

УДК 676.038:676.017.44

РЕЦИКЛИНГ ВЛАГОПРОЧНОЙ БУМАГИ САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ. ЧАСТЬ 1. КИНЕТИКА ДЕЗИНТЕГРАЦИИ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ПРИ РОСПУСКЕ

© А.А. Пенкин

*Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 (Республика Беларусь),
e-mail: penkinanton@yandex.ru*

Исследована кинетика дезинтеграции влагопрочной макулатуры в виде бумаги санитарно-гигиенического назначения в различных температурно-щелочных условиях процесса роспуска в присутствии персульфата натрия в исходном и химически активированном виде. Установлено, что процесс роспуска влагопрочной макулатуры может быть описан кинетической моделью первого порядка. Численные значения константы скорости дезинтеграции k_d были найдены как угловой коэффициент прямой, построенной в координатных осях t , $\ln(F'/100)$, путем линейной аппроксимации экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Температурно-щелочная обработка бумажной массы ($T=60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10.5$) при роспуске влагопрочной макулатуры по сравнению с мягкими условиями роспуска ($T=40\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8.5$) способствует увеличению константы скорости дезинтеграции k_d с $5.6 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$ до $9.7 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$, применение персульфата с расходом 2% в условиях температурно-щелочной обработки – до $14.0 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$, применение химически активированного персульфата в этих же условиях – до $23.4 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$. Повышение температуры и pH бумажной массы при роспуске влагопрочной макулатуры в присутствии персульфата способствуют значительному и нелинейному увеличению константы скорости дезинтеграции k_d . Применение персульфата в условиях температурно-щелочной обработки массы привело к экономии времени и энергопотребления при роспуске на 31 и 29%, применение химически активированного персульфата – на 59 и 57% соответственно.

Ключевые слова: бумага санитарно-гигиенического назначения, влагопрочная макулатура, роспуск, кинетика дезинтеграции, персульфаты, активация.

Введение

Различные виды бумаги санитарно-гигиенического назначения относятся к быстрорастущему сегменту бумажного производства, имеющему благоприятные долгосрочные перспективы развития [1–3].

Бумага санитарно-гигиенического назначения в зависимости от функционального назначения изделий, произведенных из нее, может изготавливаться как в обычном, так и во влагопрочном виде. В последнем случае применяются влагопрочные, в основном [4–6], полиамидамин-эпихлоргидриновые смолы (РАЕ смолы), которые придают бумаге необходимые эксплуатационные свойства за счет значительного повышения прочности во влажном состоянии [4, 6–9], но вследствие этого затрудняют процесс переработки ее технологических отходов [4, 6, 8, 9].

Технологические отходы влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения образуются в процессе ее производства, а также в процессе переработки бумаги в готовые изделия (бумажные полотенца, салфетки и пр.) и по своей сути являются влагопрочной макулатурой, требующей специальных условий для переработки. Учитывая неуклонный рост объемов производства влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения, вопросы эффективного рециклинга образующихся технологических отходов являются актуальными и приобретают все большую практическую значимость.

Первичной стадией механохимической переработки отходов влагопрочной бумаги санитарно-

Пенкин Антон Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, заместитель декана, доцент кафедры химической переработки древесины,
e-mail: penkinanton@yandex.ru

гигиенического назначения является ее роспуск на волокна в водной среде в гидроразбивателе в присутствии специальных химикатов, выполняющих роль активаторов процесса роспуска. Они вызыва-

ют окислительную деструкцию и/или гидролитическое расщепление влагопрочной смолы, присутствующей в бумаге после стадии ее сушки в поликонденсированном виде [5, 9–11], и обеспечивают тем самым снижение влагопрочности материала [4, 12]. К экологичным бесхлорным активаторам роспуска влагопрочной макулатуры, находящим широкое распространение, относятся пероксосульфаты щелочных металлов [13–16], в меньшей степени – пероксид водорода. Пероксосульфаты – неорганические пероксосоединения, представляющие собой соли пероксосерных кислот, таких как монопероксосерная кислота (пероксомоносульфаты [13, 14]) пероксодисерная кислота (пероксодисульфаты или персульфаты [13, 14]).

В процессе роспуска вторичное сырье преобразуется в форму волокнистой суспензии с той или иной степенью дезинтеграции исходного материала. При этом кинетика самого процесса дезинтеграции имеет важное прикладное значение, так как от нее зависит, насколько быстро исходное вторичное сырье преобразуется в волокнистую суспензию при роспуске. Таким образом, кинетика процесса дезинтеграции определяет продолжительность технологической операции роспуска влагопрочной макулатуры, а следовательно, производительность технологического оборудования, энергетические затраты при роспуске и последующей дефлокуляции полученной волокнистой массы, а также свойства вторичных волокон и бумажных материалов на их основе.

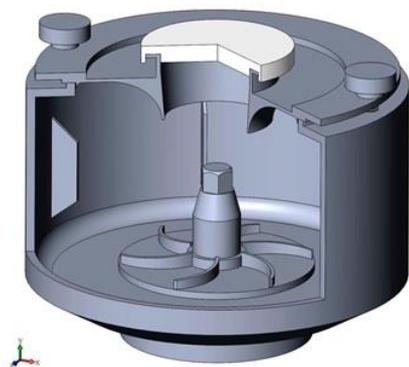
Изучению кинетики процесса роспуска невлагопрочных видов макулатуры посвящен ряд научных исследований [17–21]. Анализ рассмотренных литературных сведений показывает, что кинетика процесса роспуска волокнистых материалов, на наш взгляд, является достаточно исследованной областью, но применительно лишь к невлагопрочным волокнистым материалам. В то же время роспуск влагопрочной макулатуры, и в частности, технологических отходов влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения, имеет свои характерные особенности, обусловленные особыми температурно-щелочными условиями, наличием активаторов роспуска, длительностью процесса. В связи с этим исследование кинетики дезинтеграции влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения в процессе ее роспуска представляет несомненный научный интерес и является целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований использованы образцы бумаги санитарно-гигиенического назначения, содержащие РАЕ смолу и имеющие влагопрочность 20–22% и 26–28%. Композиционный состав бумаги по волокну представлен 100% белой сульфатной хвойной целлюлозы.

