

Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s, Pulp and Paper Research Institute,
Lamačská cesta 3, 841 04 Bratislava



V ý s k u m n á s p r á v a

**Názov APVV projektu: Aplikácia moderných retenčných systémov pri výrobe
hygienických papierov**

**Názov etapy : Odborná a patentová rešerš v oblasti aplikácie retenčných systémov pri
výrobe papierov**

Názov správy : Charakteristika a analýza retenčných systémov

Autori správy : Ing. Vladimír Kuňa, Ing. Jozef Balberčák, Ing. Mária Fišerová PhD., Ing.
A.Zuzánková, Ing.E.Opálená, Ing.M.Maholányiová, Ing.A.Pažitný

Číslo VÚPC : 5032

VS : 3205

1. Číslo projektu: APVV- 0115-12		č.VÚPC : 5032		
2. Prírastkové číslo: 3205		3. Podpis originálu riad. úseku		
4. Názov a adresa riešiteľského pracoviska: Výskumný ústav papiera a celulózy a.s., Lamačská cesta 3, 841 04 Bratislava Tel. (00421 7) 594 18 644 Fax (00421 7) 547 76 537				
5. Vedúci riešiteľského pracoviska: Ing. Štefan Boháček, PhD. generálny riaditeľ a.s.		6. Vedúci projektu: Ing. Vladimír Kuňa		
		7. Riešiteľ čiastkovej úlohy: Ing. Vladimír Kuňa		
		8. Druh úlohy : štátna		
9. Názov projektu: Aplikácia moderných retenčných systémov pri výrobe hygienických papierov				
10. Názov etapy : Odborná a patentová rešerš v oblasti aplikácie retenčných systémov pri výrobe papierov				
11. Autor správy: Ing.V.Kuňa, Ing. J.Balberčák, Ing.M.Fišerová, PhD., Ing. A. Zuzánková, Ing.E.Opálená, Ing.M.Maholányiová, Ing.A.Pažitný				
12. Názov správy: Charakteristika a analýza retenčných systémov			13. Druh správy: priebežná	
14. Dátum ukončenia správy 12 .2013	15. Číslo zväzku	16. Počet strán textu 21	17. Počet samostatných príloh	18. Počet citovaných prameňov 18
19. Počet výtlačkov správy 3	20. Dátum začiatku výskumu 10. 2013	21. Dátum ukončenia výskumu 12.2013	22. Znak MDT	
			23. Stupeň utajenia	
24. Kľúčové slová: hygienické papiere, retencia, úspora vlákien				
26. Správa je uložená vo VTEI VÚPC,a.s.				

Obsah

ÚVOD	4
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	5
1. Definícia retencie	5
2. Vývoj retenčných systémov	8
3. Mikročasticové retenčné systémy.....	11

Ú V O D

Predkladaná výskumná správa je súčasťou riešenia projektu APVV-0115-12 s názvom: ***Aplikácia moderných retenčných systémov pri výrobe hygienických papierov.***

Výskumná správa VS:5032 sumarizuje výsledky riešenia Etapy 1 vyššie uvedeného projektu, ktorej názov je :

Odborná a patentová rešerš v oblasti aplikácie retenčných systémov pri výrobe papierov

Vo výskumnej správe 5032 sú zhrnuté najnovšie poznatky z oblasti retenčných systémov využívaných pri výrobe papierov.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy číslo APVV-0115-12.

Experimentálna časť

So zvyšovaním rýchlosti papierenských strojov sa zvyšuje aj množstvo vlákien, hlavne jemného podielu, ktorý prechádza cez odvodňovacie sitá a je odvádzaný sitovými vodami. Straty vlákien, okrem ekonomických strát môžu spôsobovať aj výrobné problémy a kolísanie kvality vyrobeného papiera. Stratové vlákna vo veľkej miere zaťažujú vodné okruhy, ako aj zariadenia na spätné získavanie vlákien.

Jedným zo spôsobov šetrenia vlákien pri výrobe hygienických papierov, je zabezpečenie čo najlepšej retencie vlákien na site papierenského stroja, čo je možné dosiahnuť retenčnými systémami.

Aplikácia vhodného retečného systému okrem úspory vlákien, zabezpečí aj zlepšenie odvodnenia suspenzie papieroviny na site papierenského stroja, čo je spojené so zlepšením sušenia papiera a znížením energetickej náročnosti celého výrobného procesu.

