марки БМ-3 в присутствии 4000 г воды, а затем размалывали в лабораторном ролле до степени помола 40 °ШР. Степень помола волокнистой суспензии определяли на аппарате Шоппер—Риглера марки СР-2 по ISO 526/1.

Образцы микрогетерогенных систем готовили следующим образом. Сначала в три параллельные пробы 1%-ной волокнистой супензии (250 cm^3) дозировали расчетные количества нейтральной или высокосмоляной ГМК. После этого осуществляли перемешивание полученных трех параллельных проб в течение 5 мин, что обеспечивало равномерное распределение частиц дисперсной фазы ГМК в межволоконном пространстве. Затем в каждую из трех проб вводили такое количество электролита $C_{3\pi}$, которое способствовало образованию коагулятов (в этом случае процесс коагуляции ГМК протекал в первой области коагуляции). Затем из первой пробы изготавливали образец бумаги (картона) (образец 1), а к двум другим добавляли дополнительное количество электролита $C_{\text{поп}}$, обеспечивающее сначала пептизацию (дезагрегирование) коагулятов (образец 2 содержал первую порцию электролита), а затем последующее агрегирование коагулюмов (образец 3 содержал вторую порцию

электролита) (в этом случае процесс коагуляции ГМК протекал во второй области коагуляции). Кроме того, для обеспечения пептизации коагулятов вместо второй порции электролита применяли катионные полиэлектролиты. Для образцов бумаги (70 г/m^2) и элементарных слоев картона (70 г/m^2) , полученных на листоотливном аппарате («Егпst Haage», Германия) по стандартной методике, определяли на испытательном оборудовании комплекс физико-механических показателей качества.

Методы испытаний

Свойства дисперсных систем изучали с использованием метода макроэлектрофореза, турбидиметрического метода, растровой электронной и оптической микроскопии, электронно-зондового энергодисперсионного рентгенофлюоресцентного, седиментационного, ИК-спектроскопического и дериватографического методов. Кинетику коагуляции изучали по методу, основанному на теории Смолуховского М. Степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и картона определяли по методу экстрагирования в этиловом спирте.

Образцы бумаги и картона испытывали по ISO 1924-2, ISO 9895, ISO 2493 на комплекте приборов фирмы «Lorents & Wettre» (Швеция). Качество образцов бумаги и картона характеризовали степенью проклейки по штриховому методу, впитываемостью при одностороннем смачивании, усилием и сопротивлением разрыву, разрывной длиной, жесткостью и индексом жесткости при разрыве, сопротивлением излому и сжатию, влагопрочностью, удлинением и растяжением при разрыве, эластичностью, шероховатостью по Бендтсену, индексом сопротивления разрыву, поглощением энергии при разрыве, модулем Юнга (модуль эластичности). Для обработки результатов исследований использовали методы корреляционного анализа и математического прогнозирования на ЭВМ с определением основных статистических параметров по методу сплайт-аппроксимации, оценивающей достоверность полученных данных.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Исследования проводили в четыре этапа. На первом этапе решалась проблема получения пептизирующихся коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции ГМК [5–17]; на втором этапе — изучены условия обеспечения пептизации коагулятов с целью получения новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц; на третьем этапе — исследована структура и свойства проклеивающих комплексов (коагулятов, образовавшихся в первой и во второй областях коагуляции ГМК, и пептизированных частиц) [20–22]; на четвертом этапе — исследовано влияние режимов

гомокоагуляции (существующая технология) и гетероадагуляции пептизированных частиц (разработанная технология) на гидрофобность и прочность клееных видов бумаги и картона [23–27].

На первом этапе была разработана система технологического управления процессом электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК [15–17, 28, 29], основанная на уменьшении степени агрегирования коагулюмов N_m от 10–18 до 5–10 и получении коагулятов, имеющих размер $d_{\rm cp}$ не более 1,8 мкм и способных пептизироваться.

Для целенаправленного изменения свойств коагулятов и получения пептизирующихся коагулятов применяли растворы электролита (табл. 2), отличающиеся качественным и количественным распределением в них форм ГСА. Результаты турбидиметрических исследований, полученных для шести видов исследованных ГМК и представленных на рис. 1 и 2, например, для высокосмоля-

ной гидродисперсии ТМВС-2H, подтвердили выдвинутую нами научную гипотезу о возможности пептизации коагулятов. Видно, что мутность дисперсной системы (τ , см $^{-1}$) зависит от количества добавленного к ГМК электролита ($R_{\rm эл}$, мас. ч. / мас. ч. дисперсной фазы ГМК) и рН его раствора, а также от продолжительности t процесса

Установлено, что при определенном содержании электролита происходит снижение мутности системы от максимальных τ_{max} до исходных au_0 значений. При этом скорость коагуляции Wуменьшается от максимальных значений $W_{\rm max}$ до W = 0. Это свидетельствует о том, что коагуляционный процесс (первая область) начинается, как видно из табл. 4, при содержании в дисперсной системе электролита в количестве $R_{1,H}$, продолжается при последующем его добавлении и завершается при его содержании $R_{1,\kappa}$, что свидетельствует строго определенном

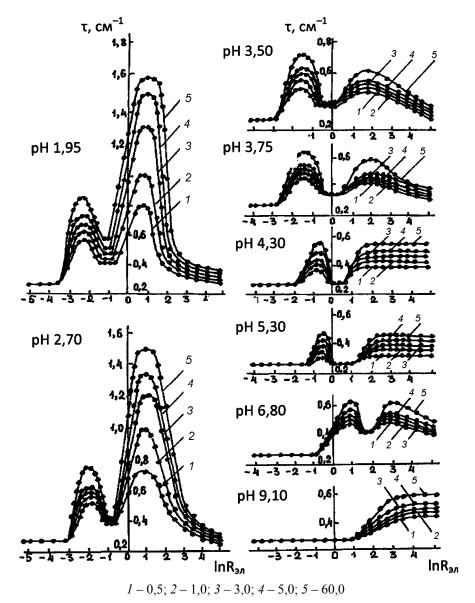


Рисунок 1 — Зависимость $\tau = f(R_{\text{эл}})$ при увеличении t от 0,5 до 60,0 мин

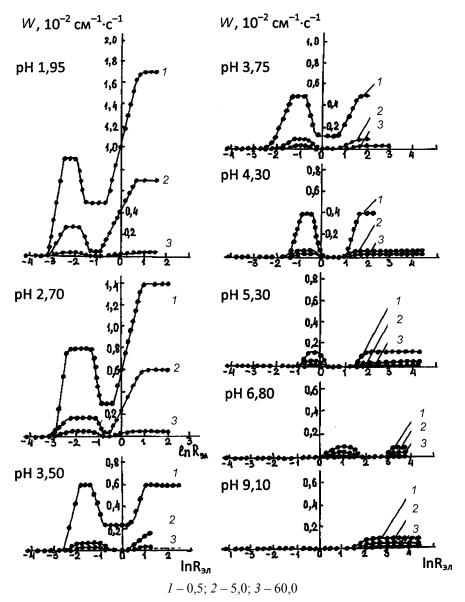


Рисунок 2 – Зависимость $W = f(R_{3\pi})$ при увеличении t от 0,5 до 60,0 мин

содержании в дисперсной системе электролита $R_{\text{эл}}$, когда $R_{1,\text{н}} \leq R_{\text{эл}} \leq R_{1,\text{к}}$. Дальнейшее добавление электролита к дисперсной системе в количестве $R_{1,\text{k}} \leq R_{\text{эл}} \leq R_{2,\text{н}}$ приводит к пептизации коагулятов.