Для исключения влияния на результат роспуска размерных характеристик распускаемого материала производили предварительное измельчение стопы бумаги с помощью гильотинного ножа на прямоугольные фрагменты размером 2.5×2.5 см (приблизительно 1×1 дюйм). Роспуск влагопрочного сырья осуществлялся в лабораторном гидроразбивателе при концентрации содержимого в ванне 4.0%. Используемый в ходе исследований гидроразбиватель был оборудован счетчиком электроэнергии, а также частотным преобразователем для регулирования частоты вращения ротора.

Полученная трехмерная модель лабораторного гидроразбивателя и его техническая характеристика, приведенные на рисунке 1, дают наглядное представление об аппаратных условиях процесса роспуска вторичного влагопрочного сырья.



Объем ванны, дм ³	3,0
Частота вращения ротора, мин ⁻¹	1350
Диаметр ротора в нижней части, мм	110
Высота ротора, мм	60
Количество лопастей ротора, шт	6

Рис. 1. 3D-модель и техническая характеристика лабораторного гидроразбивателя

В качестве технологических приемов для интенсификации роспуска влагопрочной макулатуры нами использованы: температурно-щелочная обработка массы; температурно-щелочная обработка массы, совмещенная с добавкой персульфата натрия в исходном виде и персульфата натрия с активатором перекисного типа (далее активированный персульфат или комбинированный активатор роспуска).

Процесс дезинтеграции вторичных волокнистых материалов при их роспуске, как отмечалось ранее, может быть описан кинетическим уравнением первого порядка [17]:

$$-\frac{dF}{dt} = kF, \quad (1)$$

где F – содержание хлопьев (flake content), %; t – время роспуска, с; k – константа скорости, с⁻¹.

Содержание в бумажной массе хлопьев F фактически представляет собой массовую долю не разделившихся на волокна остаточных фрагментов исходного материала, присутствующих в волокнистой суспензии. Обозначим содержание нераспустившихся фрагментов как F' , %.

Значения F' по аналогии с F могут быть получены любым подходящим методом, обеспечивающим необходимую точность определения. Для отделения от волокон бумажной массы нераспустившихся хлопьев с целью последующего расчета значений F используют различные варианты механических сортировок, работающих в проточном режиме, например, фракционатор Соммервиля с шириной щелей 0.075 мм [19], 0.15 мм [14, 15, 20], 0.3 мм [22], фракционатор Брехта-Холла с перфорированным ситом, имеющим отверстия Ø0.7 мм [23], промывные устройства, например, с сеткой 10 меш [18] или метод анализа цифровых изображений полученной бумажной массы [24]. Содержание нераспустившихся фрагментов F' определено нами методом механического проточного сортирования через перфорированное сито с отверстиями Ø0.7 мм в течение 10 мин.

С учетом большей длительности роспуска влагопрочных волокнистых материалов по сравнению с обычным, невлагопрочным сырьем константу скорости целесообразно выражать не в с⁻¹, а в кратных ей единицах – мин⁻¹.

Принимая во внимание вышесказанное, а также полагая, что процесс роспуска влагопрочной макулатуры может быть описан кинетическим уравнением первого порядка, уравнение (1) примет следующий вид:

$$-\frac{dF'}{dt} = k_d F', \quad (2)$$

где k_d – константа скорости дезинтеграции, мин⁻¹.

Разделим в уравнении (2) переменные:

$$\frac{dF'}{F'} = -k_d dt. \quad (3)$$

Интегрируем обе части уравнения (3) в пределах от F'_0 до F' и от 0 до t :

$$\int_{F'_0}^{F'} \frac{dF'}{F'} = -k_d \int_0^t dt. \quad (4)$$

Получаем следующее уравнение:

$$\ln \frac{F'}{F'_0} = -k_d t. \quad (5)$$

Поскольку в начальный момент роспуска влагопрочной макулатуры ($t=0$) она представляет собой нераспущенный на волокна материал, то есть $F'_0=100\%$, уравнение (5) примет следующий вид:

$$k_d = -\ln\left(\frac{F'}{100}\right) \cdot \frac{1}{t} \quad (6)$$

Численные значения константы скорости дезинтеграции k_d были найдены в электронных таблицах Microsoft Excel как угловой коэффициент (тангенс угла наклона) прямой, построенной в координатных осях t , $\ln(F'/100)$, путем линейной аппроксимации экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. При построении аппроксимирующей прямой было задано условие о ее пересечении с осью ординат в нулевой точке, так как при $t=0$, $F'=F'_0=100\%$, следовательно, $\ln(100/100)=\ln 1=0$.

Обсуждение результатов

На рисунке 2 представлены результаты определения и зависимость константы скорости дезинтеграции k_d от трех режимов переработки влагопрочной макулатуры, а именно в мягких температурно-щелочных условиях ($T=40^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8.5$), в этих же условиях с добавкой персульфата и в условиях температурно-щелочной обработки массы ($T=60^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10.5$).

Из рисунка 2 следует, что коэффициенты достоверности аппроксимации R^2 для полученных прямых, характеризующих изменение содержания нераспустившихся фрагментов макулатуры во времени, имеют значения не ниже 0.98. Это свидетельствует о том, что процесс роспуска влагопрочной макулатуры, как и в известном случае с невлагопрочной макулатурой, может быть достаточно хорошо описан кинетической моделью первого порядка. Данный вывод найдет свое подтверждение и во всех ниже рассмотренных результатах.

