

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДЫХ ФОРМ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ВЛАГОПРОЧНОЙ МАКУЛАТУРЫ

А.А. Пенкин

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Исследован процесс роспуска влагопрочной макулатуры с использованием в качестве активатора роспуска твердой формы перекиси водорода в виде перкарбоната натрия. Установлено, что по эффективности своего действия активаторы роспуска располагаются в следующую упорядоченную последовательность: $KHSO_5 > 2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 \approx H_2O_2 > Na_2S_2O_8$. Показано, что применение перкарбоната в определенных температурно-щелочных условиях позволило приблизительно в два раза сократить продолжительность цикла роспуска влагопрочной макулатуры и получить на ее основе бумагу с высокой механической прочностью

REPULPING OF WET-STRENGTH PAPER WITH SOLID FORM OF HYDROGEN PEROXIDE

A.A. Penkin

Belarusian state technological university, Minsk, Belarus

The present study focuses on the process of wet-strength paper repulping process with sodium percarbonate as solid form of hydrogen peroxide. We found that repulping aids are arranged in the following descending sequence: $KHSO_5 > 2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2 \approx H_2O_2 > Na_2S_2O_8$. The results show that the use of the sodium percarbonate under certain thermo-alkaline conditions lead to decline repulping time by two times and make recovered paper with high mechanical strength.

Влагопрочная макулатура в связи с экономической целесообразностью рационального использования вторичных материальных ресурсов и непрерывным совершенствованием экологического законодательства является важным источником вторичного волокна. Роспуск влагопрочной макулатуры, как начальная стадия переработки вторичного сырья, по сравнению с обычной макулатурой, требует особых температурно-щелочных условий, большей продолжительности и специальных добавок окислительного характера. В качестве последних обычно используют соли неорганических пероксокислот, такие как персульфат натрия $Na_2S_2O_8$ и моноперсульфат калия $KHSO_5$ в виде активного компонента тройной соли $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ [1]. Для интенсификации роспуска влагопрочной макулатуры также могут быть использованы водные растворы перекиси водорода H_2O_2 [1]. По сравнению с персульфатами перекись водорода является более экологичным химикатом, поскольку основным продуктом ее распада

в процессе окислительного воздействия на влагопрочные смолы макулатуры является вода, вследствие чего не оказывается дополнительного давления на локальные системы очистки сточных вод по сульфат-ионам, как это характерно для персульфатов. В то же время промышленное использование концентрированных растворов перекиси водорода (50 %) обычно ассоциируется с высокими рисками для технического персонала, возникающими в результате ненадлежащего обращения при использовании, хранении и транспортировании жидкого окислителя (автокаталитическое экзотермическое разложение; попадание на кожные покровы и слизистые оболочки человека). Для твердых форм перекиси водорода перечисленные выше недостатки характерны в существенно меньшей степени, поэтому они могут рассматриваться как эффективные экологичные добавки для интенсификации роспуска влагопрочной макулатуры.

Наиболее распространенной в различных отраслях промышленности твердой формой перекиси водорода является гидропероксосолеват карбоната натрия или перкарбонат натрия $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, использование которого известно не только в органическом синтезе и для ремедиации загрязненных вод и земель [2-4], но также и для процессов делигнификации, отбеливания и деинкинга в целлюлозно-бумажной промышленности [5, 6].

Технический перкарбонат натрия представляет собой белые гранулы с содержанием активного кислорода в зависимости от технологии производства обычно от 12,0 до 14,5 % (теоретическое содержание активного кислорода – 15,28 %). Перкарбонат натрия имеет хорошую растворимость в воде (г/100мл), в том числе и при невысоких температурах: 13,1 г при 10 °С, 15,4 г при 20 °С и 18,0 г при 30 °С [7]. Водные растворы перкарбоната натрия имеют щелочной характер, что должно благоприятно сказываться на роспуске влагопрочной макулатуры и способствовать сокращению расхода щелочной добавки (едкого натра). Важной особенностью перкарбоната натрия является то, что в нормальных условиях хранения, особенно будучи капсулированным, он гораздо более стабилен, чем перекись водорода. Благодаря этому снижаются риски для технического персонала и поддерживается высокий окислительный потенциал реагента.

