

УДК 676.2.038.23.024.5:676.266

ПЕРЕРАБОТКА ВЛАГОПРОЧНОЙ МАКУЛАТУРЫ С ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ. 1. РОСПУСК МАКУЛАТУРЫ

© Ю.Д. Алашкевич, Р.З. Пен*, Н.В. Каретникова, Л.В. Чендылова

*Сибирский государственный университет науки и технологий
им. академика М.Ф. Решетнева, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия),
e-mail: robertpen@yandex.ru*

Изучен роспуск отходов бумаги, покрытой полиуретановой дисперсией с поперечной сшивкой полиазиридином. Влагопрочность бумаги – 49–51%. Макулатуру измельчали до размера частиц 5–8 мм в мельнице сухого помола и обрабатывали раствором персульфата и гидроксида натрия при температуре 70 °С и гидромодуле 6. Продолжительность варки варьировали от 1 до 5 ч, расход персульфата натрия – от 2 до 12%, гидроксида натрия – от 0.5 до 3% от массы абсолютно сухой макулатуры. Вторичное волокно получали роспуском пульпы в гидроразбивателе (дезинтеграторе). Зависимости степени роспуска, потерь целлюлозы и pH щелока от переменных факторов варки аппроксимировали уравнениями регрессии второго порядка, которые использовали для графического представления результатов. При наибольших значениях всех переменных факторов варки закончились в кислой среде с pH 3 при практически полном израсходовании персульфата и гидроксида натрия, достигнута степень роспуска более 80%, потери волокна при всех режимах оставались в диапазоне 12.6–14.6%. Необходимые операции роспуска: измельчение сухой макулатуры; варка измельченной макулатуры с водным раствором персульфата и гидроксида натрия; роспуск макулатуры в гидроразбивателе; промывка волокнистой массы водой; гидродинамический массный размол.

Ключевые слова: влагопрочная бумага, влагопрочная макулатура, роспуск макулатуры, сухое измельчение макулатуры, варка макулатуры.

Введение

Объект исследования – бумага специального ассортимента из хлопкового волокна, на обе стороны которой нанесена полиуретановая дисперсия с поперечной сшивкой полиазиридином [1]. Сухие отходы производства этой бумаги – обрезки кромок, срывы полотна в сушильной части бумагоделательной машины и «некондиция» – фактически представляют собой макулатуру с высокой влагопрочностью, трудно поддающуюся роспуску с целью получения вторичного волокна для возврата в основной поток. Особые приемы переработки такой макулатуры не вписываются в существующие хорошо отлаженные и освоённые промышленностью схемы переработки обычной макулатуры. По данным на 1990 г., Центральный банк России ежегодно уничтожал около 5.5 тыс. т ветхих и устаревших банкнот [2]. Из-за высокой стоимости исходного волокнистого сырья его рецикл оказывается экономически оправданным.

Алашкевич Юрий Давыдович – доктор технических наук, профессор, академик Российской академии образования, заведующий кафедрой «Машины и аппараты промышленных технологий», e-mail: mарт@sibgtu.ru

Пен Роберт Зусьевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий», e-mail: robertpen@yandex.ru

Каретникова Наталья Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий», e-mail: karetnikova.tata@yandex.ru

Чендылова Лариса Валерьевна – кандидат технических наук, доцент, заместитель декана, доцент кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий», e-mail: lorik-krsk@mail.ru

С середины 1990-х г.г. на некоторых предприятиях начали реализовывать новые технологические решения и аппаратурное оформление процессов для переработки практически любых видов макулатурного сырья. В 1996 г. в АО «Красногородская экспериментальная бумажная фабрика» совместно с АО «ВНИИБ» была разработана технология роспуска влагопрочной макулатуры – вышедших из употребления измельченных банкнот, с организацией выпуска широкого ассортимента бумаги на ее основе [3].

* Автор, с которым следует вести переписку.