Существенное повышение константы скорости дезинтеграции k_d в результате температурно-щелочной обработки массы можно объяснить снижением влагопрочности материала вследствие щелочного гидролиза амидных связей отвержденной ПАЕ смолы [25].

Из представленных на рисунке 2 данных также следует, что в мягких температурно-щелочных условиях эффективность персульфата как активатора роспуска влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения крайне низка – значения k_d практически совпадают с данными для процесса роспуска без их использования ($5.6 \cdot 10^{-3}$ и $5.7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ соответственно). Необходимо отметить, что персульфаты являются термодинамически сильными окислителями прямого действия, о чем свидетельствуют высокие значения их стандартного окислительного потенциала. Так, для персульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ он равен 2.1 В, для пероксомоносульфат-иона SO_5^- – 1.8 В, для озона O_3 – 2.1 В, для пероксида водорода H_2O_2 – 1.8 В, для диоксида хлора ClO_2 – 1.5 В [26]. Однако реакции персульфатов со многими органическими веществами кинетически заторможены [27], что, судя по полученным данным, в полной мере характерно и для прямой окислительной деструкции отвержденной ПАЕ смолы.

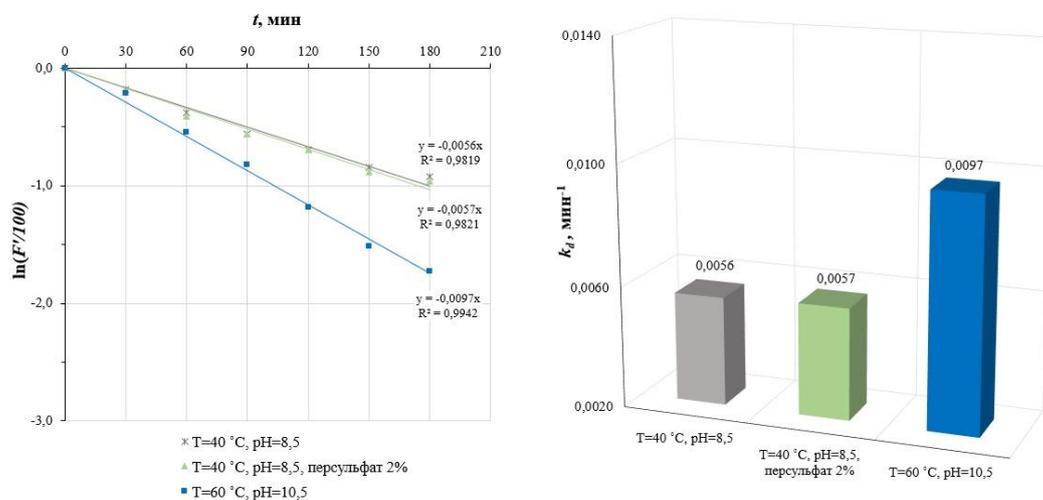
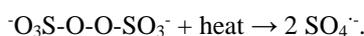


Рис. 2. Определение константы скорости дезинтеграции k_d и влияние на нее условий переработки влагопрочной макулатуры

Эффективное использование персульфата в качестве добавки для интенсификации роспуска влагопрочной макулатуры может быть реализовано в условиях его физической, химической или физико-химической активации, направленных на образование из персульфат-ионов $S_2O_8^{2-}$ частиц с более высоким окислительным потенциалом, таких как сульфат-ион радикал $SO_4^{\cdot-}$ (окислительный потенциал – от 2.4 до 2.5–3.1 В [27]), гидроксил-радикал OH^{\cdot} (окислительный потенциал – от 2.6 до 2.8 В [27]). Перечисленные методы активации персульфата применяются в современных АОР технологиях (Advanced Oxidation Processes – улучшенные процессы окисления) для ремедиации химически загрязненных почв и деконтаминации сточных вод, которые ввиду своей перспективности привлекают все больше внимания исследователей [26–29]. Роспуск влагопрочной макулатуры с использованием персульфатов также может быть рассмотрен как механохимический процесс, сопровождающийся своеобразной «химической отмывкой» в результате окислительной деструкции отвержденной ПАЕ смолы и частичной деконтаминацией вторичных волокон от продуктов ее распада.

В качестве промышленно применимого метода физической активации персульфатов при роспуске влагопрочной макулатуры может быть рассмотрено повышение температуры содержимого ванны гидроразбивателя. На рисунке 3 представлены результаты определения и зависимость константы скорости дезинтеграции k_d от температуры бумажной массы в присутствии персульфата (расход 2%, рН бумажной массы 10.5).

Как следует из рисунка 3, повышение температуры бумажной массы при роспуске влагопрочной макулатуры с использованием персульфата в щелочной среде сопровождается увеличением константы скорости дезинтеграции k_d вторичного материала, при этом более интенсивным в области 50–60 °С. В то же время для роспуска невлагопрочной макулатуры (без использования персульфатов), судя по литературным данным [19], характерно линейное увеличение коэффициента скорости роспуска C_{DR} . Наблюдаемое ускорение процесса роспуска влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения с повышением температуры бумажной массы свыше 50 °С, вероятно, связано с термической активацией персульфата в результате свободнорадикального гомолитического расщепления -О-О-связи в персульфат-ионах $S_2O_8^{2-}$ [26, 28–30]:



Это предположение соответствует литературным данным [26], согласно которым для разрыва О-О-связи связи требуется подвод внешней энергии, сопровождающийся нагревом смеси свыше 50 °С.