Veľmi významný je prínos použitia retenčných systémov aj z enviromentálneho pohľadu. Zníženie zaťaženia odpadových vôd nerozpustnými aj rozpustnými látkami, zníženie nárokov na spracovanie kalov a v neposlednej miere ochrana lesov zabezpečením vyššieho využitia drevnej suroviny, sú jednoznačným ukazovateľom pre riešenie problematiky šetrenia vlákien modernými retenčnými systémami.

Retencia je jednou z hlavných premenných mokrej časti papierenského stroja. Má značný vplyv na vlastnosti vyrobeného papiera a priechodnosť stroja, ako aj na zaťaženie životného prostredia. V súčasnej dobe, zavedenie viac uzavretých vodných okruhov a výroba nižších gramáží papierov, si vyžiadalo venovať väčšiu pozornosť mokrej časti PS.

Koncepcne je retencia široko chápaná ako percento nátoky pevných látok, ktoré sú vedené do lisovej časti. V súčasnej dobe je najrozšírenejší pojem first-pass retencia, ktorá môže byť vypočítaná v stabilizovanom systéme z konzistencie nátoky a sitových vôd.

1. Definície retencie /2/

V stabilizovanom systéme platí, že skutočná celková retencia tuhých častíc je jednoducho percento tuhých častíc, ktoré sa dostalo z nátoky do lisovej časti PS. Avšak, papierenský priemysel bežne používa rôzne metódy odberu vzoriek k určeniu týchto hodnôt.

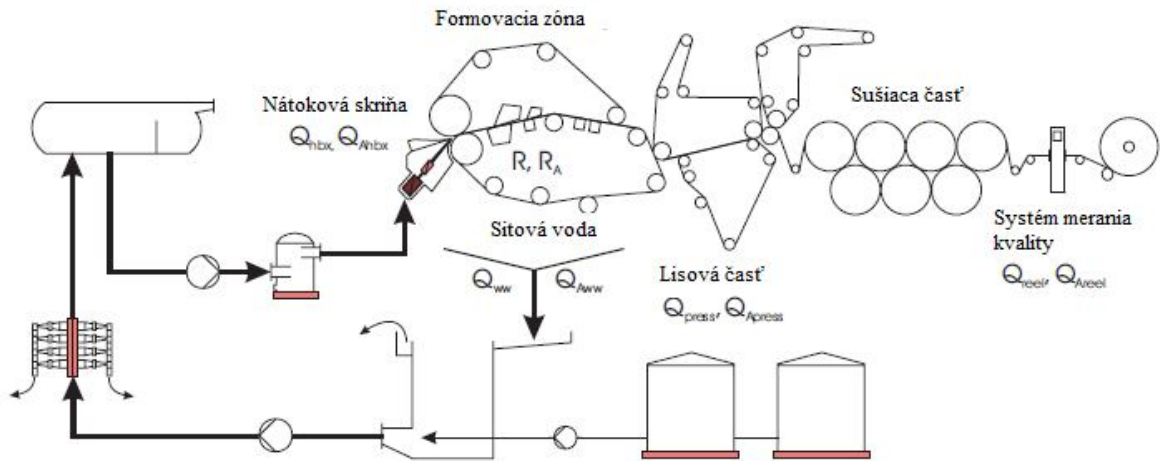
TAPPI uvádza tri rôzne definície pre retenciu:

- Skutočná retencia,
- First-pass retencia
- Úplná retencia

V tejto časti, sú prvé dve podrobnejšie popísané, pretože definícia pojmu retencia je založená na nich.

Skutočná retencia (True retention)

Formovacia časť papierenského stroja rozdeľuje hmotnostný tok vodolátky vypúšťaný z nátoky Q_{hbx} do dvoch frakcií: hmotnostný prietok prechádzajúci do lisovej časti Q_{press} a prietok prechádzajúci dole do sitových vôd Q_{ww} . Z lisovej časti, látka pokračuje cez sušiacu časť a končí na navíňovacom kotúči papiera Q_{reel} . (Pozri obrázok 1).