Образовавшиеся коагуляты, как видно из табл. 4, отличаются степенью агрегирования коагулямов (N_m , шт.), размером ($d_{\rm cp}$, нм) и способностью к пептизации.

Сопоставительный анализ данных, представленных на рис. 1 и 2 и в табл. 4, свидетельствует о том, что коагуляты, образовавшиеся в первой области коагуляции ГМК и имеющие $N_m \le 10$ и $d_{\rm cp} \le 1800$ нм (на примере высокосмолянной ТМВС-2H), при строго определенных условиях способны пептизироваться. Аналогичная тенденция характерна для нейтральных (ТМ, ЖМ и ТМВС-2) и высокосмоляных (ТМАС-3H и Sacocell-309) ГМК. Отличия состоят, во-первых, в количестве добавляемого к нейтральным и высокосмоляным ГМК электролита $R_{\rm 3л}$ и рН его рас-

твора, при котором процесс электролитной коагуляции ГМК протекает в первой и во второй областях, и, во-вторых, в размерах образовавшихся коагулятов $d_{\rm cp}$, зависящих, в свою очередь, от степени агрегирования коагулюмов N_m .

Установленные закономерности кинетики электролитной коагуляции ГМК в присутствии основных форм гидроксосоединений алюминия (Al($\rm H_2O$) $_6^{3+}$ (форма 1), Al($\rm H_2O$) $_5$ (OH) $^{2+}$ (форма 2), Al($\rm H_2O$) $_4$ (OH) $_2^{+}$ (форма 3), Al($\rm H_2O$) $_3$ (OH) $_3^{0}$ (форма 4) и Al($\rm H_2O$) $_2$ (OH) $_4^{-}$ (форма 5) позволили разработать технологический режим снижения степени агрегирования коагулюмов N_m и уменьшения размеров коагулятов $d_{\rm cp}$ и, следовательно, повысить способность коагулятов к пептизации. Пептизирующее действие на коагуляты оказывают ионы Al($\rm H_2O$) $_6^{3+}$. Разработанная система технологического управления процессом электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК

Таблица 4 – Свойства коагулятов в зависим	гости от усповий мозгупании ГМК

pН		R	эл		рН		Свойства коагул	ІЯТОВ
раствора электролита	$R_{1,H}$	$R_{1,\kappa}$	$R_{2,H}$	$R_{2,\kappa}$	дисперсной системы	<i>N</i> _m , шт.	$d_{ m cp}$, нм	Способность пептизироваться
Первая область коагуляции								
1,95	0,06	0,13	ı	_	7,3-7,5	7–10	1350-1800	Да
2,70	0,10	0,17	ı	_	7,3-7,5	6–9	1100-1620	Да
3,50	0,20	0,37	I	_	7,3-7,5	5–9	900-1620	Да
3,75	0,22	0,39	ı	_	7,3-7,5	5–9	900-1620	Да
4,30	0,55	0,90	ı	_	7,3-7,5	5-8	900-1400	Да
5,30	0,61	1,00	ı	_	7,3-7,5	5-7	900-1300	Да
6,80	2,22	3,67	I	_	7,3-7,5	5-7	900-1300	Да
9,10	90,0	148,4	ı	_	8,5-8,8	4-8	740-1400	Нет
				Вторая обла	сть коагуляци	И		
1,95	0,06	0,13	2,01	8,17	5,0-6,4	10-18	1800-3200	Нет
2,70	0,10	0,17	2,72	9,03	5,0-6,4	8-16	1450-2880	Нет
3,50	0,20	0,37	3,00	12,2	5,0-6,4	8-12	1450-2425	Нет
3,75	0,22	0,39	3,32	13,5	5,0-6,4	8-11	1450-2000	Нет
4,30	0,55	0,90	3,67	21,6	5,0-6,4	5-10	900-1800	Нет
5,30	0,61	1,00	4,48	31,2	5,5-6,4	5-10	900-1800	Нет
6,80	2,22	3,67	24,5	48,4	6,8	5-10	900-1800	Нет
9,10	90,0	148,4			Вторая област	ь коагуляциі	и не достигнута	

позволяет уменьшить степень агрегирования коагулюмов Nm от 10-18 до 5-10 и получить в первой области коагуляции ГМК коагуляты, имеющие размер $d_{\rm cp}$ не более 1800 нм и способные пептизироваться. Для целенаправленного изменения свойств проклеивающихся комплексов и получения пептизирующихся коагулятов необходимо применять растворы электролита (табл. 2), отличающиеся качественным и количественным распределением в них форм ГСА. Следует отметить, что в каждой конкретной дисперсной системе процессы коагуляции и пептизации протекают при строго определенном содержании электролита Кэл и ионов-коагуляторов. Коагуляты, образовавшиеся в присутствии катионных полиэлектролитов ППЭС, ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА, не пептизируются, так как имеют размер в пределах $3400 \le d_{\rm cp} \le 4600$ нм и степень агрегирования $16 \le N_m \le 18$.

На втором этапе разработана технология обеспечения пептизации коагулятов в присутствии ионов-пептизаторов $Al(H_2O)_6^{3+}$ с целью получения из них мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц [18, 19, 30–32].

Установлено, что в зависимости от вида используемой ГМК пептизация коагулятов протекает в присутствии строго определенного количества ионов-пептизаторов (табл. 5). При полной пептизации коагулятов размер пептизированных частиц $d_{\rm п}$ максимально приближается к размеру частиц дисперсной фазы d_0 , содержащихся в исходных ГМК, т.е. выполняется условие $d_{\rm n} \approx d_0$. При

Таблица 5 - Особенности обеспечения пептизации коагулятов в зависимости от вида ГМК

Вид ГМК	pН			в дисперсной систем	e C _{ΓCA} , %
вид і мік	системы	$Al(H_2O)_6^{3+}$	$Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$	Al(H2O)4(OH)2+	$Al(H_2O)_3(OH)_3^0$
		Коаг	уляция (первая облас	ть)	
TM	6,0-6,5	_	5	30	65
TMBC-2	7,1-7,4	-	-	5	95
ЖМ	5,7-7,5	5	10	20	65
TMBC-2H	7,3–7,5	3	ı	4	96
TMAC-3H	7,3–7,5	-	-	4	96
Sacocell-309	6,1-6,5	_	5	30	65
		Пе	ептизация коагулятов		
TM	5,6-5,9	15	25	45	15
TMBC-2	6,3-7,0	10	15	25	50
ЖМ	5,3-5,6	35	30	35	-
TMBC-2H	7,0-7,2	5	10	10	75
TMAC-3H	7,0-7,2	5	10	10	75
Sacocell-309	5,7-6,0	15	25	45	15
			уляция (вторая облас		
TM	4,0-5,0	60	35	5	_
TMBC-2	4,6-5,6	50	40	10	_
ЖМ	4,3-4,8	60	35	5	_
TMBC-2H	5,0-6,4	5	25	45	25
TMAC-3H	5,0-6,4	5	25	45	25
Sacocell-309	5,0-5,3	10	40	40	10

частичной пептизации коагулятов размеры пептизированных частиц незначительно превышают размеры частиц дисперсной фазы, содержащихся в исходных ГМК, т.е. $d_{\rm II} > d_{\rm 0}$.

