

ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА РОСПУСКА ВТОРИЧНОГО ВЛАГОПРОЧНОГО СЫРЬЯ

А.А. Пенкин

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Применение активированного персульфата способствует существенному повышению скорости процесса роспуска влагопрочной макулатуры, в результате чего достигается значительная экономия электроэнергии, повышение производительности оборудования и обеспечивается возможность переработки дополнительных количеств влагопрочной макулатуры с целью замены ею более дорогостоящих волокнистых полуфабрикатов

CHEMICAL ACTIVATION OF WET-STRENGTH PAPER REPULPING

A.A. Penkin

Belarusian state technological university, Minsk, Belarus

Efficient repulping of wet-strength recovered paper require a use of oxidative repulping aids. Thermal and alkali-activated peroxosulfates (peroxydisulfates, peroxymonosulfate) are well-known eco-friendly repulping reagents for wet-strength paper. It was found that a further increase in the efficiency of peroxosulfates can be achieved by dual thermo-alkaline and chemical activation methods

Вторичные волокнистые полуфабрикаты в виде макулатуры различных марок продолжают становиться все более распространённым и востребованным волокнистым сырьем для производства бумаги и картона. В долгосрочной перспективе (до 2030 года) согласно Европейского обзора рынка вторичного волокна ожидается ежегодный прирост объемов потребления макулатуры в странах Западной Европы на 0,5 %, а в странах Восточной Европы – на 4,2 % в год [1]. В краткосрочной перспективе (до 2026 года) также прогнозируется увеличение мирового рынка макулатуры с 45,5 до 56,2 млрд. USD, что будет соответствовать среднегодовому темпу роста в 4,3 % в год [2].

Основные причины повсеместного роста объемов переработки макулатуры связаны с возможностью получения существенных экономических выгод и значимого экологического эффекта от замены первичных волокнистых полуфабрикатов на вторичное волокно. При этом расширенное использование макулатуры позволяет не только сократить себестоимость картонно-бумажной продукции и одновременно уменьшить ее углеродный след, но и способствует переходу целлюлозно-бумажной отрасли к эконо-

мической модели замкнутого цикла, являющейся одной из важнейших составляющих в достижении целей устойчивого развития [3, 4].

Высокая востребованность макулатурного сырья отмечается не только на мировом, но и на региональном уровне. В Российской Федерации в течение ряда последних лет на фоне политики импортозамещения вводились дополнительные мощности по производству гофрокартона/тарного картона, являющегося важнейшим потребителем вторичного волокна. В результате этого, уже в 2019 году получить достаточный объем макулатуры для загрузки мощностей стало затруднительно [3]. Дефицит макулатурного сырья в еще большей степени обострился в 2020 году в результате ограничительных мер по причине COVID-19, вызвавших как уменьшение объемов образования макулатуры, так и ее сбора, а также усложнение логистических цепочек доставки потребителю [3, 5]. По состоянию на начало 2021 года суммарная установленная мощность технологических линий по переработке макулатуры в Российской Федерации достигла 5,8 млн т/г, объем сбора макулатуры – не превышает 4,5 млн т/г, следовательно, дефицит предложения макулатуры составляет порядка 1,3–1,4 млн т/г [6]. В сложившихся условиях одновременно высокого спроса на макулатурное сырье со стороны производителей картонно-бумажной продукции и недостаточного предложения заготовителями макулатуры произошло более чем трёхкратное повышение её стоимости.

Резкий рост стоимости массово используемых марок макулатуры в настоящее время в полной мере характерен и для сырьевого рынка Республики Беларусь, однако все же внутренняя цена на макулатуру в республике ниже, чем на экспортных рынках. С целью предотвращения массового вывоза макулатуры (являющейся для многих предприятий отрасли единственным или основным видом используемого волокнистого сырья) за пределы страны в мае 2021 года были введены временные ограничительные меры в виде лицензирования экспорта макулатуры.

Неуклонно растущий спрос и высокие цены на массово используемые марки макулатурного сырья в условиях непрерывного совершенствования экологического законодательства и необходимости более полного перехода целлюлозно-бумажных производств к принципам циркулярной экономики актуализируют вопросы эффективной переработки влагопрочной макулатуры.