В схему подготовки макулатуры к роспуску часто включают термодисперсионную обработку [4–9], в частности, щелочным раствором пероксида водорода. Одним из возможных путей интенсификации этого процесса в случае переработки влагопрочной макулатуры является предварительное сухое измельчение, при котором используют принцип свободного удара по взвешенному в воздухе материалу [6]. Этот принцип осуществляется в устройствах типа молотковых дробилок. В них разрушение материала происходит в основном по слабым местам. Макулатуру (чаще всего упаковочный материал типа «Тетрапак») измельчают до фрагментов размером от 1 до 5 см, после чего подают на дополнительный роспуск и дальнейшую обработку в водной среде, в соответствии с требованиями технологии. Степень измельчения должна соответствовать условию, чтобы после смешения с водой или с раствором реагентов суспензию можно было перекачивать насосом к аппаратам для дальнейшего роспуска. В этом случае при подаче измельченной макулатуры в гидроразбиватель или реактор энергия затрачивается только на смешение с водой. Установлено [4, 10], что на сухое измельчение удельный расход энергии меньше, чем на аналогичный роспуск в водной среде.

Серьезные осложнения при переработке макулатуры, содержащей полимерные добавки, возникают из-за образования липких загрязнений в результате термохимического воздействия на материал.

Под термином «липкие загрязнения» обычно подразумевают липкие или клейкие вещества, содержащиеся в волокнистой суспензии, которые могут образовывать отложения на деталях оборудования, соприкасающихся с волокнистой массой: стенках бассейнов, одежде бумагоделательных машин, поверхностях прессовых валов [11, 12]. На этот аспект проблемы приходится обращать внимание при разработке новых процессов переработки влагопрочной макулатуры.

Предварительными опытами установлено, что для роспуска обсуждаемого вида макулатуры может быть применена химическая обработка измельченного материала раствором, содержащим персульфат и гидроксид натрия, при повышенной температуре (далее в тексте – «варка»). В статье приведены результаты исследования эффективности этого способа переработки макулатуры.

Экспериментальная часть

Исследуемый материал представлял собой листы бумаги промышленной выработки из хлопковой целлюлозы. Характеристика бумаги: граммаж 93.5 г/м²; плотность 0.813 г/см³; влагопрочность (по ГОСТ Р ИСО 3781-2016) в продольном направлении 51.0%, в поперечном – 49.2% (прочность мокрых образцов определяли после смачивания в воде в течение двух часов, влагопрочность характеризовали отношением разрывных усилий при испытании мокрого и сухого образцов бумаги соответственно).

Бумажные листы разрезали гильотинной стопорезкой на «лепестки» размером 30×30 мм и измельчили в дисковой мельнице сухого помола (ударного типа) до размера частиц 5–8 мм.

Измельченную воздушно-сухую бумагу с влажностью около 4% в количестве 50 г смешивали в стеклянных стаканах с водным раствором, содержащим персульфат и гидроксид натрия, и помещали в водяной термостат для проведения варки. По окончании варки отбирали пробу щелока, в которой определяли концентрацию остаточного персульфата натрия йодометрическим методом [13] и величину pH – индикаторной бумагой. Содержимое каждого стакана переносили в дезинтегратор системы ЦНИИБ, разбавляли водой до гидромодуля 30 и проводили роспуск пульпы в течение 10 минут. Обработанную в дезинтеграторе пульпу промыли теплой водой в лабораторной ссече на сите с отверстиями диаметром 3 мм, волокнистую массу забирали с мелкоячеистой нижней сетки. Остаток на верхнем сите считали «непроваром».

В ходе эксперимента варьировали условия варки (расход реагентов отнесен к массе абсолютно сухой бумаги): X_1 – продолжительность изотермической варки в диапазоне от 1 до 3 ч; X_2 – расход (количество, заданное на варку) персульфата натрия в диапазоне от 2 до 6% от массы бумаги; X_3 – расход гидроксида натрия в диапазоне от 0.5 до 1.5% от массы бумаги.

Жидкостный модуль 6, температура варки 70 °С и продолжительность роспуска сваренной пульпы в дезинтеграторе 10 мин оставались постоянными во всех опытах.

Переменные факторы варьировали в соответствии с трехуровневым планом второго порядка на кубе (с центральной точкой) [14, 15].