Следует отметить, что в отличие от нейтральных (ЖМ, ТМ и ТМВС-2) и высокосмоляных (ТМВС-2Н и ТМАС-3Н) полная пептизация коагулятов, образовавшихся при электролитной коагуляции высокосмоляной гидродисперсии Sacocell-309, происходит только в том случае, когда используется раствор электролита с рН 1,95-2,70 (содержит не менее 95% $Al(H_2O)_6^{3+}$ и не более 5% $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$). Показано, что при повышении рН раствора электролита с 3,50 до 4,30, когда снижается содержание гексаакваалюминиевых ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$ с 90 до 10%, пептизация коагулятов протекает только частично. При дальнейшем повышении рН раствора электролита с 4,30 до 9,10 образовавшиеся коагуляты не пептизируются даже при избыточном содержании электролита в системе ($\ln R_{\rm эл} > 2,0$).

Из таблицы 5 видно, что в каждой конкретной дисперсной системе содержание ионовпептизаторов $\mathrm{Al}(\mathrm{H_2O})_6^{3+}$ должно быть строго определенным в зависимости от вида используемой ГМК.

Пептизированные частицы являются мелкодисперсными и положительно заряженными (табл. 6). Их размер $d_{\rm II}$ и ξ -потенциал зависят от вида применяемой ГМК.

В результате решения задачи оптимизации методом случайного локального поиска с ограничением на зависимые и независимые переменные определено, что пептизация коагулятов, образовавшихся в первой области коагуляции ГМК, протекает в присутствии $3,19\cdot10^{-3}$ и $7,88\cdot10^{-4}$ моль/л $Al(H_2O)_6^{3+}$ при проклейке бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными ГМК соответственно. Дополнительное применение катионного полиэлектролита (например, полиамидполиаминэпихлоргидриновой смолы ППЭС) для пептизации коагулятов вместо $Al(H_2O)_6^{3+}$ в количестве $1,24\cdot10^{-4}$ – $2,28\cdot10^{-4}$ моль/л позволяет повысить ξ потенциал пептизированных частиц от +30 до +46 мВ (проклейка бумаги и картона нейтральными ГМК в кислой среде при рН 4,8-5,2) и от +37до +50 мВ (проклейка высокосмоляными ГМК в нейтральной среде при рН 6,5-7,2).

Таблица 6 – Свойства пептизированных частиц в зависимости от вида ГМК

Вид ГМК	Свойства пептизированных частиц $d_{\text{п}}$, нм ξ -потенциал, мВ			
Нейтральная гидродисперсия ТМ	190	От +27 до +30		
Нейтральная гидродисперсия TMBC-2	175	От +22 до +25		
Нейтральная гидродисперсия ЖМ	196	От +22 до +25		
Высокосмоляная гидродисперсия TMBC-2H	180	От +30 до +35		

Высокосмоляная гидродисперсия ТМАС-3H	185	От +32 до +37
Высокосмоляная гидродисперсия Sacocell-309	216	От +28 до +32

Расчеты, проведенные нами по методике Воюцкого С.С., показали, что удельная энергия взаимодействия пептизированных частиц $-U(h_0)$ не превышает $10~\text{мДж/м}^2$ (табл. 7), что не противоречит современной теории Дерягина—Ландау-Фервея—Овербека (теория ДЛФО). При этом рН раствора электролита оказывает влияние на расстояние между частицами h_0 и их содержание в агрегированном $n_{\rm a}$ и пептизированном $n_{\rm m}$ состояниях.

Таблица 7 — Влияние рН раствора электролита на удельную энергию взаимодействия пептизированных частиц $-U(h_0)$

рН раствора электролита	$h_0 \cdot 10^{-10}$,	$n_{\rm a} \cdot 10^{-2}$,	$n_{\pi} \cdot 10^{-2}$,	$-U(h_0),$ мДж/м ²
1,95	2,00	0,22	1,78	10,33
2,70	2,80	0,17	1,83	12,90
3,50	2,95	0,15	1,85	13,98
3,75	3,21	0,12	1,88	14,56
4,30	3,32	0,10	1,90	16,37
5,30	3,44	0,06	1,94	17,92
6,80	4,05	0,88	1,12	20,98

Проведенные исследования позволили разработать технологию обеспечения пептизации коагулятов. Сущность ее заключается в том, что сначала в бумажной массе необходимо равномерно распределить отрицательно заряженные частицы дисперсной фазы ГМК. Затем в нее вводится такое количество электролита с требуемым содержанием положительно заряженных форм ГСА, при котором образовавшиеся коагулюмы после агрегирования формируют коагуляты размером не более 1800 нм. Последующее добавление строго определенного количества ионов-пептизаторов $Al(H_2O)_6^{3+}$ приводит к пептизации коагулятов, в результате чего восстанавливаются проклеивающие свойства коагулюмов и происходит их перезарядка.

Сущность разработанной технологии обеспечения пептизации коагулятов заключается в том, что в микрогетерогенную систему, содержащую пептизирующиеся коагуляты, необходимо ввести необходимое количество ионов-пептизаторов $Al(H_2O)_6^{3+}$ (при проклейке бумаги и картона: нейтральными ГМК в кислой среде (рН 4,8-5,2) - $3,19\cdot10^{-3}$ моль/л и высокосмоляными ГМК в нейтральной среде (pH 6,5-7,2) – $7,88\cdot10^{-4}$ моль/л $Al(H_2O)_6^{3+}$). Полученные новые проклеивающие комплексы в виде пептизированных частиц являются мелкодисперсными (размер не превышает 220 нм) и положительно заряженными (ξ-потенциал от +22 до +37 мВ в зависимости от вида ГМК). Использование для пептизации коагулятов, образовавшихся в первой области электролитной коагуляции ГМК, катионного полиэлектролита

(например, полиамидполиаминэпихлоргидриновой смолы ППЭС) в количестве $1,24\cdot10^{-4}-2,28\cdot10^{-4}$ моль/л позволяет повысить ξ -потенциал пептизированных частиц от +30 до +46 мВ (проклейка бумаги и картона нейтральными ГМК в кислой среде при рН 4,8-5,2) и от +37 до +50 мВ (проклейка высокосмоляными ГМК в нейтральной среде при рН 6,5-7,2).

На третьем этапе были исследованы структура и свойства коагулятов, образовавшихся в первой и во второй областях коагуляции нейтральных (ЖМ, ТМ, ТМВС-2) и высокосмоляных (ТМВС-2H, ТМАС-3H и Sacocell-309) ГМК, и пептизированных частиц, полученных в результате дезагрегирования коагулятов, образовавшихся в первой области коагуляции. Установлено [20–22, 35], что при целенаправленном изменении рН дисперсной системы и содержания электролита $R_{\rm 3л}$ образовавшиеся коагулюмы агрегируются и формируют коагуляты. Их ξ -потенциал находится в области критических значений и изменяется от — $\xi_{\rm кр}$ до $+\xi_{\rm kp}$ (табл. 8).

Таблица 8 — Область критических значений 5-потенциала коагулюмов в зависимости от состава дисперсной системы

Состав дисперсной системы	ξ-потенциал, мВ
ТМ – электролит	
ТМВС-2 – электролит	От -20 до +20
ЖМ – электролит	
ТМВС-2Н – электролит	
ТМАС-3Н – электролит	От -15 до +15
ТМАС-3Н – электролит	
Sacocell-309 – электролит	От -25 до +25
ТМ – электролит – полиэлектролит	От -20 до +20
ТМВС-2Н – электролит – полиэлектролит	От -15 до +15

Последующее добавление электролита, содержащего необходимое количество ионовпептизаторов $Al(H_2O)_6^{3+}$, приводит к пептизации коагулятов и получению из них положительно заряженных пептизированных частиц [36–38]. Однако избыточное количество ионов-коагуляторов $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_4(OH)_2^{2+}$ приводит к дестабилизации пептизированных частиц, в результате чего коагуляционный процесс возобновляется и протекает во второй области коагуляции. При этом ξ -потенциал коагулюмов находится в области критических значений (табл. 8).