Obr. 1 Schéma papierenského stroja

TAPPI definuje skutočnú retenciu R ako

$$R = \frac{Q_{reel}}{(l_p / l_s) \cdot Q_{hbx}} \quad (1)$$

kde

Q_{reel}	=	celkové množstvo látky na valec
Q_{hbx}	=	celkové množstvo látky na výtok z nátokovej skrine
l_p	=	šírka listu papiera do lisovej časti
l_s	=	šírka listu papiera na site (výtoková šírka)

Retencia môže byť tiež vypočítaná pre jednotlivé zložky papieroviny. Napríklad, skutočná retencia popola R_A je definovaná ako:

$$R_A = \frac{Q_{Areel}}{(l_p / l_s) \cdot Q_{Ahbx}} \quad (2)$$

kde

Q_{Areel}	=	celkové množstvo popola na valec
Q_{Ahbx}	=	celkové množstvo popola na výtok z nátokovej skrine

Hmotnostné toky látky [kg/s] v procesových vodách sa môžu vypočítať z prietoku f [l/s] a konzistencie C [g/l]

$$Q = \frac{f \cdot C}{1000} \quad (3)$$

Podobne môže byť vypočítaný celkový hmotnostný prietok [kg/s] na kotúči pomocou sušiny papiera OD [g/m²], šírky papiera l_r [m] a rýchlosti papieroviny v [m/s] na valci

$$Q_{reel} = \frac{OD \cdot l_r \cdot v}{1000} \quad (4)$$

Základná retencia na site

Základná retencia na site je definovaná ako :

$$R_A = \frac{C_{hbx} - C_{ww}}{C_{hbx}} \cdot 100\% \quad (5)$$

kde

$$\begin{aligned} C_{hbx} &= \text{konzistencia nátoku} \\ C_{ww} &= \text{konzistencia sitových vôd} \end{aligned}$$

Použitie tohto stanovenia retencie je založené na predpoklade, že množstvo vody odstránené z papieroviny v sitovej časti f_{ww} je takmer rovnaké, ako množstvo vody v nátoku f_{hbx} , tj

$$f_{ww} \approx f_{hbx} \quad (6)$$

Preto, v stabilizovanom systéme celkové hmotnostné toky z nátokovej skrine a do sitových vôd sú

$$Q_{hbx} = f_{hbx} \cdot C_{hbx} \quad Q_{ww} = f_{ww} \cdot C_{ww} \approx f_{hbx} \cdot C_{ww} \quad (7)$$

Ak sa tiež predpokladá, že hmotnostný tok látky z nátokovej skrine sa ďalej rozdeľuje na tok do lisovej časti a tok do sitových vôd, tj

$$Q_{hbx} = Q_{press} + Q_{ww} \quad (8)$$

Potom, vzhľadom na základnú definíciu retencie

$$R = \frac{Q_{press}}{Q_{hbx}} \cdot 100\% = \frac{Q_{hbx} - Q_{ww}}{Q_{hbx}} \cdot 100\% \approx \frac{f_{hbx} \cdot C_{hbx} - f_{hbx} \cdot C_{ww}}{f_{hbx} \cdot C_{hbx}} \cdot 100\% \quad (9)$$

ktorú môžeme ľahko upraviť na tvar (5).

Podobne môže byť počítaná retencia popola

$$R_{AFP} = \frac{A_{hbx} - A_{ww}}{A_{hbx}} \cdot 100\% \quad (10)$$

kde

$$\begin{aligned} A_{hbx} &= \text{konzistencia popola v nátoku} \\ A_{ww} &= \text{konzistencia popola v sitových vodách} \end{aligned}$$

Vzhľadom k tomu, že približne 95% vody sa v skutočnosti odstráni v sitovej časti, predpoklad (6) nie je úplne presný. Avšak, rovnica (5) môže byť zmenená za predpokladu, že iba časť vody K sa odstráni pri formovaní na site

$$f_{ww} = K \cdot f_{hbx} \quad (11)$$

Toto vedie k modifikovanej definícii pre základnú retenciu na site :