Результаты опытов характеризовали следующими выходными параметрами: Y_1 – степень роспуска (отношение массы сухого волокна к сумме количеств волокна и непровара), проценты; Y_2 – потери общие (волокна и непровара), проценты от исходного количества бумаги; Y_3 – pH щелока, отобранного после варки.

Условия и результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия и результаты эксперимента

Номера опытов	X_1 , ч	X_2 , %	X_3 , %	Y_1 , %	Y_2 , %	Y_3 , рН
1	1	2	0.5	14.6	5.8	5
2	3	2	0.5	12.5	5.4	5
3	1	6	0.5	10.4	3.6	3
4	3	6	0.5	12.0	4.8	2.5
5	1	2	1.5	21.0	7.6	9
6	3	2	1.5	24.5	8.6	8.5
7	1	6	1.5	33.9	10.4	4
8	3	6	1.5	36.2	13.4	3
9	1	4	1	21.3	6.2	4
10	3	4	1	19.8	6.0	4
11	2	2	1	20.3	7.0	7
12	2	6	1	33.3	10.0	3
13	2	4	0.5	20.4	8.0	3
14	2	4	1.5	32.2	12.4	5
15	2	4	1	32.9	9.6	4
16	2	4	1	32.7	13.2	5

Статистическую обработку выполнили средствами пакета прикладных программ Statgraphics Centurion, процедура DOE (Design of Experiments) [16]. Дисперсионный анализ подтвердил адекватность полученных таким путем уравнений результатам эксперимента с доверительной вероятностью не менее 95%. Уравнения использованы для графического представления результатов.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлена зависимость степени роспуска бумаги Y_1 от переменных факторов на диаграммах X_2 – X_3 в динамике – при трех значениях продолжительности варки X_1 .

Как и следовало ожидать, степень роспуска бумаги увеличивается с ростом каждого из факторов варки, однако достигнутое значение этого показателя в пределах изученного факторного пространства лишь немного превышает 40%. Очевидно, что для роспуска этой влагопрочной бумаги требуются более жесткие условия варки.

Влияние переменных условий варки на величину потерь целлюлозы представлено на рисунке 2.

Величина потерь целлюлозы положительно коррелирована со степенью роспуска бумаги, это отчетливо видно при сравнении рисунков 1 и 2. Наличие корреляционной связи естественно: оба показателя возрастают с увеличением жесткости условий варки.

Исходный варочный раствор почти во всех опытах имел рН в диапазоне 11–12. Исключение составили опыты с номерами 3 и 4 (табл. 1) с максимальным содержанием персульфата натрия и минимальным содержанием гидроксида натрия: в этих опытах варка начиналась со слабокислым раствором (с величиной рН около 5).

Рисунок 3 иллюстрирует изменение рН щелока в зависимости от переменных факторов варки.