В щелочной среде в зависимости от значений рН сульфат-ион радикалы $SO_4^{\cdot-}$ более или менее активно взаимодействуют с гидроксил-ионами OH^- с образованием гидроксил-радикалов OH^{\cdot} , также обладающих высоким окислительным потенциалом [26, 31]:

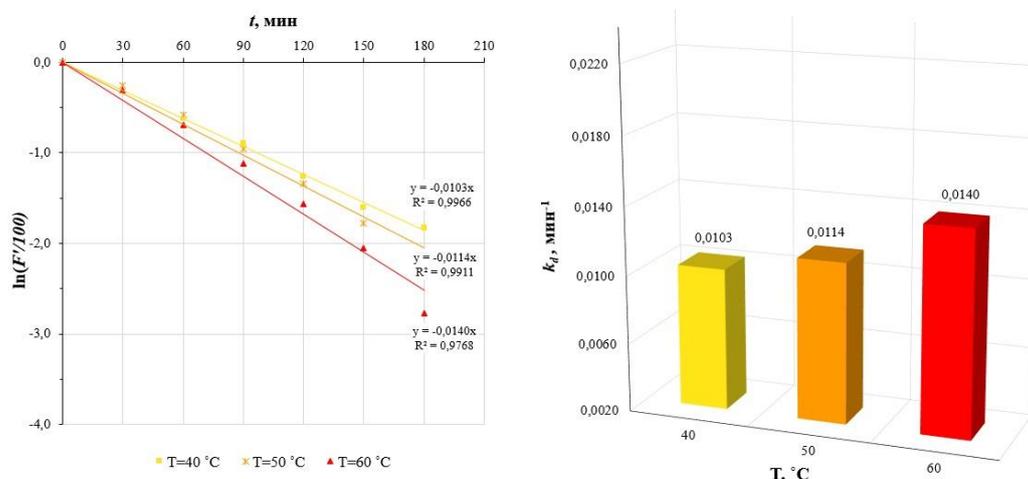
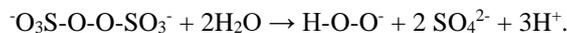


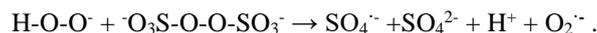
Рис. 3. Определение константы скорости дезинтеграции k_d и влияние на нее температуры бумажной массы при использовании персульфата

На рисунке 4 представлены результаты определения и зависимость константы скорости дезинтеграции k_d от pH бумажной массы в присутствии персульфата (расход 2%, температуры бумажной массы 60 °С).

Как следует из рисунка 4, повышение pH бумажной массы при роспуске влагопрочной макулатуры с использованием персульфата сопровождается последовательным увеличением константы скорости дезинтеграции k_d , но более интенсивным в области 9.5–10.5. Это можно объяснить щелочной активацией персульфата в водной среде вследствие ускорения процесса его гидролиза [26, 29, 31]:



Выделяющиеся в процессе щелочного гидролиза персульфата гидропероксид-ионы HO_2^\cdot взаимодействуют с персульфат-ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ с образованием сульфат-ион радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и супероксида $\text{O}_2^{\cdot-}$ [26, 29, 31]:



Кроме этого, как отмечалось выше, в щелочной среде сульфат-ион радикалы $\text{SO}_4^{\cdot-}$ взаимодействуют с гидроксил-ионами OH^- с образованием гидроксил-радикалов OH^\cdot , обладающих так же как и сульфат-ион радикалы $\text{SO}_4^{\cdot-}$ высоким окислительным потенциалом.

Повышение расхода персульфата до 2% в условиях температурно-щелочной обработки массы ($T=60$ °С, $\text{pH}=10.5$), как видно из рисунка 5, способствует росту константы скорости дезинтеграции k_d до $14.0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ для бумаги влагопрочностью 20–22%, и до $11.9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ для бумаги влагопрочностью 26–28%.

Каждый из рассмотренных выше факторов, способствующих повышению эффективности роспуска влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения в присутствии персульфата, имеет свои характерные ограничения. Например, повышение температуры содержимого ванны гидроразбивателя при роспуске связано со значительными затратами тепловой энергии и необходимостью аппаратурной организации нагрева, если на технологической линии отсутствует такая возможность. Избыточное повышение pH связано с расходами на дополнительные количества щелочного агента (обычно едкого натра), вопросами коррозии оборудования и защелачиванием технологического потока.

Дальнейшее увеличение расхода персульфата экономически затратно и в зависимости от степени замкнутости цикла водооборота и доли влагопрочной макулатуры в композиционном составе выпускаемой бумаги может вызывать заметное накопление сульфат-ионов в оборотной воде, рост электропроводности бумажной массы (снижение эффективности других применяемых вспомогательных химикатов), дополнительное давление на локальную систему очистки сбросов и повышенную минерализацию сточных вод. В связи с этим несомненный интерес представляют способы химической активации персульфата, позволяющие во многом ограничить вышеотмеченные негативные аспекты.

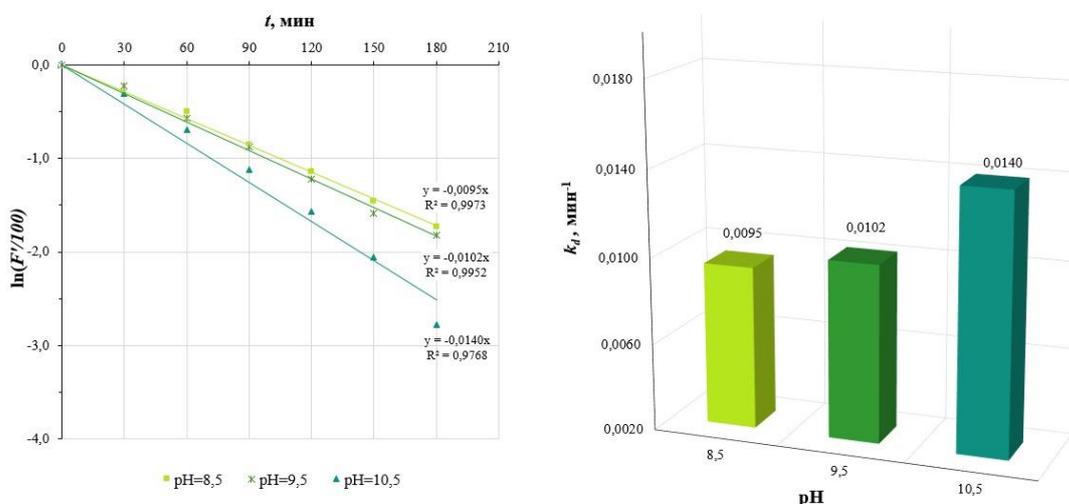


Рис. 4. Определение константы скорости дезинтеграции k_d и влияние на нее pH бумажной массы при использовании персульфата