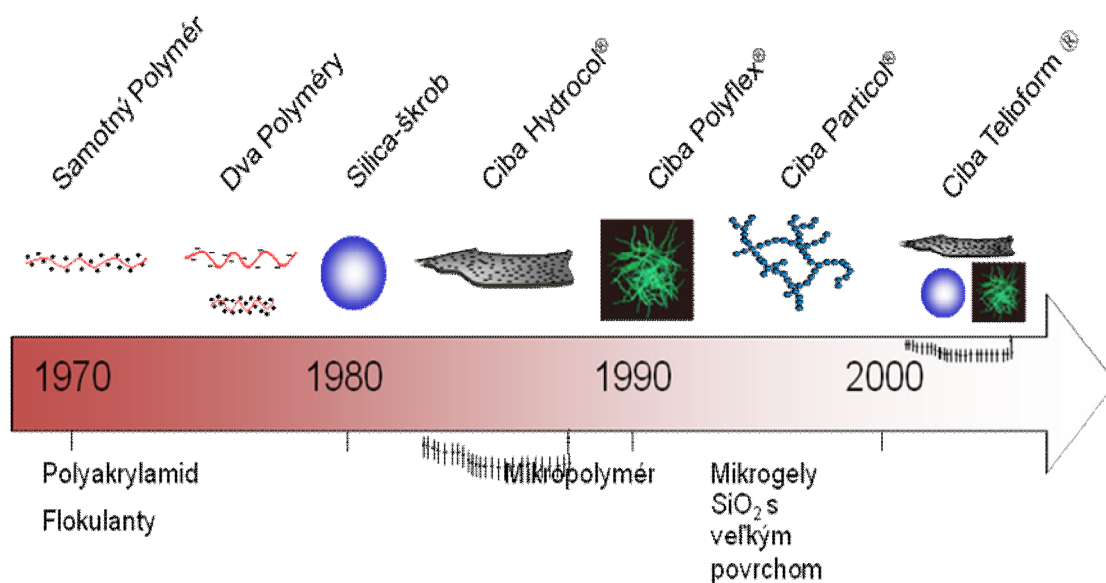
$$R_{FPM} = 1 - K \cdot \frac{C_{ww}}{C_{hbx}} \cdot 100\% \quad (12)$$

2. Vývoj retenčných systémov

Retenčné systémy používané pri výrobe papierov na zlepšenie retencie jemného podielu a plnív, prešli za posledných 40 rokov veľkými zmenami. Od jednozložkových retenčných systémov používaných v 70 tých rokoch minulého storočia až po viaczložkové retenčné systémy používané v súčasnosti. Na Obr. 2.1 až 2.5 je znázornený vývoj a zloženie jednotlivých retenčných systémov