Целью работы являлось исследование роспуска влагопрочной макулатуры с использованием в качестве добавки для интенсификации процесса перкарбоната натрия. В качестве влагопрочной макулатуры использованы два вида бумаги: влагопрочная тисью и специальная влагопрочная бумага для печати, в качестве добавки для интенсификации роспуска использован

технический капсулированный перкарбонат натрия с содержанием активного кислорода 13,0 %, а также, в сравнительных целях, другие добавки – моноперсульфат калия KHSO_5 (в виде тройной соли $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), перекись водорода H_2O_2 , персульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Расход всех добавок составил 2,0 %. Роспуск осуществлялся в лабораторном гидроразбивателе [8].

На рис. 1 представлены фото гранул перкарбоната натрия (SEM Images), а также состав по основным элементам для оболочки и ядра капсулированной гранулы (EDX Analysis).

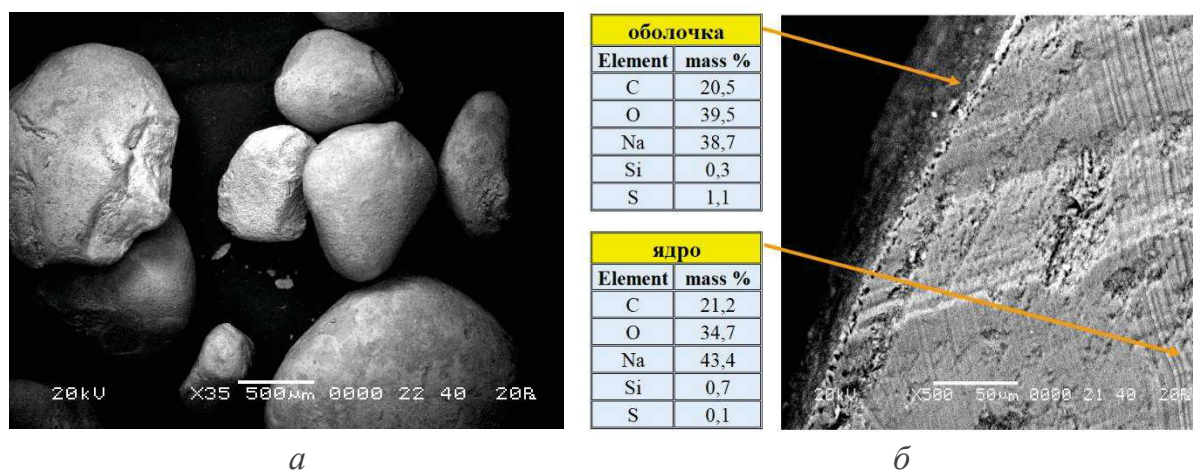


Рис. 1. Капсулированный перкарбонат натрия: *а* – внешний вид гранул; *б* – состав по основным элементам для оболочки и ядра капсулированной гранулы

Как видно из рис. 1, ядро капсулированного перкарбоната помимо основных элементов содержит некоторое количество кремния (0,7 %), а тонкая капсулирующая оболочка – серу (1,1 %). Из литературы [7] известно, что для предотвращения падения активного кислорода при хранении, то есть стабилизации перкарбоната натрия, могут быть использованы внешний и внутренний методы. Для внутренней стабилизации ядра гранулы могут быть использованы небольшие добавки силиката натрия (источник кремния) и/или соли магния, для внешней стабилизации – сульфата натрия (источник серы) и пр. [7].