Коагулюмы, сформировавшие коагуляты в первой и во второй областях коагуляции ГМК, и пептизированные частицы имеют одинаковый элементный состав ядра (табл. 9). Однако они существенно отличаются видом и содержанием ионов, формирующих адсорбционный слой и находящихся в диффузном слое.

Данные, представленные в табл. 9, послужили основой для установления особенностей строения коагулюмов и пептизированных частиц.

Коагулюмы, образовавшиеся в присутствии электролита-коагулятора в количестве, не достаточном для обеспечения коагуляции, когда абсолютное значение ξ -потенциала выше критического значения ($-\xi_{\text{kp}}$), имеют строение:

$$Al(H2O)63+}-3z z Al(H2O)63+,$$
(1)

$$\{[R(COOH)_2]_m \ n \ (R(COO^-)_2) \ (n-m)$$

$$Al(H_2O)_5(OH)^{2+} \}^{-2m} \ m \ Al(H_2O)_5(OH)^{2+},$$
(2)

$$\{[R(COOH)_2]_m p (R(COO^-)_2) (2p - q) Al(H_2O)_4(OH)_2^+ \}^{-q} q Al(H_2O)_4(OH)_2^+,$$
 (3)

$$\begin{aligned} & \{ [R(COOH)_2]_s \ t \ (R(COO^-)_2) \ f \ (NH_2 - R^{IV} - COO^-) \\ & ((2t + f)/3 - y) \ Al(H_2O)_6^{3+} \}^{-3y} \ x \\ & x \ y \ Al(H_2O)_6^{3+}, \\ & \{ [R(COOH)_2]_s \ t \ (R(COO^-)_2) \ f \ (NH_2 - R^{IV} - COO^-) \end{aligned}$$

$$((t + f/2 - a) Al(H2O)5(OH)2+}-2a x$$
x a Al(H₂O)₅(OH)²⁺, (5)

$$\{[R(COOH)_2]_s \ t \ (R(COO^-)_2 \ f \ (NH_2-R^{IV}-COO^-)$$

$$(2t + f - b) \ Al(H_2O)_4(OH)_2^+\}^{-b} \ x$$

$$x \ b \ Al(H_2O)_4(OH)_2^+.$$

$$(6)$$

Коагулюмы, сформировавшие коагуляты в первой области коагуляции (область критических значений ξ -потенциала), имеют строение:

• применение нейтральной ГМК:

Таблица 9 – Элементный состав и 5-потенциал проклеивающих комплексов в зависимости от состава дисперсной системы

Вид проклеивающих комплексов	ξ,		Э	лементныі	й состав, м	ac.%	
вид проклеивающих комплексов	мВ	C	0	N	Al	S	Cl
	te − MT	пектролит	– полиэлен	стролит			
Пептизированные частицы	+46	25,28	39,14	_	34,31	1,27	_
		тм – эле	ектролит				
Пептизированные частицы	+30	24,88	27,00	_	45,12	3,00	_
		ГМ – поли	электролит	ſ			
Коагуляты	-20	48,14	39,72	2,00	_	_	10,14
TN	ИВС-2Н	– электрол	ит – полиз	электролит			
Пептизированные частицы	+50	20,60	28,17	2,00	47,15	2,08	_
	T	MBC-2H -	электроли	IT			
Пептизированные частицы	+35	20,94	26,91	2,01	47,32	2,82	_
ТМВС-2Н – полиэлектролит							
Коагуляты	-15	53,23	38,35	4,14	-	_	4,28

$$\begin{aligned} & \{ [R(COOH)_2]_m \ n \ (R(COO^-)_2) \ (2n/3) \\ & Al(H_2O)_6^{3+} \}^0, \\ & \{ [R(COOH)_2]_m \ n \ (R(COO^-)_2) \\ & n \ Al(H_2O)_5(OH)^{2+} \}^0, \\ & \{ [R(COOH)_2]_m \ n \ (R(COO^-)_2) \\ & 2n \ Al(H_2O)_4(OH)_2^{++} \}^0, \end{aligned} \tag{8}$$

• применение высокосмоляной ГМК: $\{ [R(COOH)_2]_s \ t \ (R(COO^-)_2) \ f \ (NH_2-R^{IV}-COO^-) \ ((2t+f)/3) \ Al(H_2O)_6^{3+} \}^0, \\ \{ [R(COOH_2]_s \ t \ (R(COO^-)_2) \ f \ (NH_2-R^{IV}-COO^-) \ ((2t+f)/2) \ Al(H_2O)_5(OH)^{2+} \}^0, \\ \{ [R(COOH)_2]_s \ t \ ((RCOO^-)_2) \ f \ (NH_2-R^{IV}-COO^-) \ (2t+f) \ Al(H_2O)_4(OH)_2^{++} \}^0. \end{aligned}$

Пептизированные частицы имеют строение:

• применение нейтральной ГМК:
$$\{ [R(COOH)_2]_m \ n \ (R(COO^-)_2) \ (2n+z)/3)$$
 (13)
$$Al(H_2O)_6^{\ 3^+} \ ((z-x)/2) \ SO_4^{\ 2^-} \}^{+x} \ (x/2) \ SO_4^{\ 2^-},$$

• применение высокосмоляной ГМК:
$$\{[R(COOH)_2]_q \text{ s } (R(COO^-)_2) \text{ t } (NH_2-R^{IV}-COO^-) ((2/3)\text{s} + (1/3)\text{t} + \text{y}) \text{ Al}(H_2O)_6^{3+}\cdot\text{x} \text{ x } (3\text{y}/2-a) \text{ SO}_4^{2-}\}^{+2a} \text{ a SO}_4^{2-}.$$
 (14)

Коагулюмы, сформировавшие коагуляты *во* второй области коагуляции, имеют строение:

• применение высокосмоляной ГМК:
$$\{ [R(COOH)_2]_s \ t(R(COO^-)_2) \ f(NH_2-R^{IV}-COO^-) \ ((2/3)t+(1/3)f+a) \ Al(H_2O)_6^{3+} \ x \ (3/2)a \ SO_4^{2-} \}^0, \\ \{ [R(COOH)_2]_s \ t \ (R(COO^-)_2) \ f \ (NH_2-R^{IV}-COO^-) \ (t+(1/2)f+b) \ Al(H_2O)_5(OH)^{2+} \ x \ x \ b \ SO_4^{2-} \}^0, \\ \{ [R(COOH)_2]_s \ t \ (R(COO^-)_2) \ f \ (NH_2-R^{IV}-COO^-) \ (2t+f+c) \ Al(H_2O)_4(OH)_2^+ \ x \ x \ c/2 \ SO_4^{2-} \}^0. \end{aligned}$$

Получено [20–39], что в области критических значений ξ -потенциал коагулятов находится в диапазоне от -20 до +20 мВ и от -15 до +15 мВ для нейтральных и высокосмоляных ГМК соответственно.

Бумага и картон, проклеенные в кислой (рН 4,8–5,2) и нейтральной (рН 6,5–7,2) средах в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц, имеют высокую гидрофобность, прочность и специальные свойства.