Obr.2.1

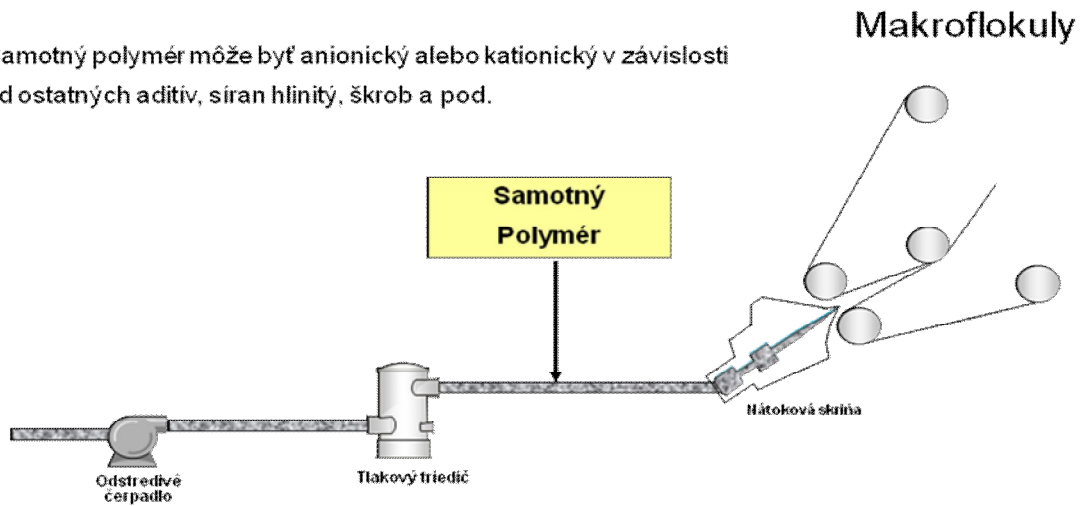
Vývoj retenčných pomocných prostriedkov



Obr.2.2

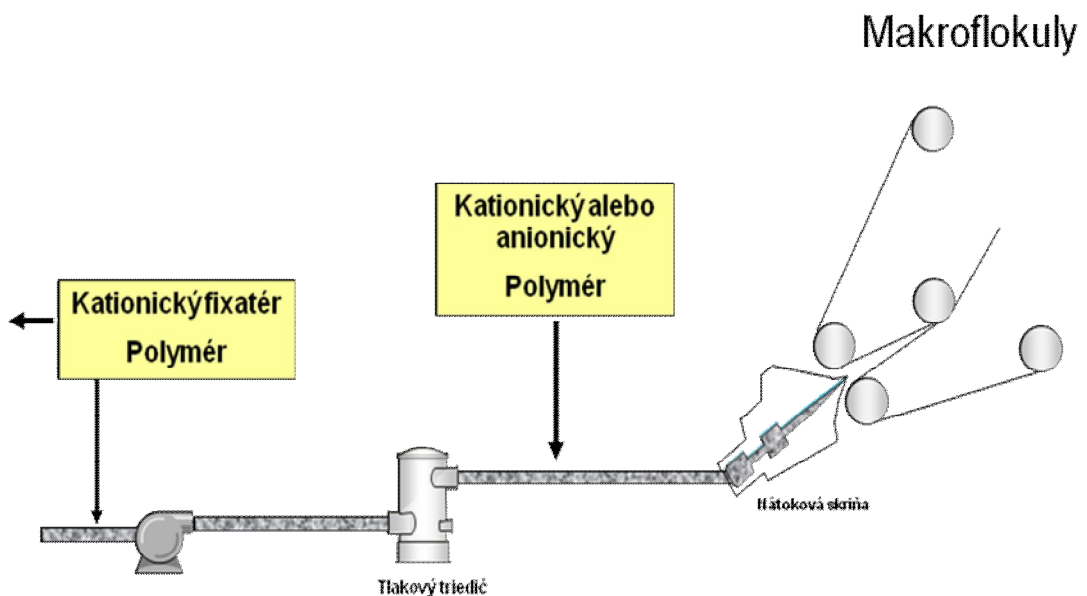
Jednozložkový systém– 1970

Samotný polymér může být anionický alebo kationický v závislosti od ostatných aditiv, síran hlinitý, škrob a pod.