На рис. 2 представлены кривые роспуска влагопрочной макулатуры в присутствии различных химических добавок. Как видно из представленных данных, все использованные виды добавок для роспуска способствуют ускорению этого процесса. При этом по эффективности своего действия они располагаются в следующую упорядоченную последовательность:

$\text{KHSO}_5 > 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \approx \text{H}_2\text{O}_2 > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Моноперсульфат калия несмотря на то, что он в максимальной степени ускоряет роспуск влагопрочной макулатуры требует приблизительно в 1,5 раза большего расхода щелочной добавки для корректировки pH бумажной массы, вследствие существенного падения pH в процессе роспуска (с 10,5 до 8,5). Без использования дополнительных количеств щелочи для корректировки pH его эффективность близка к перкарбонату натрия и перекиси водорода.

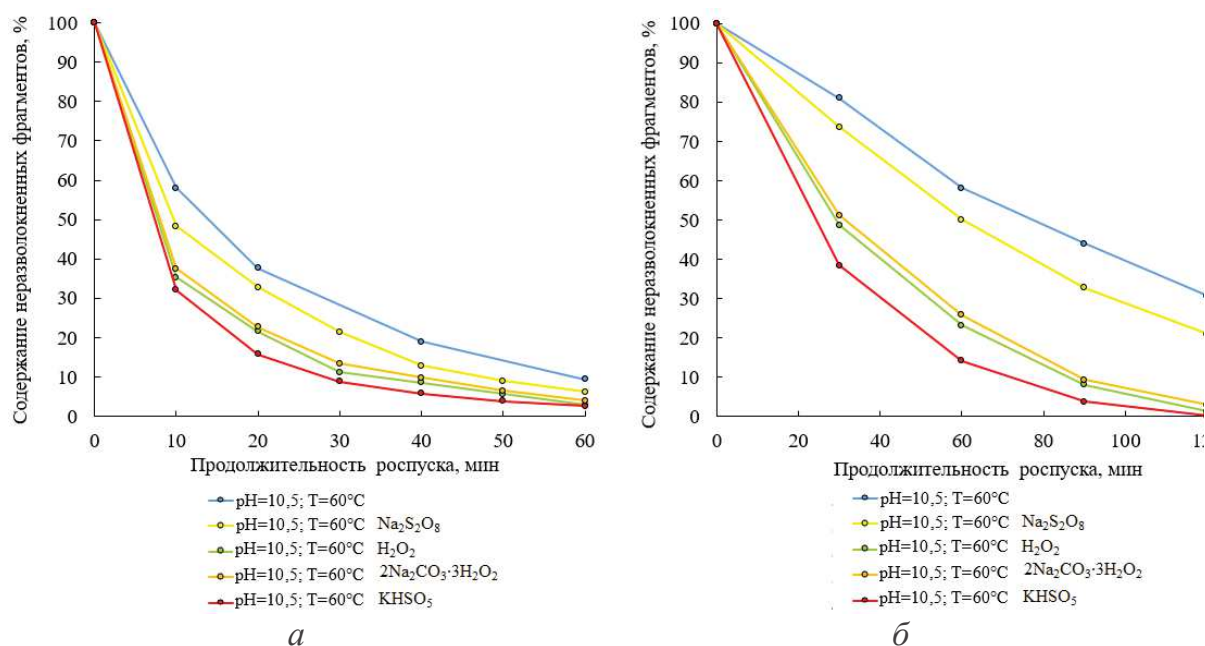


Рис. 2. Влияние химических добавок на процесс роспуска влагопрочной макулатуры: *а* – специальная бумага для печати; *б* – тисью

В целом применение перкарбоната натрия в определенных температурно-щелочных условиях позволяет приблизительно вдвое сократить продолжительность цикла роспуска влагопрочной макулатуры до минимально приемлемого содержания неразволокнуемых фрагментов в бумажной массе (25...30 %)