Получено, что слабоосновной катионный полиэлектролит ППЭС способствует пептизации коагулятов и при этом дополнительно оказывает флокулирующее действие на проклеенную волокнистую суспензию; его расход составляет 0,35 и 0,28% от абс. сух. волокна при проклейке бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными ГМК соответственно. Сильноосновные полиэлектролиты ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА также являются флокулянтами, однако они не пептизируют коагуляты, а, наоборот, интенсифицируют коагуляционный процесс.

Установлено, что структура пептизированных частиц отличается от структуры коагулятов содержанием в адсорбционном и диффузном слоях $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}$ и SO₄²⁻. При использовании нейтральных ГМК пептизированные частицы имеют $\{[RCOOH]_m \ n \ (R(COO^-)_2 \ ((2n + z)/3) \ Al(H_2O)_6^{3+} \ ((z - z)/3) \ Al(H_2O)_6^{3+$ $(x)/2) SO_4^{2-}$ +x $(x/2) SO_4^{2-}$, а при использовании высокосмоляных ГМК – $\{[R(COOH)_2]_q$ s $(R(COO^)_2$) t (NH₂-R^{IV}-COO⁻)x $x((2s + t + y)/3) Al(H_2O)_6^{3+} (3y/2-a) SO_4^{2-}\}^{+2a} aSO_4^{2-}$. Получено, что слабоосновной катионный полиэлектролит ППЭС повышает ξ-потенциал пептизированных частиц от +30 до +46 мВ при проклейке бумаги и картона нейтральными ГМК в кислой среде (рН 4,8-5,2) и от +35 до +50 мВ при проклейке высокосмоляными ГМК в нейтральной среде (рН 6,5-7,2).

На четвертом этапе работы исследовано влияние режимов гомокоагуляции (существующая технология) и гетероадагуляции пептизированных частиц (разработанная технология) на гидрофобность и прочность клееных видов бумаги, что позволило разработать практические рекомендации по использованию результатов исследования [3—39] на бумажных и картонных предприятиях и провести расширенные промышленные испытания [40—45].

Получено, что гидрофобность и прочность образцов бумаги и картона, проклеенных по разработанной технологии (в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц), превышают на 10-15 и 12-18%, соответственно, аналогичные показатели образцов бумаги и картона, проклеенных по существующей технологии (в режиме гомокоагуляции). В отличие от коагулятов (существующая технология) повышенные проклеивающие свойства пептизированных частиц (разработанная технология) улучшают качество бумаги и картона за счет увеличения степени проклейки по штриховому методу от 1,8 до 2,4 мм, уменьшения впитываемости при одностороннем смачивании от 25 до 11 г/м2, повышения усилия при разрыве от 76 до 86 Н, сопротивления разрыву от 4,3 до 5,6 кН/м, индекса сопротивления разрыву от 4,7 до 5,5 Н⋅м/г, разрывной длины от 6600 до 7500 м, поглощения энергии при разрыве от 63 до 80 Дж/м², индекса поглощения энергии при разрыве от 930 до 1100 мДж/г и модуля Юнга от 7,1 до 8,0 ГПа, снижения жесткости при разрыве от 670 до 580 кН/м и индекса жесткости при разрыве от 9,8 до 8,5 кН⋅м/г. Указанные показатели каче-

Таблица 10 - Расходы ГМК (числитель) и электролита (знаменатель) по существующей и разработанной технологиям

Вид бумажной и картонной продукции	Расходы ГМК (числитель) и электролита (знаменатель), кг/т	
	Существующая технология	Разработанная технология
Применение ней	тральной гидродисперсии ТМВС-2	
Обойная бумага «Дуплекс»	19,6 / 57,6	12,0 / 22,4
Бумага для технических носителей информации	22,0 / 48,5	12,7 / 18,7
Бумага для ксероксов	22,0 / 52,6	16,0 / 19,8
Бумага-основа для диазобумаги	26,0 / 64,6	20,0 / 26,2
Бумага телеграфная	14,0 / 12,7	36,0 / 22,5
Бумага офисная	14,7 / 11,3	36,0 / 21,0
Бумага для конвертов	12,5 / 29,0	9,5 / 17,8
Бумага-основа для диазобумаги	16,2 / 45,0	14,0 / 27,6
Применение высоко	осмоляной гидродисперсии ТМВС-	2Н
Бумага писчая № 1 марки Б	16,0 / 26,0	12,8 / 18,6
Бумага чертежная	13,0 / 21,0	12,0 / 16,4
Бумага-основа для клеевой ленты	16,0 / 26,0	8,8 / 14,6
Бумага для обоев	15,4 / 45,0	10,6 / 18,0
Бумага упаковочная «В»	15,7 / 43,4	10,2 / 22,3
Бумага пачечная «В»	20,3 / 66,6	16,8 / 19,3
Картон для потребительской тары	3,5 / 8,5	2,4 / 4,6
Бумага пищевая упаковочная	9,7 / 40,1	8,9 / 13,9
Бумага пачечная «Б»	32,5 / 69,0	26,0 / 30,8
Бумага обойная	51,4 / 87,0	40,4 / 47,0
Бумага для ТНИ	8,8 / 19,4	6,2 / 7,3
Бумага офисная	13,7 / 24,5	7,2 / 8,3
Бумага для конвертов	12,0 / 24,0	5,3 / 6,1
Картон ТС	3,4 / 8,5	2,3 / 4,8
Картон ТП	2,4 / 8,5	1,0 / 4,8
Картон для потребительской тары	2,4 / 8,5	1,1 / 4,6
Применение высоко	осмоляной гидродисперсии ТМАС-	3Н
Бумага упаковочная	2,7 / 17,2	2,1 / 9,8
Картон НВП-07	8,1 / 34,8	7,3 / 8,9
Картон КВС-0,45	2,6 / 20,5	1,8 / 5,9

ства бумаги и картона получены по разработанной ресурсосберегающей технологии, согласно которой расходы ГМК и электролита сокращены на 20–40% и в 1,5–4,0 раза, соответственно. Об этом свидетельствуют данные, полученные в лабораторных и подтвержденных в производственных условиях (табл. 10).

Новизна разработанной ресурсосберегающей технологии проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц состоит в управлении процессом электролитной коагуляции ГМК в машинном бассейне и обеспечении пептизации образовавшихся коагулятов в смесительном насосе с последующей гетероадагуляцией пептизированных частиц на целлюлозных волокнах на стадии формирования структуры бумажного и картонного полотна на сеточном столе бумаго- и картоноделательной машины. Остальные стадии производственного цикла являются традиционными, поэтому в промышленных условиях рекомендуется использовать функционирующее оборудование. Принципиальное отличие разработанной технологии от существующей состоит, вопервых, в изменении зон введения ГМК и электролита в основной технологический поток, вовторых, разделении порции электролита на две и, в-третьих, возможностью улучшения адгезионных свойств проклеивающих комплексов (пептизированных частиц) за счет замены второй порции электролита на катионный полиэлектролит.

Расширенные промышленные разработанной ресурсосберегающей технологии проклейки бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц проведены на таких пяти ведущих предприятиях, как ПУП «Бумажная фабрика» Гознака (г. Борисов), ОАО «Бумажная фабрика «Спартак»» (г. Шклов), ОАО «Добрушская бумажная фабрика «Герой Труда» (г. Добруш), ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» (г. Слоним) и ОАО «Киевский картонно-бумажный комбинат» (г. Обухов). Выпущенные 62 вида бумаги и картона отличались композиционным составом по волокну. расходами ГМК и электролита (таблица 10), регламентируемыми показателями качества и областью применения. Для производства влагопрочных видов бумаги и картона вместо второй порции электролита в бумажную массу вводили необходимое количество катионного полиэлектролита ППЭС.