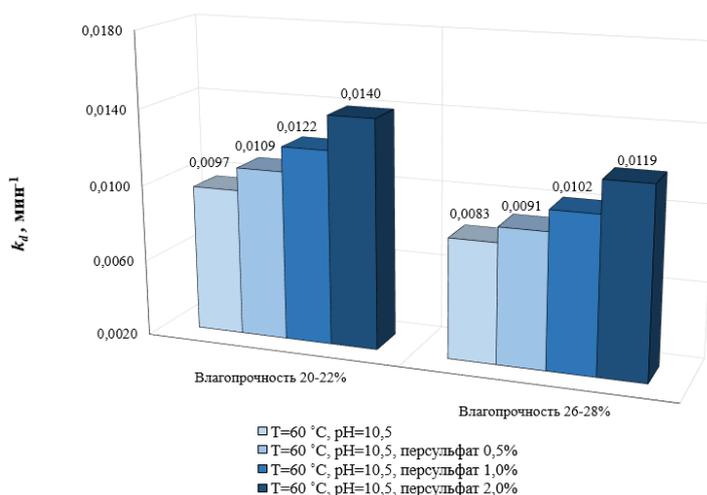
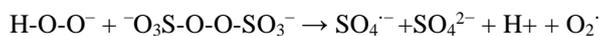


Рис. 5. Влияние расхода персульфата на константу скорости дезинтеграции k_d для бумаги различной влагостойкости

На рисунке 6 представлены результаты определения константы скорости дезинтеграции k_d и влияние на нее персульфата в исходном и химически активированном виде.

Как следует из рисунка 6, применение температурно-щелочной обработки при роспуске влагостойкой бумаги санитарно-гигиенического назначения способствует увеличению константы скорости дезинтеграции k_d вторичного материала с $5.6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ до $9.7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ (в 1.7 раза по сравнению с роспуском в мягких условиях), применение персульфата в условиях температурно-щелочной обработки – до $14.0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ (в 2.5 раза), применение активированного персульфата в этих же условиях – до $23.4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ (в 4.2 раза).

Химическую активацию персульфата в данном случае можно объяснить образованием в щелочной среде гидропероксид-ионов HO_2^- , которые взаимодействуя с персульфат-ионами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, как в случае рассмотренной выше щелочной активации персульфата, вызывают дополнительное образование сульфат-ион радикалов $\text{SO}_4^{\cdot -}$:



Гидропероксид-ионы HO_2^- помимо активации персульфата являются частицами, способными самостоятельно вызывать деградацию отвержденной PAE смолы. Окислительное действие гидропероксид-ионов HO_2^- , например, положено в основу окислительной деструкции остаточного лигнина при пероксидной отбелке целлюлозы [32] или роспуска влагостойкой макулатуры с использованием перекиси водорода. Таким образом, химически активированный персульфат в нашем случае являлся по сути комбинированным активатором роспуска влагостойкой бумаги санитарно-гигиенического назначения.

Для сравнительной оценки практической эффективности тех или иных условий роспуска влагостойкой бумаги санитарно-гигиенического назначения на основании найденных значений констант скорости дезинтеграции k_d по уравнению (6) рассчитано время, необходимое для получения бумажной массы с 25%-ным остаточным содержанием нераспустившихся фрагментов ($F'=25\%$), а по встроенному счетчику электроэнергии получены значения о ее расходе для соответствующего времени роспуска. По полученным данным рассчитана экономия времени и энергии при роспуске влагостойкой бумаги санитарно-гигиенического назначения. При этом эффективность температурно-щелочной обработки ($T=60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10.5$) определена относительно мягких условий роспуска ($T=40 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8.5$), а эффективность использования персульфата, как в исходном, так и химически активированном виде, определена относительно значений для температурно-щелочной обработки массы при роспуске (табл.).

Как следует из представленных в таблице данных, применение персульфата в условиях температурно-щелочной обработки массы привело к экономии времени и энергопотребления при роспуске влагостойкой макулатуры приблизительно на 30%, применение химически активированного персульфата способствует получению более значимого эффекта – экономия времени и энергии составили 59 и 57% соответственно.