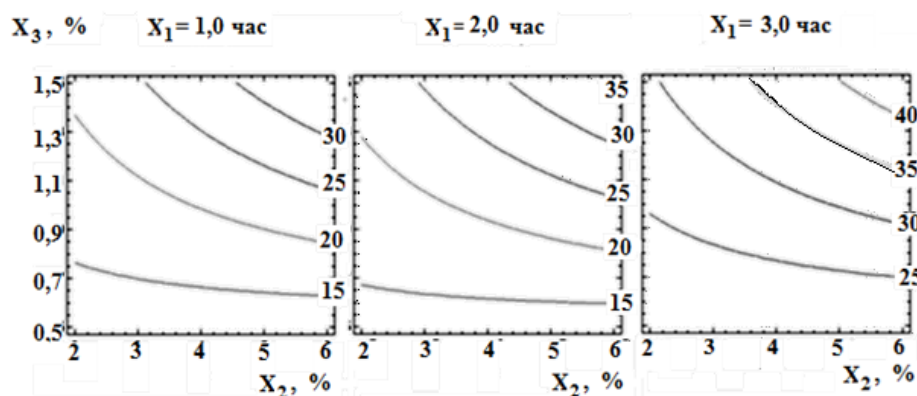


Рис. 1. Динамика изменения Y_1 (степень роспуска, %) по ходу варки

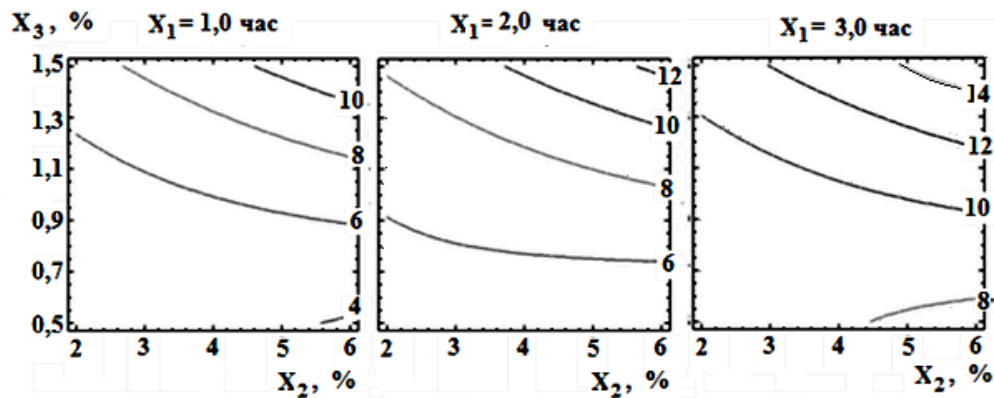


Рис. 2. Динамика изменения Y_2 (потери целлюлозы, %) по ходу варки

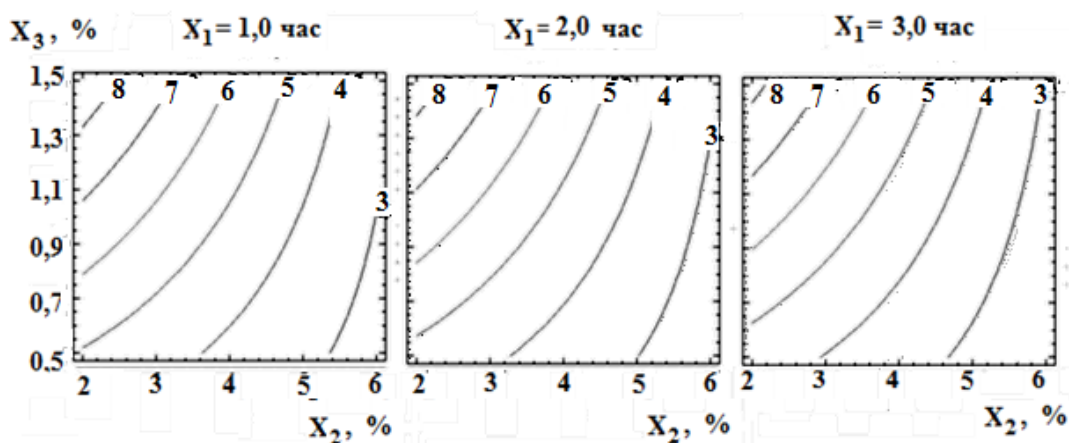


Рис. 3. Динамика изменения Y_3 (рН щелока) по ходу варки

Все варки завершились в диапазоне кислотности реакционной среды от почти нейтральной (рН 8–9 при минимальной начальной концентрации персульфата натрия и максимальной – гидроксида натрия) до кислой (рН 2.5–3 при максимальной начальной концентрации персульфата натрия и минимальной – гидроксида натрия).

Изменение продолжительности варки слабо повлияло на величину и характер изменения рН.

Остаточное количество персульфата натрия в щелоке составило в среднем около 2.5% с диапазоном колебаний 0.0–5.0% от его количества в исходном варочном растворе, то есть к концу варки весь реагент был практически полностью израсходован во всех опытах.