Практическое использование результатов исследований на бумажных и картонных предприятиях, применяемых нейтральные и высокосмоляные ГМК, основано на управлении процессом электролитной коагуляции, обеспечении пептизации коагулятов и последующей гетероадагуляции мелкодисперсных и положительно заряженных частиц на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон. Разработанная ресурсосберегающая технология проклейки бумаги и картона может использоваться на любом бумажном и картонном предприятии, так как имеющееся оборудование позволяет провести следующие необходимые процессы:

- коагуляция ГМК в машинном бассейне и образование коагулятов, имеющих степень агрегирования не более 10 и размер до 1800 нм; для этого в бумажную массу, содержащую частицы дисперсной фазы ГМК, необходимо обеспечить дозирование раствора электролита (сульфата алюминия) в количестве, удовлетворяющему соотношению гидродисперсия: электролит 1,0:1,2 при использовании нейтральной ГМК (проклейка в кислой среде при рН 4,8–5,2) и 1,0:0,8 при использовании высокосмоляной ГМК (проклейка в нейтральной среде при рН 6,5–7,2);
- пептизация коагулятов в смесительном насосе и получение пептизированных частиц размером 175–220 нм и ξ -потенциалом от +30 до +50 мВ и более; этот процесс протекает благодаря дозированию $1,24\cdot10^{-4}$ моль/л гексаакваалюминиевых ионов $Al(H_2O)_6^{3+}$ и $2,28\cdot10^{-4}$ моль/л слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС;
- гетероадагуляция пептизированных частиц на поверхности целлюлозных волокон на стадии формирования структуры бумаги и картона в сеточной части бумаго- и картоноделательной машины.

Промышленное использование разработанной технологии подтвердило результаты исследований и позволило повысить технико-экономические показатели бумажных и картонных предприятий. Экономический эффект, достигаемый за счет экономии 20–40% ГМК и сокращения расхода электролита в 1,5–4,0 раза, зависит от объемов их потребления для обеспечения выпуска необходимого ассортимента бумажной и картонной продукции, отличающейся свойствами и областями применения.

Выводы

- 1. Концептуальное развитие теории проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли позволило разработать технологический режим получения коагулятов, способных к пептизации, определить расходные и режимные параметры пептизации коагулятов, получить новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц и обеспечить их гетероадагуляцию на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон.
- 2. Установленные закономерности коагуляции нейтральных (ТМ, ЖМ и ТМВС-2) и высокосмоляных (ТМВС-2H, ТМАС-3H и Sacocell-309) гидродисперсий модифицированной канифоли в присутствии основных форм гидроксосоединений алюминия $(Al(H_2O)_6^{3+}, Al(H_2O)_5(OH)^{2+},$

- $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3^0$ и $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$) катионных полиэлектролитов (ППЭС, ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА) свидетельствуют о том, что коагуляты, образовавшиеся в первой области электролитной коагуляции, пептизируются, а коагуляты, образовавшиеся во второй области электролитной коагуляции или в присутствии катионных полиэлектролитов, - не пептизируются. Установлено, что коагуляты, образовавшиеся в первой области электролитной коагуляции, имеют степень агрегирования частиц $5 \le N_m \le 10$ и размеры $400 \le d_{\rm cp} \le 1800$ нм. При последующем введении в дисперсную систему строго определенного количества $Al(H_2O)_6^{3+}$ или слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС коагуляты способны пептизироваться.
- 3. Разработан технологический режим пептизации коагулятов, заключающийся в получении мелкодисперсных и положительно заряженных пептизированных частиц в присутствии $7,88\cdot10^{-4}$ $3,19\cdot10^{-3}$ моль/л $Al(H_2O)_6^{3+}$ или $1,24\cdot10^{-4}$ 2,28· 10^{-4} моль/л ППЭС. Показано, что в зависимости от вида используемой гидродисперсии модифицированной канифоли и условий обеспечения пептизации коагулятов полученные пептизированные частицы имеют размер в пределах от 175 до 220 нм и ξ -потенциал от +30 до +50 мВ и более.
- 4. Получено, что в области критических значений ξ-потенциал коагулятов находится в диапазоне от -20 до +20 мВ и от -15 до +15 мВ для нейтральных и высокосмоляных гидродисперсий соответственно. Установлено, что структура пептизированных частиц отличается от структуры коагулятов содержанием в адсорбционном и диффузном слоях $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ и SO_4^{2-} . При использовании нейтральных и высокосмоляных гидродисперсий модифицированной канифоли пептизированные частицы имеют строение {[RCOOH]_m n(R(COO¯)₂ ((2n+z)/3) Al(H₂O)₆³⁺ ((z-x)/2) SO₄²⁻}^{+x} (x/2) SO₄²⁻ и $\{[R(COOH)_2]_qx$ s $(R(COO^-)_2)$ t $(NH_2-R^{IV}-COO^-)$ ((2s + t + y)/3) Al $(H_2O)_6^{3+}$ (3y/2 - a) SO₄² $\}$ ^{+2a} aSO₄² соответственно.
- 5. Установленная взаимосвязь структуры и проклеивающих свойств пептизированных частиц с гидрофобностью, прочностью и специальными свойствами бумаги и картона обеспечивает повышение степени удержания в структуре бумаги и картона этих частиц по сравнению с традиционными коагулятами от 58 до 90–95% и, следовательно, улучшение гидрофобности и прочности готовой продукции на 10–15 и 12–18% соответственно.
- 6. Разработанная ресурсосберегающая технология проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц не требует дополнительных материальных затрат на приобретение и установку дополнительного оборудования. К ее неоспоримым преимуществам от-

носятся возможность использования действующего оборудования и применения на любом бумажном и картонном предприятии, выпускающем клееные виды бумаги и картона, отличающиеся свойствами и областью применения. При этом достигается экономия 20–40% гидродисперсий модифицированной канифоли и сокращается расход электролита в 1,5–4,0 раза.