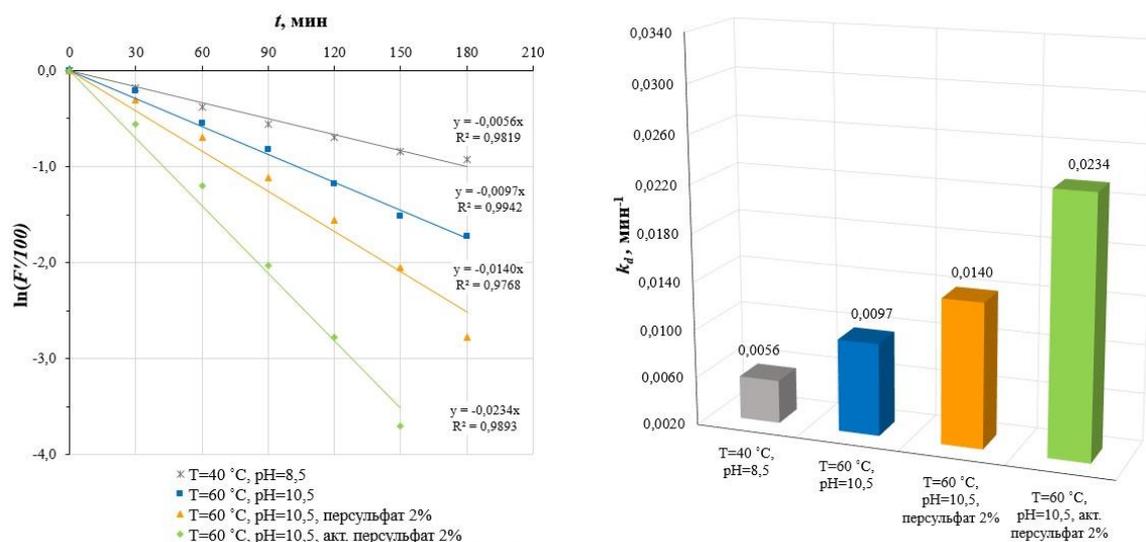


Рис. 6. Определение константы скорости дезинтеграции k_d и влияние на нее персульфата в исходном и активированном виде

Показатели эффективности роспуска влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения

Условия роспуска	Время роспуска, мин	Экономия времени Δt , %	Экономия энергии ΔE , %
$T=40\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8,5$	248	—	—
$T=60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10,5$	143	42	45
$T=60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10,5$	143	—	—
$T=60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10,5$, персульфат 2%	99	31	29
$T=60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10,5$, акт. персульфат 2%	59	59	57

Заключение

Процесс роспуска влагопрочной макулатуры в виде бумаги санитарно-гигиенического назначения в различных температурно-щелочных условиях с использованием персульфата натрия в исходном и химически активированном виде может быть описан кинетической моделью первого порядка.

Температурно-щелочная обработка бумажной массы ($T=60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10,5$) при роспуске влагопрочной макулатуры по сравнению с мягкими условиями роспуска ($T=40\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8,5$) способствует увеличению константы скорости дезинтеграции k_d с $5,6 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$ до $9,7 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$, применение персульфата с расходом 2% в условиях температурно-щелочной обработки – до $14,0 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$, применение химически активированного персульфата в этих же условиях – до $23,4 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}$. Повышение температуры и pH бумажной массы при роспуске влагопрочной макулатуры в присутствии персульфата способствует значительному и нелинейному увеличению константы скорости дезинтеграции k_d .

Применение персульфата в условиях температурно-щелочной обработки массы привело к экономии времени и энергопотребления при роспуске приблизительно на 30%, применение химически активированного персульфата – на 59 и 57% соответственно.

Список литературы

- Morais P.F., Carta M.M.S.A., Amaral E.M., Curto M.R.J. Cellulose fiber enzymatic modification to improve the softness, strength, and absorption properties of tissue papers // BioResources. 2021. Vol. 16. N1. Pp. 846–861. DOI: 10.15376/biores.16.1.846-861.
- Wang Y., Zambrano F., Venditti R., Dasmohapatra S., Assis T.D., Reisinger L., Pawlak J., Gonzalez R. Effect of pulp properties, drying technology, and sustainability on bath tissue performance and shelf price // BioResources. 2019. Vol. 14. N4. Pp. 9410–9428. DOI: 10.15376/biores.14.4.9410-9428.
- Morais P.F., Carta M.M.S.A., Amaral E.M., Curto M.R.J. Experimental 3D fibre data for tissue papers applications // Data in Brief. 2020. Vol. 30. 105479. DOI: 10.1016/j.dib.2020.105479.