Так как в предыдущем эксперименте не удалось достаточно полно распустить бумагу, выполнили серию дополнительных опытов с целью найти условия достижения приемлемой степени роспуска. В шредере (дисковой мельнице сухого измельчения) установили сито с меньшим диаметром отверстий, уменьшив тем самым размер частиц измельченной бумаги до 3–6 мм. Ход эксперимента остался прежним. Дополнительно выполнили пять варок разной продолжительности и с разными расходами реагентов. Расход реагентов варьировали в соответствии с градиентом линейного приближения в направлении увеличения степени роспуска Y_1 [14, 15]. Условия и результаты дополнительных опытов приведены в таблице 2, графическое представление результатов – на рисунке 4.

Увеличение степени измельчения бумаги улучшило результаты варок, это видно из сравнения результатов опытов 8 и 18: при одинаковых режимах варок степень роспуска увеличилась с 36.2% (крупные частицы бумаги) до 43.7% (частицы меньшего размера); потери волокна практически одинаковы (соответственно 13.4 и 12.6%).

Таблица 2. Условия и результаты дополнительных опытов

Номера опытов	X_1 , ч	X_2 , %	X_3 , %	Y_1 , %	Y_2 , %	Y_3 , pH
17	5	6	1.5	46.8	14.2	3
18	3	6	1.5	43.7	12.6	3
19	3	8	2.0	61.6	14.6	3
20	3	10	2.5	67.9	14.6	3
21	3	12	3.0	82.4	14.6	3

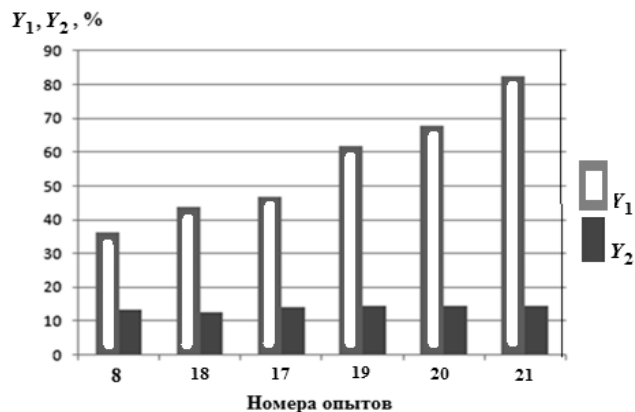


Рис. 4. Результаты дополнительного эксперимента (опыт № 8 – из таблицы 1)

Увеличение продолжительности варок с 3 до 5 ч (сравниваемые режимы – номера опытов 17 и 18) лишь ненамного повысило степень роспуска – с 43.7 до 46.8%.

Пропорциональное увеличение заданных на варку количеств персульфата и гидроксида натрия оказало наиболее существенное влияние на степень роспуска – увеличение вплоть до 82.4%. При этом потери (суммарно волокна и непровара) увеличились ненамного – с 12.6% в опыте 18 до 14.6% в опытах 19, 20 и 21.

Все варки закончились в кислой среде с pH 3 при практически полном израсходовании персульфата и гидроксида натрия.

Явления «липкости» вторичного волокна ни в одном из опытов отмечено не было.

Заключение

Макулатура с высокой влагопрочностью (бумага, покрытая полиуретановой дисперсией с поперечной сшивкой полиазиридином) может быть удовлетворительно распущена после химической обработки при повышенной температуре (до 70 °С) раствором, содержащим персульфат и гидроксид натрия. Технологическая схема при этом способе переработки макулатуры должна включать следующие операции:

- измельчение сухой макулатуры до размера частиц 3–6 мм в мельнице (шредере) с ударным механизмом воздействия;
- варку измельченной макулатуры с водным раствором персульфата и гидроксида натрия при температуре 70 °С, с перемешиванием или без перемешивания реакционной массы; жидкостный модуль, расход реагентов и продолжительность обработки следует подбирать экспериментально, в зависимости от степени влагопрочности перерабатываемой макулатуры и аппаратного оформления процесса;
- роспуск сваренной макулатуры в гидроразбивателе;
- промывку волокнистой массы водой в сееже или с использованием любого из устройств, применяемых в целлюлозно-бумажном производстве для этой цели;
- массный размол в устройствах с гидродинамическим (безножевым) воздействием на волокно.