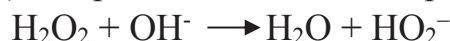
Ускорение роспуска влагопрочной макулатуры в присутствии химических добавок связывают с окислительной деструкцией влагопрочной смолы, находящейся в структуре перерабатываемой бумаги в отвержденном состоянии. В случае перкарбоната натрия химизм образования активных форм окислителя, на наш взгляд, более сложный, чем при использовании перекиси водорода, что обусловлено присутствием в его составе карбоната

натрия, который может участвовать в образовании дополнительных активных форм кислорода и карбонат-радикалов ($\text{CO}_3^{\cdot-}$). Протекающие процессы могут быть описаны рядом уравнений [2, 3]:

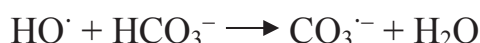
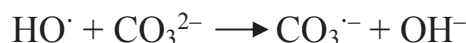
– растворение перкарбоната натрия в воде с высвобождением перекиси водорода



– образование в щелочной среде нуклеофильного окислительного агента – пероксид-аниона (как при использовании перекиси водорода)



– образование дополнительных активных форм кислорода и карбонат-радикалов с участием карбоната натрия



В таблице представлены показатели механической прочности бумаги из вторичного волокна, полученного в результате переработки влагопрочной тисью.

Таблица 1. Показатели механической прочности бумаги из вторичного волокна

Наименование показателей	Значения показателей			
	KHSO_5	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	H_2O_2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
Энергия внутренних связей по Скотту, Дж/м ²	750	760	740	660
Разрывная длина, м	6530	6420	6300	6480
Индекс сопротивления разрыву, Нм/г	64,1	62,9	61,8	63,6
Индекс поглощения энергии при разрыве, Дж/г	1,89	1,85	1,80	1,92
Модуль упругости, ГПа	4,59	4,57	4,57	4,45

Как видно из таблицы, применение перкарбоната натрия с целью интенсификации роспуска влагопрочной макулатуры позволяет получать вторичное волокно с высокой механической прочностью, сравнимой с другими активаторами роспуска.

Список литературы

1. Fischer A.S. Repulping wet-strength paper. *TAPPI Journal*, 1997, Vol. 80, № 11, pp. 141–147.
2. Jie Ma, Xin Yang, Xianchenghao Jiang, Jing Wen, Jiaqi Li, Yingjie Zhong, Liping Chi, Yuxian Wang. Percarbonate persistence under different water chemistry conditions. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 389, 123422. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123422>.
3. Yang Li, Lei Li, Zi-Xi Chen, Jie Zhang, Li Gong, Yi-Xuan Wang, Han-Qing Zhao, Yang Mu Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: Process, kinetics, and mechanisms. *Chemosphere*, 2018, vol. 192, pp. 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.126>.
4. Koukabi N. Sodium Percarbonate: A Versatile Oxidizing Reagent. *SYNLETT*, 2010, No. 19, pp 2969–2970. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1258997>.
5. Peşman E., Imamoğlu S., Kirci H. The effects of sodium percarbonate and perborate usage on pulping and flotation deinking instead of hydrogen peroxide. *BioResources*, 2014, vol. 9, no 1, pp. 523–536. <https://doi.org/10.15376/BIORES.9.1.523-536>.
6. Leduc C., Garceau M., Daneault C., Robert S. Bleaching of a mechanical pulp with sodium percarbonate and amineborane – Bleaching response and brightness stability. *Journal of Pulp and Paper Science*, 2002, vol. 28, no 5, pp. 171–175.
7. Jakob H., Leininger S., Lehmann T., Jacobi S., Gutewort S. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Peroxo Compounds, Inorganic, 2007. https://doi.org/10.1002/14356007.a19_177.pub2.
8. Пенкин А.А. Рециклинг влагопрочной бумаги санитарно-гигиенического назначения. Ч. 1. Кинетика дезинтеграции вторичного сырья при роспуске. // Химия растит. сырья. 2022. № 1. С. 355–365, <https://doi.org/10.14258/jcprgm.2022019893>.