Еще одним важным аспектом, который подтверждает актуальность рециклинга влагопрочной макулатуры, является расширение её сырьевой базы. Очевидно, что в долгосрочной перспективе наиболее интенсивный

рост мировых объемов производства будет приходиться на санитарно-гигиенические и тароупаковочные виды бумаги и картона [1, 7], данные тенденции характерны как для глобального, так и для регионального уровня. При этом многие санитарно-гигиенические, а также отдельные тароупаковочные виды бумаги и картона выпускаются с использованием влагопрочных, в основном полиамидамин-эпихлоргидриновых (РАЕ) смол, обеспечивающих им необходимые эксплуатационные свойства за счет повышения прочности во влажном состоянии [8–10]. В Республике Беларусь собственная сырьевая база влагопрочной макулатуры представлена в основном технологическими отходами производства и переработки бумаги и изделий санитарно-гигиенического назначения, бумаги документной, бумаги для изготовления обоев на флизелиновой основе. В течение последних лет к ним добавилась бумага упаковочная с барьерными свойствами (выпуск организован в 2015 году), бумага-основа декоративных облицовочных материалов (2020 год).

Увеличивающиеся объемы технологических отходов, образующихся в процессе производства и переработки влагопрочных видов бумаги и картона, для многих предприятий до сих пор являются не решенной научно-технической проблемой и требуют эффективных способов их рециклинга.

Первичной и важнейшей стадией переработки макулатуры является её роспуск в гидроразбивателе, в процессе которого вторичное сырье преобразуется в форму водной волокнистой суспензии с той или иной степенью дезинтеграции исходного материала. Скорость и полнота разволокнения макулатуры в гидроразбивателе, а, следовательно, и свойства вторичных волокон, энергетические затраты, производительность технологического оборудования и количество отходов при прочих равных условиях зависят от остаточной прочности листового материала во влажном состоянии. Последняя определяется наличием в составе перерабатываемого сырья влагопрочных смол, их количеством и степенью отверждения (возрастом бумаги).

Обычно при переработке влагопрочной макулатуры применение только физических или механических методов интенсификации процесса роспуска, таких как предварительное измельчение материала, повышение температуры массы и сдвиговых усилий ротора, использование смачивателей для ускорения диффузии жидкости внутрь капиллярно-пористой структуры бумаги оказывается недостаточным. Дополнительная химическая интенсификация в виде щелочной обработки массы также приводит лишь к ограниченному эффекту, поскольку процесс щелочного гидролиза

влагопрочной РАЕ смолы, находящейся в бумаге после её сушки в гетеро- и гомополиконденсированном виде [11–13], протекает медленно.

Более результативный вариант химической интенсификации процесса роспуска влагопрочной макулатуры реализуется при совмещении щелочной/кислотной или двухстадийной – сначала, кислотной, а затем щелочной, обработки массы с химикатами, вызывающими окислительную деструкцию влагопрочной смолы. В качестве последних могут использоваться различные окислители неорганического (наиболее часто) или органического происхождения. Длительное время активаторами роспуска влагопрочной макулатуры являлись гипохлориты натрия или кальция [14–16]. Однако их применение сопровождается образованием в процессе роспуска макулатуры и последующим накоплением в сточных водах бумажного производства таких токсичных хлорсодержащих соединений, как хлороформ, тетрахлордибензодиоксин, адсорбируемые органические галогениды [15–17]. Кроме этого гипохлориты мало эффективны в отношении роспуска влагопрочного волокнистого сырья из небелёной целлюлозы [17]. Ввиду возрастающих экологических требований гипохлориты были вытеснены другими более экологичными бесхлорными окислителями, такими как пероксосульфаты щелочных металлов [16–17], в меньшей степени пероксид водорода и др.

Пероксосульфаты – неорганические пероксосоединения, являющиеся солями пероксосерных кислот, такими как неустойчивая монопероксосерная (кислота Каро) HOSO_2OOH и более стабильная пероксодисерная (надсерная) $\text{HOSO}_2\text{OOSO}_2\text{OH}$. Пероксосульфаты в виде пероксодисульфата (персульфата) натрия и пероксомonosульфата калия являются достаточно сильными окислителями, способными вызывать окислительную деструкцию отверждённых влагопрочных смол, и используются в производственной практике для роспуска влагопрочной макулатуры.