Список литературы

1. Дубин Н. Бумага, которая защищает. Часть 1. Волокнистый материал для защиты бумаги от подделки. Бумага длительного использования // КомпьюАрт. 2014. №3. URL: <https://compuart.ru/article/24511>.
2. Грингаут Е., Зеленфройнд М. Чем деньги пахнут // Деньги. 1997. №18. С. 9–13.
3. Тимошук Т.С., Васильева Е.И. Опыт переработки влагопрочной макулатуры на Красногородской экспериментальной бумажной фабрике // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1998. №1–2. С. 24–25.

4. Ванчаков М.В., Кулешов А.В., Дубовой Е.В., Казаков Я.В., Дубовый В.К. Технология и оборудование переработки макулатуры. СПб., 2017. 322 с.
5. Ванчаков М.В., Смолин А.С., Канарский А.В. Интенсификация роспуска макулатуры в воде // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20. №16. С. 27–29.
6. Бывшев А.В., Савицкий Е.Е. Механическое диспергирование волокнистых материалов. Красноярск, 1991. 216 с.
7. Дулькин Д.А., Южанинова Л.А., Миронова В.Г., Блинушкова О.И. Интенсификация процессов разволокнения макулатуры и последующего размола волокнистой массы // Изв. вузов. Лесной журнал. 2005. №1–2. С. 172–176.
8. Технология целлюлозно-бумажного производства. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 3. Производство полуфабрикатов. СПб., 2004. Т. 1. 316 с.
9. Дулькин Д.А., Ковернинский И.Н., Комаров В.И., Спиридонов В.А. Мировые тенденции в развитии техники и технологии переработки макулатуры. Архангельск, 2002. 108 с.
10. Черная И.И., Брянцева З.У. Влияние размола на изменение структуры макулатурных волокон // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1993. №8–9. С. 28–29.
11. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск, 2007. 1118 с.
12. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Технология древесной и макулатурной массы. Красноярск, 2008. 346 с.
13. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М., 1970. Т. 2. 412 с.
14. Пен Р.З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. Красноярск, 1982. 192 с.
15. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М., 1976. 284 с.
16. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion. Красноярск, 2014. 293 с.

Поступила в редакцию 21 апреля 2019 г.

После переработки 29 апреля 2019 г.

Принята к публикации 9 июня 2019 г.

Для цитирования: Алашкевич Ю.Д., Пен Р.З., Каретникова Н.В., Чендылова Л.В. Переработка влагопрочной макулатуры с полимерным покрытием. 1. Роспуск макулатуры // Химия растительного сырья. 2019. №4. С. 399–405. DOI: 10.14258/jcprm.2019045486.

Alashkevich Yu.D., Pen R.Z., Karetnikova N.V., Chendyllova L.V. THE CONVERSION OF THE MOISTURE-STABILITY WASTE-PAPERS WITH POLYMERIC COVERING. 1. BREAKING-UP OF THE WASTE-PAPER*

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, pr. Mira, 82, Krasnoyarsk, 660049 (Russia), e-mail: robertpen@yandex.ru

Breaking-up of waste-paper with polyurethan and polyaziridin was studied. Paper moisture-stability is 49–51%. The waste paper reduced to the degree size of the particles 5–8 mm in the dry grind mill and chemical processing under higher temperature (to 70 °C) by sodium persulfate and hydroxide solution; duty of water 6. Cooking duration varied from 1 to 5 hours, solution strength of persulfate sodium – from 2 to 12%, hydroxide sodium – from 0.5 to 3% from the mass of bone-dry waste-paper. The secondary fiber received by breaking-up of the pulp in the hydropulper. The dependency degree of breaking-up, losses of the cellulose and liquor pH from the cooking variable factors approximated by the regression equations of the second order, which used for graphic presentation results. At the most importance of the all variable factors the cooks ended in the acid medium with pH 3 under practically full persulfate and hydroxide sodium consumption; at that the degree of the breaking-up more than 80% was reached, losses of the cellulose under the all conditions remained within the range of 12.6–14.6%. The necessary operations of the breaking-up: crush the dry waste-paper; the cooking of the waste-paper with sodium persulfate and hydrate; breaking-up of the waste-paper in the hydropulper; washing the stringy mass by water; the hydrodynamic milling.