Литература

- 1. Черная, Н.В. Технология производства бумаги и картона: учеб. пособие // Н.В. Черная, В.Л. Колесников, Н.В. Жолнерович. Мн.: БГТУ, 2013. 435 с.
- 2. Черная, Н.В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография / Н.В. Черная. М.: БГТУ, 2009. 394 с.
- Mechanism of polyacrylamide-bentonite microparticulate retention aids / T. Asselman [et al.] // Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2000. – Vol. 15, No. 5. – P. 515–519.
- Vainio, A. The effect of drying stress and polyelectrolyte complexes on the strength properties of paper / A. Vainio, H. Paulapuro, K. Koljonen // Journal of pulp and paper science. – 2006. – Vol. 32, No. 1. – P. 9–13.
- Nurmi, M. The effect of molar mass and charge density of cationic polyacrylamide on the flocculation of dissolved and colloidal substances in thermomechanical pulp water / M. Nurmi, S. Wallin, D. Eklund // Journal of pulp and paper science. – 2006. – Vol. 32, No. 1. – P. 43–46.
- Guyard, A. Use of cationic polyelectrolytes for the fixation of anionic trash onto silica particles / A. Guyard, B. Chabot, C. Daneault // Journal of pulp and paper science. – 2007. – Vol. 33, No. 1. – P. 9–14.
- 7. Фляте, Д.М. Технология бумаги / Д.М. Фляте. М.: Лесная промышленность, 1988. 440 с.
- Черная, Н.В. Пептизация осадков при электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли / Н.В. Черная // Труды БГТУ. Серия IV: Химия и технология органических веществ. – Вып. XIII. – Минск, 2005. – С. 151–155.
- 9. Черная, Н.В. Влияние пептизированных частиц на качество бумаги и картона / Н.В. Черная // Труды БГТУ. Серия IV: Химия и технология органических веществ. Вып. XIII. Минск, 2005. С. 147–150.
- Черная, Н.В. Ресурсосберегающая технология проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции / Н.В. Черная // Материалы междунар. научно-техн. конф. «Ресурсо- и энергособерегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», 16–18 ноября 2005 г. Минск, 2005. С. 216–218.
- 11. Черная, Н.В. Технология канифольной проклейки бумаги и картона в нейтральной среде в режиме гетероадагуляции / Н.В. Черная // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2005. – Т. 10. – № 4. – С. 67–71.
- Исаев, Б. П. Определение степени гидролиза проклеивающих составов в зависимости от значений рН среды / Б. П. Исаев, Ю. А. Крылатов // Исследования в области физической химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесная промышленность, 1981. – С. 22–27.
- Энгельгард, Г. Проклейка бумаги / Г. Энгельгард, К. Гранич, К. Риттер. М.: Лесная промышленность, 1975. 223 с.
- 14. Vaughan, C. W. A new approach to wet end drainage retention formation technology / C. W. Vaughan // TAPPI Papermakers Conference Proceedings, Atlanta, 1996 / TAPPI PRESS; ed.: R.V. Hagemeyer [et al.]. – Atlanta, 1996. – P. 439.
- 15. Черная, Н.В. Кинетика быстрой коагуляции гидродиспер-

- сий модифицированной талловой канифоли катионными полиэлектролитами / Н.В. Черная // Вести НАН Беларуси. Серия хим. наук. Мн., 2006. № 3. –С. 117–122.
- 16. Черная, Н.В. Влияние форм гидроксосоединений алюминия на пороги медленной и быстрой коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли / Н.В. Черная // Материалы междунар. научно-практич. конф. «Становление современной науки-2006» (подсекция «Фундаментальные проблемы создания новых материалов и технологий»), 16–30 октября 2006 г. Днепропетровск: Наука и образование, 2006. Т. 2. С. 60–67.
- 17. Черная, Н.В. Влияние гидроксосоединений алюминия на свойства коагулятов, образовавшихся при коагуляции нейтральных гидродисперсий модифицированной канифоли / Н.В. Черная // Материалы междунар. научнопрактич. конф. «Наука и инновации 2006» (подсекция «Фундаментальные проблемы создания новых материалов и технологий»), 1–15 декабря 2006 г. Днепропетровск: Наука и образование, 2006. Т. 9. С. 45–64.
- 18. Черная, Н.В. Пептизация осадков, образовавшихся при электролитной коагуляции нейтральных и высокосмоляных ГМК / Н.В. Черная, В.Л. Колесников // Труды БГТУ. Серия IV: Химия и технология органических веществ. Вып. XIV. Минск, 2006. С. 202–208.
- 19. Черная, Н.В. Влияние гидроксосоединений алюминия на свойства коагулятов, образовавшихся при коагуляции нейтральных гидродисперсий модифицированной канифоли / Н.В. Черная // Материалы междунар. научнопрактич. конф. «Наука и инновации 2006» (подсекция ««Фундаментальные проблемы создания новых материалов и технологий»), 16–30 ноября 2006 г. Днепропетровск: Наука и образование, 2006. Т. 9. С. 45–64.
- 20. Черная, Н.В. Коллоидно-химические взаимодействия компонентов при канифольной проклейке бумаги и картона / Н.В. Черная, В.Л. Колесников // Труды БГТУ. Серия IV: Химия и технология органических веществ. Вып. XIV. Минск, 2006. С. 195–201.
- 21. Черная, Н.В. Свойства пептизированных частиц в зависимости от условий обеспечения пептизации коагулятов / Н.В. Черная // Материалы междунар. научно-практич. конф. «Новости научной мысли 2006» (подсекция «Неорганическая химия»), 1–15 ноября 2006 г. Днепропетровск, 2006. Т. 4. С. 43–54.
- 22. Черная, Н.В. Технология обеспечения пептизации осадков, образовавшихся при электролитной коагуляции гидродисперсий модифицированной канифоли / Н.В. Черная // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2007. – Т. 12, – № 1. – С. 106–112.
- Черная, Н.В. Проклейка бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли / Н.В. Черная // Труды БГТУ. Серия IV: Химия и технология органических веществ. – Вып. XV. – Минск, 2007. – С. 248–252.
- 24. Черная, Н.В. Флокулирующее действие полиамидполиаминэпихлоргидрировой смолы при проклейке бумаги и картона в нейтральной среде / Н.В. Черная // Вести НАН Беларуси. Серия хим. наук. Мн., 2006. № 2. С. 88–91
- 25. Черная, Н.В. Особенности проклейки макулатурной массы в нейтральной среде в присутствии сильноосновного катионного полиэлектролита / Н.В. Черная // Материалы. Технологии. Инструменты. 2006. Т. 11. № 1. С. 93–96.
- 26. Черная, Н.В. Разработка технологии упрочнения клееных видов бумаги и картона, изготовленных из макулатурного сырья / Н.В. Черная, П.А. Чубис // Материалы междунар. научно-практич. конф. «Наука и инновации 2006» (подсекция ««Фундаментальные проблемы создания новых материалов и технологий»), 16–30 ноября 2006 г. Днепропетровск: Наука и образование, 2006. Т. 9. С. 6–12.