Эффективное применение пероксосульфатов неразрывно связано с необходимостью их щелочной и тепловой активации. Известно, что пероксосульфаты практически «не работают» при невысоких значениях температуры и нейтральном или слабощелочном рН бумажной массы в ванне гидроразбивателя. Заметная интенсификация процесса роспуска влагопрочной макулатуры с применением пероксосульфатов начинает происходить при температуре не ниже 55...60 °С и рН не менее 10. Однако этот приём имеет существенные ограничения, обусловленные организационными и энергетическими затратами на нагрев содержимого ванны гидро-

разбивателя, вопросами коррозии оборудования и защелачиванием технологического потока.

Перспективными направлениями совершенствования роспуска влагопрочной макулатуры, на наш взгляд, является разработка процессов, основанных на одновременном использовании при роспуске температурно-щелочной активации и химической активации перексосульфатов и других перексосоединений или применение комбинированных активаторов роспуска.

В качестве объекта исследований использована влагопрочная макулатура в виде бумаги санитарно-гигиенического назначения. Композиционный состав бумаги по волокну представлен 100 % беленой сульфатной целлюлозы, влагопрочность бумаги – 20...22 %.

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 (1×1 дюйм). Роспуск влагопрочного сырья осуществлялся в лабораторном гидроразбивателе с рабочим объемом ванны 3,0 дм³ при концентрации содержимого в ванне 4,0 %. Использованный в ходе исследований гидроразбиватель дополнительно был оборудован счётчиком электроэнергии, а также частотным преобразователем для регулирования частоты вращения ротора.

Полученная трёхмерная модель лабораторного гидроразбивателя, приведённая на рис. 1, даёт наглядное представление об аппаратных условиях процесса роспуска вторичного влагопрочного сырья.

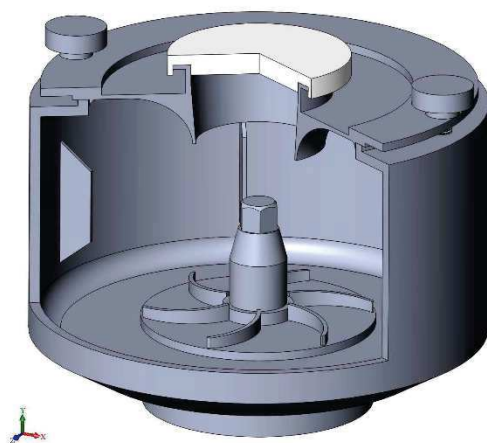


Рис. 1. 3D модель лабораторного гидроразбивателя

В качестве химической добавки для интенсификации роспуска макулатуры использован персульфат натрия в исходном виде и персульфат

натрия совместно с неорганическим активатором (далее активированный персульфат или комбинированный активатор роспуска). В обоих случаях дополнительно использована температурно-щелочная обработка массы.