Keyword: waste-paper, moist-stabile waste-paper, breaking-up of waste-paper, dry crush of waste-paper, cooking of waste-paper.

* Corresponding author.

References

1. Dubin N. *Komp'yuArt*, 2014, no. 3. URL: <https://compuart.ru/article/24511> (in Russ.).
2. Gringaut Ye., Zelenfroynd M. *Den'gi*, 1997, no. 18, pp. 9–13. (in Russ.).
3. Timoshchuk T.S., Vasil'yeva Ye.I. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 1998, no. 1–2, pp. 24–25. (in Russ.).
4. Vanchakov M.V., Kuleshov A.V., Dubovoy Ye.V., Kazakov Ya.V., Dubovyy V.K. *Tekhnologiya i oborudovaniye pererabotki makulatury*. [Technology and equipment for waste paper recycling]. St. Petersburg, 2017, 322 p. (in Russ.).
5. Vanchakov M.V., Smolin A.S., Kanarskiy A.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 16, pp. 27–29. (in Russ.).
6. Byvshev A.V., Savitskiy Ye.Ye. *Mekhanicheskoye dispergirovaniye voloknistykh materialov*. [Mechanical dispersion of fibrous materials]. Krasnoyarsk, 1991, 216 p. (in Russ.).
7. Dul'kin D.A., Yuzhaninova L.A., Mironova V.G., Blinushkova O.I. *Izv. vuzov. Lesnoy zhurnal*, 2005, no. 1–2, pp. 172–176. (in Russ.).
8. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. Syr'ye i proizvodstvo polufabrikatov. Ch. 3. Proizvodstvo polufabrikatov*. [Pulp and paper technology. Raw materials and semi-finished products. Part 3. Production of semi-finished products]. St. Petersburg, 2004, vol. 1. 316 p. (in Russ.).
9. Dul'kin D.A., Koverninskiy I.N., Komarov V.I., Spiridonov V.A. *Mirovyie tendentsii v razvitiy tekhniki i tekhnologii pererabotki makulatury*. [World trends in the development of machinery and technology for the recycling of waste paper]. Arkhangelsk, 2002, 108 p. (in Russ.).
10. Chernaya I.I., Bryantseva Z.U. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 1993, no. 8–9, pp. 28–29. (in Russ.).
11. Dul'kin D.A., Spiridonov V.A., Komarov V.I. *Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy ispol'zovaniya vtorichnogo volokna iz makulatury v mirovoy i otechestvennoy industrii bumagi*. [Current status and prospects of using recycled fiber from waste paper in the global and domestic paper industries]. Arkhangelsk, 2007, 1118 p.
12. Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Tekhnologiya drevesnoy i makulturnoy massy*. [Technology of wood and waste paper]. Krasnoyarsk, 2008, 346 p. (in Russ.).
13. Kreshkov A.P. *Osnovy analiticheskoy khimii*. [Fundamentals of analytical chemistry]. Moscow, 1970, vol. 2, 412 p. (in Russ.).
14. Pen R.Z. *Statisticheskiye metody modelirovaniya i optimizatsii protsessov tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva*. [Statistical methods of modeling and optimization of pulp and paper production processes]. Krasnoyarsk, 1982, 192 p. (in Russ.).
15. Adler Yu.P., Markova Ye.V., Granovskiy Yu.V. *Planirovaniye eksperimenta pri poiske optimal'nykh usloviy*. [Planning an experiment in the search for optimal conditions]. Moscow, 1976, 284 p. (in Russ.).
16. Pen R.Z. *Planirovaniye eksperimenta v Statgraphics Centurion*. [Planning an experiment at Statgraphics Centurion]. Krasnoyarsk, 2014, 293 p. (in Russ.).

Received April 21, 2019

Revised April 29, 2019

Accepted Juny 9, 2019

For citing: Alashkevich Yu.D., Pen R.Z., Karetnikova N.V., Chendylova L.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 399–405. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019045486.