- 27. Черная, Н.В. Особенности гидрофобизации бумаги и картона высокосмоляными гидродисперсиями модифицированной канифоли / Н.В. Черная // Материалы. Технологии. Инструменты. 2008. Т. 1. № 1. С. 77–81.
- 28. Бумажная масса: пат. 1576 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 H 11/02, D 21 H 17/62, D 21 H 21/16 // С 09 J 193/04, С 09F 1/04 / А.И. Ламоткин, Н.В. Черная, А.А. Комаров; заявитель БГТУ. № 92007802; заявл. 24.11.1992; опубл. 14.10.1996.
- 29. Бумажная масса: пат. 2099458 Российская Федерация, МПК7 D 21 H 17/62, 21/16, C 09 J 193/04 / А.И. Ламоткин, Н.В. Черная, А.А. Комаров; заявитель БГТУ. № 92007802; заявл. 24.11.1992; опубл. 20.12.1997.
- 30. Бумажная масса: пат. 2816 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 H 11/00, 17/62, 21/16, С 09 J 193/04 / А.И. Ламоткин, Н.В. Черная, А.А. Комаров, В.Л. Колесников; заявитель БГТУ. № 970467; заявл. 22.08.1997; опубл. 31.12.1998.
- 31. Бумажная масса: пат. 2124602 Российская Федерация, МПК7 D 21 H 11/00, 17/62, 21/16, С 09 J 193/04 / А.И. Ламоткин, В.Л. Колесников, Н.В. Черная, А.А. Комаров; заявитель БГТУ. № 97117790/12; заявл. 14.10.97; опубл. 10.01.1999.
- 32. Бумажная масса, проклеенная в нейтральной среде: пат. 4908 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 H 17/62, D 21 H 21/16, C 09 J 193/04 / А.И. Ламоткин, Н.В. Черная, А.А. Комаров, Л.Ф. Шкляр, В.Ф. Неверов, М.С. Метельский, В.Ф. Пунько, А.Е. Кашпай, В.И. Темрук, С.М. Кривопуск; заявитель БГТУ. № 19981022; заявл. 13.11.1998; опубл. 03.09.2002.
- 33. Черная, Н.В. Создание ресурсосберегающей технологии клееных видов бумаги и картона в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц / Н.В. Черная // Материалы IV-ой междунар. научно-практич. конф. «Научное пространство Европы 2008» / ред. Милко Тодоров Петков. София, 15–30 апреля 2008 г. София: «БялГРАД БГ» ООД, 2008. Т. 22. Химия и химическая технология. С. 28–34.
- 34. Черная, Н.В. Разработка способа использования вторичного волокнистого сырья на бумажных и картонных предприятиях / Н.В. Черная, Н.В. Жолнерович, Я.В. Касперович, С.М. Занкович // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы докладов Международной научно-технической конф., Минск, 23–24 ноября 2011 г. / редкол. И.М. Жарский (отв. ред.) [и др.]. Минск: БГТУ, 2011. С. 171–173.
- 35. Черная, Н.В. Повышение бумагообразующих свойств макулатурной массы / Н.В. Черная, Т.В. Соловьева // Материалы научной конференции «Технические науки: теоретические и прикладные аспекты» на І форуме Союзного государства ВУЗов инженерно-технологического профиля; подсекция «Энергоэффективность, энергосбережение и рациональное природопользование» Минск, 24 мая 2012 г. Минск: БНТУ, 2012. С. 20–22.
- 36. Бумажная масса, проклеенная в нейтральной среде: пат. 8538 Респ. Беларусь, МПК7 D 21 H 17/62, 21/16, С 09 J 193/04 / Н.В. Черная, А.И. Ламоткин, Ж.В. Бондаренко, Т.В. Чернышева, В.Л. Флейшер; БГТУ. № а 20040609; заявл. 01.07.2004; опубл. 27.06.2006.
- 37. Способ проклейки и наполнения бумажной массы в нейтральной или слабощелочной среде при производстве клееных видов бумаги или картона: пат.12136 Респ. Беларусь, МПК (2006) D 21 H 23/00, D 21 H 17/00, D 21 H 21/10 / Н.В. Черная, А.И. Ламоткин, В.Л. Колесников, П.А. Чубис, А.В. Костюкевич; заявитель БГТУ. № а20071175; заявл. 27.09.2007; опубл. 30.04.2009.
- 38. Способ подготовки вторичного волокна при изготовле-

- нии целлюлозосодержащего волокнистого материала: пат. 15335 Респ. Беларусь, МПК (2006.01) D 21 C 5/02 / А.А. Драпеза, А.В. Костюкевич, Н.В. Черная, П.А. Чубис, Н.В. Жолнерович; заявитель БГТУ. № а 20100967; заявл. 24.06.2010; опубл. 23.09.2011.
- 39. Способ проклейки и наполнения бумажной массы в присутствии коагулянта и катионного полиэлектролита при производстве высокозольных видов бумаги: пат. 16044 Респ. Беларусь, МПК (2006.01) D 21H 23/02 D 21H 21/10 / А.В. Костюкевич, А.А. Драпеза, Н.В. Черная, В.Л. Колесников; заявитель БГТУ. № а 20100728; заявл. 13.05.2010; опубл. 28.03.2012.
- 40. Черная, Н.В. Ресурсосберегающая технология проклейки бумаги и картона в нейтральной среде / Н.В. Черная, Ж.В. Бондаренко, А.И. Ламоткин // Сб. тр. ІІ-ой заочной междунар. научно-практич. конф. «Система управления экологической безопасностью». Екатеринбург, 25 мая 2007 г. Екатеринбург: УГПИ: УПИ, 2007. С. 282–285.
- 41. Ламоткин, А.И. Разработка и освоение технологии проклейки бумаги и картона в ОАО «Слонимский картоннобумажный завод «Альбертин» / А.И. Ламоткин, Н.В. Черная и [др.] // Труды БГТУ. Серия IV: Химия и технология органических веществ. Вып. XV. Минск, 2007. С. 253–257.
- 42. Черная, Н.В. Промышленные испытания и внедрение на OAO «Киевский картонно-бумажный комбинат» разработанной технологии канифольной проклейки картона в присутствии катионного полиэлектролита в режиме гетероадагуляции / Н.В. Черная, Ж.В. Бондаренко, А.И. Ламоткин // Материалы междунар. научно-практич. конф. «Перспективы разработки научки и техники 2006» (подсекция «Фундаментальные проблемы создания новых материалов и технологий»), 1–15 декабря 2006 г. Днепропетровск: Наука и образование, 2006. Т. 9. С. 28–32.
- 43. Черная, Н.В. Промышленная проверка и внедрение на ОАО «Бумажная фабрика «Герой Труда» разработанной технологии канифольной проклейки бумаги в кислой и нейтральной средах в режиме гетероадагуляции / Н.В. Черная, А.И. Ламоткин, Ж.В. Бондаренко // Материалы междунар. научно-практич. конф. «Перспективы разработки науки и техники 2006» (подсекция «Фундаментальные проблемы создания новых материалов и технологий»), 1–15 декабря 2006 г. Днепропетровск: Наука и образование, 2006. Т. 9. С. 32–37.
- 44. Черная, Н.В. Разработка и внедрение ресурсосберегающей технологии канифольной проклейки бумаги и картона в нейтральной среде в присутствии слабоосновного катионного полиэлектролита / Н.В. Черная // Материалы. Технологии. Инструменты. Междунар. научно-техн. журн. Гомель. ИММС НАН Б, 2006. Т. 11. № 3. С. 76–81.
- 45. Черная, Н.В. Ресурсосберегающая технология проклейки бумаги и картона в нейтральной среде / Н.В. Черная, Ж.В. Бондаренко, А.И. Ламоткин // Материалы междунар. научно-практич. конф. «Система управления экологической безопасностью» / отв. ред. д.т.н., проф. Е.Р. Магарил. г. Екатеринбург, 22–23 мая 2008 г. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008 г. Т. 2. С. 81–86.

Chernava N. V.

Conceptual development of the theory and technology of paper and cardboard sizing by hydrodispersions of modified rosin in the mode of geteroadagulation of pregelatinized particles.

It is proved the necessity of the displacement of the process of rosin sizing of paper and cardboard in traditional mode of gomokoagulation by a more effective mode of particles based on the process of electrolyte coagulation control of hydrodispersions. The consequence of the above is a reduction in size of the coagulates from 4.2-6.1 to 0.4-1.8 μ m, and ensuring of their peptization to obtain finely-dispersed (size 175-220 nm) positively charged peptized particles capable to be uniformly distributed in monolayer and firmly fixed on the surface of the fibers. This improves the hydrophobicity and the strength of paper and cardboard to 10-15 and 12-18%, respectively, while simultaneous reduction of modified rosin hydro-dispersion consumption, and 20-40% reduction in electrolyte consumption by 1.5-4.0 times.

Keywords: sizing of paper and cardboard, technology, hydrodispersions of modified rosin, electrolyte coagulation, peptization, gomokoagulation, geteroadagulation, hydrophobicity, strength.

Поступила в редакцию 08.06.2015.

© Н. В. Черная, 2015.