4. Siqueira E., Naoui W., Marlin N., Schott S., Mauret E. Effect of chemical additives on the degradation of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) films and PAE based papers made from bleached kraft pulps // *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 2013. Vol. 28. N4. Pp. 529–540. DOI: 10.3183/npprj-2013-28-04-p529-540.
5. Obokata T., Isogai A. The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. Vol. 302. Pp. 525–531. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.025.
6. Siqueira E., Salon M.-C.B., Belgacem M.N., Mauret E. Carboxymethylcellulose (CMC) as a model compound of cellulose fibers and polyamideamine epichlorohydrin (PAE) – CMC interactions as a model of PAE – fibers interactions of PAE-based wet strength papers // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132. N26. 42144. DOI: 10.1002/app.42144.
7. Su J., Mosse K.J.W., Sharman S., Batchelor W., Garnier G. Paper strength development and recyclability with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) // *BioResources*. 2012. Vol. 7. N1. Pp. 913–924. DOI: 10.15376/BIORES.7.1.0913-0924.
8. Lindström T., Wågberg L., Larsson T. On the nature of joint strength in paper – a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing // 13th Fundamental Research Symposium, Cambridge, sept. 11–16, 2005, Pulp and Paper Fundamental Research Society. Bury, 2005. Vol. 1. Pp. 457–562.
9. Yang D., Sotra A., Pelton R.H. Switching of PAE wet strength // *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 2019. Vol. 34. N1. Pp. 88–95. DOI: 10.1515/npprj-2018-0074.
10. Espy H.H. The mechanism of wet-strength development in paper: a review // *TAPPI Journal*. 1995. Vol. 78. N4. Pp. 90–99.
11. Wågberg L., Björklund M. On the mechanism behind wet strength development in papers containing wet strength resins // *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 1993. Vol. 8. N1. Pp. 53–58. DOI: 10.3183/npprj-1993-08-01-p053-058.
12. Пузырёв С.С., Логинова Т.В., Ковалева О.П. Особенности переработки трудноразволокняемой макулатуры // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. 2006. №10. С. 40–44.
13. Espy H.H., Geist W.G. Persulfates as repulping reagents for neutral/alkaline wet-strength broke // *TAPPI Journal*. 1993. Vol. 76. N2. Pp. 139–141.
14. Fischer A.S. Repulping wet-strength paper // *TAPPI Journal*. 1997. Vol. 80. N11. Pp. 141–147.
15. Gigac J., Fiserova M., Osvaldik Z. Recycling of wet-strength paper // *Wood research*. 2005. Vol. 50. N3. Pp. 73–84.
16. 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.
17. Bennington C.P.J., Smith J.D., Sui O.S. The effect of mechanical action on waste paper defibering and ink removal in repulping operations // *Journal of Pulp and Paper Science*. 1998. Vol. 24. N11. Pp. 341–348.
18. Brouillette F., Daneault C., Dorris G.M. Effect of initial repulping pH on the deflaking rate of recovered papers // *Pulp and Paper Canada*. 2003. Vol. 104. N7. Pp. 35–41.
19. Cho B.-U., Ryu J.-Y., Song B.-K. Factors influencing deflaking kinetics in repulping to produce molded pulp // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2009. Vol. 15. Pp. 119–123. DOI: 10.1016/j.jiec.2008.08.003.
20. Vilaseca F., Puig J., Angels Pelach M., El Mansouri N.-E., Alcalá M., Roux J.-C., Mutje P. Study and modeling of the disintegration kinetics of coated paper // *BioResources*. 2011. Vol. 6. N2. Pp. 1659–1669. DOI: 10.15376/BIORES.6.2.1659-1669.
21. Saville F., Martinez M., Olson J. Energy and paper recycling: modelling the time and energy requirements for low consistency batch repulping // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2016. Vol. 94. Pp. 446–453. DOI: 10.1002/CJCE.22421.
22. Chen Z., Song Z., Qian X., Shen J. Repulping high wet-strength waste banknote paper by a dual-pH pretreatment process // *BioResources*. 2012. Vol. 7. N3. Pp. 3701–3710.
23. Runte S., Putz H.-J., Bussini D., Limongi L., Elegir G. Recyclability criteria for paper based packaging products // *Cellulose Chemistry and Technology*. 2015. Vol. 49. N7–8. Pp. 667–676.
24. Upola H., Laitinen O., Körkkö M., Ämmälä A. Applying image analysis to measure flake content and flake size distribution in pulping of packaging board // *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 2015. Vol. 30. N3. Pp. 535–540. DOI: 10.3183/NPPRJ-2015-30-03-p535-540.
25. Hagiopol C., Johnston J.W. Chemistry of modern papermaking. Georgia-Pacific Chemicals LLC, 2012. 415 p.
26. Wang J., Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 334. Pp. 1502–1517. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.059.
27. Lee C., Kim H.-H., Park N.-B. Chemistry of persulfates for the oxidation of organic contaminants in water // *Membrane Water Treatment*. 2018. Vol. 9. N6. Pp. 405–419. DOI: 10.12989/mwt.2018.9.6.405.
28. Guerra-Rodríguez S., Rodríguez E., Singh D.N., Rodríguez-Chueca J. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review // *Water*. 2018. Vol. 10. N12. 1828. DOI: 10.3390/w10121828.
29. Xia X., Zhu F., Li J., Yang H., Wei L., Li Q., Jiang J., Zhang G., Zhao Q. A review study on sulfate-radical-based advanced oxidation processes for domestic/industrial wastewater treatment: degradation, efficiency, and mechanism // *Frontiers in Chemistry*. 2020. Vol. 8. 592056. DOI: 10.3389/fchem.2020.592056.

30. Liang C., Su H.-W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2009. Vol. 48(11). Pp. 5558–5562. DOI: 10.1021/ie9002848.
31. Furman S.O., Teel L.A., Watts J.R. Mechanism of base activation of persulfate // *Environmental Science and Technology*. 2010. Vol. 44. N16. Pp. 6423–61428. DOI: 10.1021/es1013714.
32. Вайпай Р. Biermann's handbook of pulp and paper: raw material and pulp making. Third edition Elsevier, 2018. 647 p.

Поступила в редакцию 22 июля 2021 г.

После переработки 8 сентября 2021 г.

Принята к публикации 9 ноября 2021 г.

Для цитирования: Пенкин А.А. Рециклинг влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения. Часть 1. Кинетика дезинтеграции вторичного сырья при роспуске // *Химия растительного сырья*. 2022. №1. С. 355–365. DOI: 10.14258/jcprm.2022019893.

Penkin A.A. RECYCLING OF WET-STRENGTH TISSUE PAPER. PART 1. KINETICS OF PAPER DISINTEGRATION AT REPULPING PROCESS

*Belarusian State Technological University, ul. Sverdlova, 13a, Minsk, 220006 (Belarus),
e-mail: penkinanton@yandex.ru*

The present investigation focuses on disintegration kinetics of wet-strength tissue paper in various thermo-alkaline and chemical conditions of batch low-consistency repulping process. As chlorine-free repulping aids, we applied sodium persulfate in its original state and in combination with peroxy activator (chemically activated form of sodium persulfate). Based on a first-order kinetic model, we estimated the influence of repulping conditions on the intensity of wet-strength paper defiberization process by the disintegration rate constant k_d . The values of k_d were found by linear least-squares curve fitting of the experimental data in the $t, \ln(F/100)$ coordinate system, where F is non-disintegrated or non-defibrated portion of paper, t – repulping time. The results have shown that the thermo-alkaline repulping of wet-strength tissue paper ($T=60$ °C, $pH=10.5$) compared with mild conditions of repulping ($T=40$ °C, $pH=8.5$) leads to an increase of the rate constant of disintegration k_d from $5.6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ to $9.7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Addition of 2% persulfate at thermo-alkaline repulping increases the rate constant of disintegration k_d up to $14.0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Application of chemically activated persulfate under the same conditions allows to further increase the k_d up to $23.4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Raising the temperature and pH of the pulp during persulfate repulping increases the disintegration rate constant k_d nonlinearly. Finally, addition of persulfate along with thermo-alkaline pulp treatment lead to decline repulping time and energy by 31% and 29%. It should be noted, that more significant savings of time and energy (57% and 59% respectively) we found at the application of persulfate in a chemically activated form.