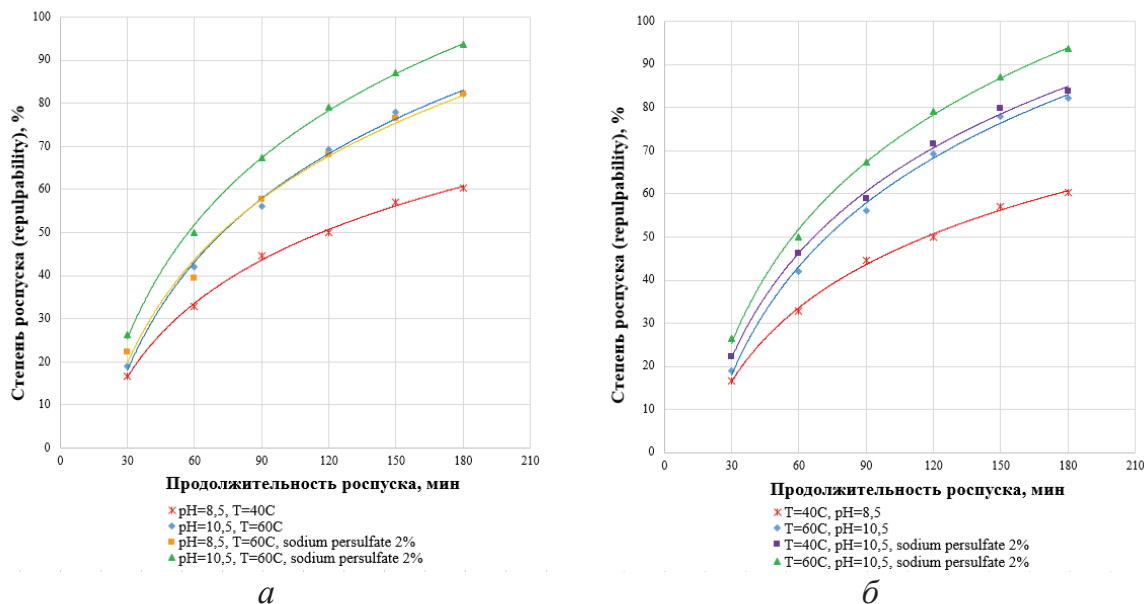


Рис. 2. Эффективность роспуска влагопрочной макулатуры в присутствии персульфата в различных температурно-щелочных условиях:
 а – влияние рН; б – влияние температуры

Как видно из рис. 2, применение по отдельности методов температурной или щелочной активации персульфата в процессе роспуска влагопрочной макулатуры является малоэффективным. Использование совместной температурно-щелочной обработки и окислительной обработки персульфатом приводит к более значимому результату. Так, степень роспуска макулатуры, например, за 90 мин повышается с 56 % в случае температурно-щелочной обработки до 67 % при совместной обработке. Данный эффект может быть существенно усилен в случае применения более жестких температурных и щелочных условий. Однако, как отмечалось ранее, этот приём имеет существенные технико-экономические недостатки.

Более эффективным, как видно из рис. 3, является использование при роспуске одновременной температурно-щелочной и химической активации персульфата.

Из представленных данных видно, что применение химически активированного персульфата, например, при степени роспуска макулатуры 70 %, обеспечивает сокращение продолжительности процесса с 95...100 мин в случае исходного персульфата до 60...65 мин.

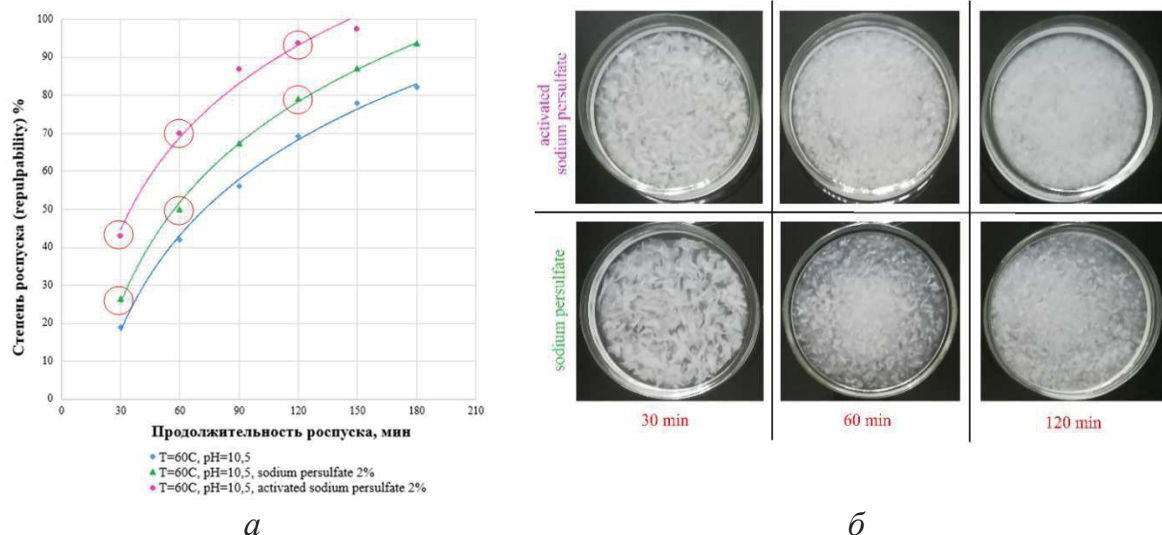


Рис. 3. Сравнительная эффективность роспуска влагопрочной макулатуры в присутствии персульфата в исходном и химически активированном виде:
 а – степень роспуска макулатуры; б – внешний вид бумажной массы

Это сопровождается снижением энергопотребления на 33,6 % (расчитано на основании данных встроенного счётчика электроэнергии) и увеличением производительности гидроразбивателя приблизительно на 30 %. В результате достигается возможность переработки дополнительных количеств влагопрочной макулатуры с целью замены ею более дорогостоящих волокнистых полуфабрикатов в составе картонно-бумажной продукции.