Keywords: wet-strength tissue paper, repulping, disintegration kinetics, repulping aids, persulfates, chemical activation.

References

1. Morais P.F., Carta M.M.S.A., Amaral E.M., Curto M.R.J. *BioResources*, 2021, vol. 16, no. 1, pp. 846–861. DOI: 10.15376/biores.16.1.846-861.
2. Wang Y., Zambrano F., Venditti R., Dasmohapatra S., Assis T.D., Reisinger L., Pawlak J., Gonzalez R. *BioResources*, 2019, vol. 14, no. 4, pp. 9410–9428. DOI: 10.15376/biores.14.4.9410-9428.
3. Morais P.F., Carta M.M.S.A., Amaral E.M., Curto M.R.J. *Data in Brief*, 2020, vol. 30, 105479. DOI: 10.1016/j.dib.2020.105479.
4. Siqueira E., Naoui W., Marlin N., Schott S., Mauret E. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2013, vol. 28, no. 4, pp. 529–540. DOI: 10.3183/npprj-2013-28-04-p529-540.
5. Obokata T., Isogai A. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, vol. 302, pp. 525–531. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.025.
6. Siqueira E., Salon M.-C.B., Belgacem M.N., Mauret E. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, no. 26, 42144. DOI: 10.1002/app.42144.
7. Su J., Mosse K.J.W., Sharman S., Batchelor W., Garnier G. *BioResources*, 2012, vol. 7, no. 1, pp. 913–924. DOI: 10.15376/BIORES.7.1.0913-0924.
8. Lindström T., Wågberg L., Larsson T. *13th Fundamental Research Symposium, Cambridge, sept. 11–16, 2005, Pulp and Paper Fundamental Research Society, Bury*, 2005, vol. 1, pp. 457–562.
9. Yang D., Sotra A., Pelton R.H. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2019, vol. 34, no. 1, pp. 88–95. DOI: 10.1515/npprj-2018-0074.
10. Espy H.H. *TAPPI Journal*, 1995, vol. 78, no. 4, pp. 90–99.
11. Wågberg L., Björklund M. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1993, vol. 8, no. 1, pp. 53–58. DOI: 10.3183/npprj-1993-08-01-p053-058.
12. Puzyrov S.S., Loginova T.V., Kovaleva O.P. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 2006, no. 10, pp. 40–44. (in Russ.).
13. Espy H.H., Geist W.G. *TAPPI Journal*, 1993, vol. 76, no. 2, pp. 139–141.
14. Fischer A.S. *TAPPI Journal*, 1997, vol. 80, no. 11, pp. 141–147.
15. Gigac J., Fiserova M., Osvaldik Z. *Wood research*, 2005, vol. 50, no. 3, pp. 73–84.
16. Alashkevich Yu.D., Pen R.Z., Karetnikova N.V., Chendylova L.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 399–405. DOI: 10.14258/jcprm.2019045486. (in Russ.).
17. Bennington C.P.J., Smith J.D., Sui O.S. *Journal of Pulp and Paper Science*, 1998, vol. 24, no. 11, pp. 341–348.
18. Brouillette F., Daneault C., Dorris G.M. *Pulp and Paper Canada*, 2003, vol. 104, no. 7, pp. 35–41.
19. Cho B.-U., Ryu J.-Y., Song B.-K. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, vol. 15, pp. 119–123. DOI: 10.1016/j.jiec.2008.08.003.
20. Vilaseca F., Puig J., Angels Pelach M., El Mansouri N.-E., Alcalá M., Roux J.-C., Mutje P. *BioResources*, 2011, vol. 6, no. 2, pp. 1659–1669. DOI: 10.15376/BIORES.6.2.1659-1669.
21. Saville F., Martinez M., Olson J. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2016, vol. 94, pp. 446–453. DOI: 10.1002/CJCE.22421.
22. Chen Z., Song Z., Qian X., Shen J. *BioResources*, 2012, vol. 7, no. 3, pp. 3701–3710.
23. Runte S., Putz H.-J., Bussini D., Limongi L., Elegir G. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2015, vol. 49, no. 7–8, pp. 667–676.
24. Upola H., Laitinen O., Kärkkö M., Ämmälä A. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2015, vol. 30, no. 3, pp. 535–540. DOI: 10.3183/NPPRJ-2015-30-03-p535-540.
25. Hagiopol C., Johnston J.W. *Chemistry of modern papermaking*. Georgia-Pacific Chemicals LLC, 2012, 415 p.
26. Wang J., Wang S. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 334, pp. 1502–1517. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.059.
27. Lee C., Kim H.-H., Park N.-B. *Membrane Water Treatment*, 2018, vol. 9, no. 6, pp. 405–419. DOI: 10.12989/mwt.2018.9.6.405.
28. Guerra-Rodriguez S., Rodriguez E., Singh D.N., Rodriguez-Chueca J. *Water*, 2018, vol. 10, no. 12, 1828. DOI: 10.3390/w10121828.
29. Xia X., Zhu F., Li J., Yang H., Wei L., Li Q., Jiang J., Zhang G., Zhao Q. *Frontiers in Chemistry*, 2020, vol. 8, 592056. DOI: 10.3389/fchem.2020.592056.
30. Liang C., Su H.-W. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 48(11), pp. 5558–5562. DOI: 10.1021/ie9002848.
31. Furman S.O., Teel L.A., Watts J.R. *Environmental Science and Technology*, 2010, vol. 44, no. 16, pp. 6423–61428. DOI: 10.1021/es1013714.
32. Bajpai P. *Biermann's handbook of pulp and paper: raw material and pulp making*. Third edition Elsevier, 2018, 647 p.

Received July 22, 2021

Revised September 8, 2021

Accepted November 9, 2021

For citing: Penkin A.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 355–365. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2022019893.