Список литературы

1. Lindborg H. European outlook on the recovered fiber market [Electronic resource] // Recycling today. 2019. May. <https://www.recyclingtoday.com/article/european-outlook-on-the-recovered-fiber-market/> (date of access: 27.05.2021)
2. Global Paper Recycling Market (2021–2026) [Electronic resource] // Research and Markets. 2021. April. https://www.researchandmarkets.com/reports/5317165/global-paper-recycling-market-2021-2026-y?utm_source=GNOM&utm_medium=PressRelease&utm_code=2nt3gl&utm_campaign=1495888+-+Global+Paper+Recycling+Market+Report+2020%3a+Market+is+Estimated+to+be+%244\5.5+Bilion+in+2020+and+is+Expected+to+Reach+%2456.2+Billion+by+2025&utm_exec=chdo54prd (date of access: 27.05.2021)
3. Вильде О. Макулатурный потенциал. Что сдерживает переработку вторсырья [Электронный ресурс] // СБЕР Про Медиа. 2020. <https://sber.pro/publication/makulturnyi-potentsial-chto-sderzhivaet-pererabotku-vtorsyria> (дата обращения: 03.04.2021)

4. Better Practices, Better Planet 2020 Sustainability Report [Electronic resource] // American Forest and Paper Association. 2020. https://sustainability.afandpa.org/wp-content/uploads/2020/07/AFPA_2020_Sustainability_Report-web.pdf ?utm_source=website&utm_medium=button&utm_campaign=sustainability (date of access: 03.05.2021)
5. Рынок тарного картона [Электронный ресурс] // Высшая школа экономики Национального исследовательского университета. 2020. https://dcenter.hse.ru/data/2021/02/23/1393504243/Рынок_тарного_картона-2020.pdf (дата обращения: 03.05.2021)
6. Российские переработчики макулатуры обратились к главе правительства [Электронный ресурс] // Ассоциация «Лига переработчиков макулатуры». 2021. <https://www.liga-pm.ru/novosti/rossijskie-pererabotchiki-makulaturyi-obratilis-k-glave-pravitelstva.html> (дата обращения: 03.05.2021)
7. Effect of pulp properties, drying technology, and sustainability on bath tissue performance and shelf price / Yuhan Wang [et al.] // BioResources. 2019. Vol. 14, № 4. P. 9410–9428.
8. Paper strength development and recyclability with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) / Su Jielong [et al.] // BioResources. 2012. Vol. 7, №1. P.913–924.
9. The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin / Takao Obokata [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – Vol. 302. – P. 525–531.
10. Lindström T. On the nature of joint strength in paper – a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing / T. Lindström, L. Wågberg, T. O. Larsson // 13th Fundamental Research Symposium, Cambridge, sept. 11–16, 2005, / Pulp and Paper Fundamental Research Society. Bury, 2005. Vol. 1. P. 457–562.
11. 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 / Siqueira Eder J. [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. 2015. Vol. 132, № 26. 42144.
12. Espy H. H. The mechanism of wet-strength development in paper: a review // TAPPI Journal. 1995. Vol. 78, № 4. P. 90–99.
13. On the mechanism behind wet strength development in papers containing wet strength resins/ Wågberg L. [et al.] // Nordic Pulp and Paper Research Journal. 1993. Vol. 8, № 1. P. 53–58.
14. Persulfates as repulping reagents for neutral/alkaline wet-strength broke / Espy H. H. [et al.] // TAPPI Journal. 1993. Vol. 76, № 2. P. 139–141.
15. Особенности переработки трудноразволокняемой макулатуры / С. С. Пузырёв [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. № 10. С. 40–44
16. Recycling of wet-strength paper / Gigac J. [et al.] // Wood research. 2005. Vol. 50, № 3. P. 73–84.
17. Fischer S. A. Repulping wet-strength paper // TAPPI Journal. 1997. Vol. 80, № 11. P. 141–147.