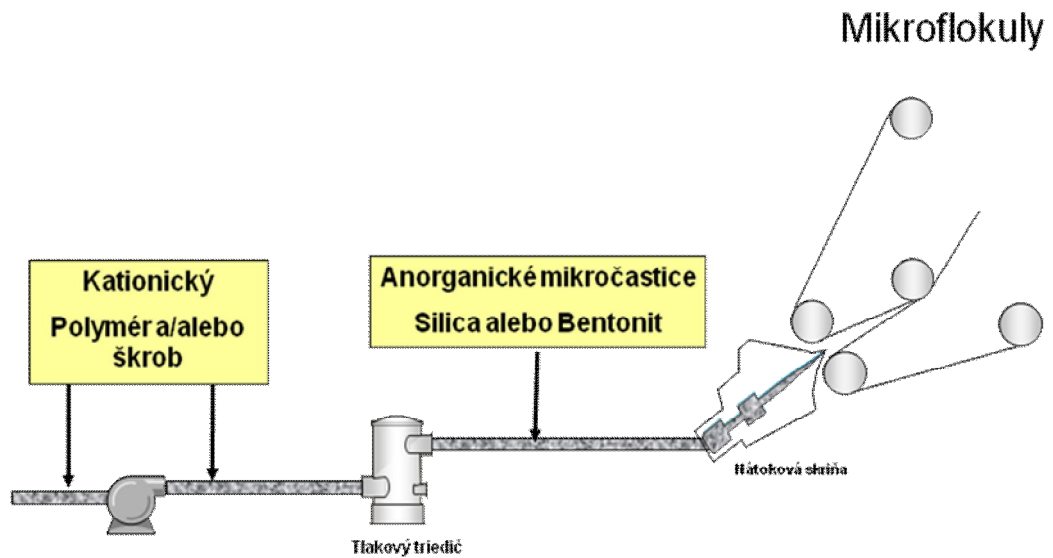
Obr. 2.3

Dvojzložkový systém - 1980



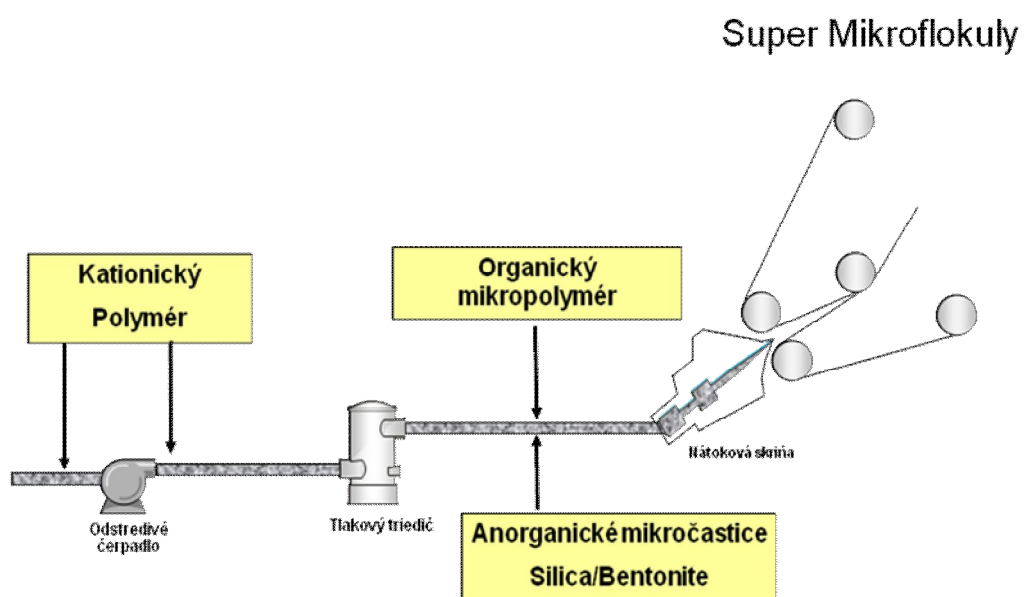
Obr. 2.4

Mikročasticové zložky 1990



Obr. 2.5

Mikropolymérové zložky - 2000



3. Mikročasticové retenčné systémy

Faktory ovplyvňujúce retenciu:

1 Hydrodynamické účinky

Prvým krokom po aplikácii retenčného prostriedku je jeho adsorpcia na povrchu vlákna, plniva alebo jemného podielu. V druhej fáze častice tvoria väzby s polymérom. Obe z týchto fáz vyžadujú, aby dochádzalo k zrážaniu častíc, alebo aby sa nachádzali v tesnej blízkosti. V prípade, že nedochádza k žiadnemu toku látky, tak k zrážkam častíc plniva a vlákien dochádza na základe Brownovho pohybu. V toku častíc fungujú dva prenosové mechanizmy, Brownov pohyb a turbulentná difúzia. Hlavným prenosovým mechanizmom polymérov je Brownov pohyb. U častíc o veľkosti nad 1 μm je hlavným mechanizmom turbulentná difúzia.

Výskumy ukazujú, že za stáleho miešania sa zvyšuje účinok retenčných chemikálií. Miešanie zvyšuje pohyb častíc, a tým zvyšuje počet kolízií medzi časticami v porovnaní so situáciou, kedy k zrážkam dochádza len na základe Brownovho pohybu. / 4 /

2 Sila vložiek

Viazanie plnív na vlákna nepostačuje na zabezpečenie dobrej retencie. Plnivo musí byť schopné zostať naviazané na vlákne. Vedci zistili, že dochádza k rozpadu vložiek vplyvom zvýšeného pôsobenia hydrodynamických síl. Rozpad vložiek je ovplyvnený počtom strihov, strihovým uhlom a smerom. Aj veľkosť vložiek, relatívna veľkosť častíc a väzieb majú vplyv na rozpad vložiek. / 5 /

Sila väzieb závisí na príťažlivých silách medzi plnivom a vláknami. Elektrolyty a molekuly, ktoré sa viažu na častice, ako sú polyméry a polyelektrolyty, ovplyvňujú tieto sily. Väčšie častice plnív a jemného podielu vlákien môžu vytvárať slabšie väzby dôsledkom čoho môže t dochádzať k rozpadu vložiek. Retenčné prostriedky, ktoré vytvárajú premostenia medzi časticami a vláknami, zvyšujú pevnosť vložiek a zabraňujú ich rozpadu. / 6 /

Bolo zistené, že väčšie množstvo adsorbovaného polyméru vytvára silnejšie väzby a dlhšie molekuly polyméru vytvárajú silnejšie väzby ako kratšie molekuly polymérov.

Rôzne pomocné retenčné prostriedky spájajú plnivá s vláknami rôzne silnými väzbami.

V tabuľke I sú uvedené výsledky.

Tabuľka I. Šmyková sila (1 / s), potrebná na oddelenie plniva od vlákna / 5 /

Retenčný prostriedok	veľkosť častíc 0,1 μm	veľkosť častíc 0,5 μm
Bez pH=7	84	6
Bez pH=3	510	34
Kationaktívny škrob	990	75
PEI (polyetylénimín)	2600	190
C-PAM	6700	150

Ako tabuľke I ukazuje, C - PAM vytvára najpávnejšie väzby oproti PEI a kationickým škrobom, ktoré namiesto toho vytvárajú silnejšie väzby s van der Waalsovými silami. / 5 /

3 Spôsob dávkovania

Marton skúmal účinok rôznych dávkovacích miest pri výrobe papiera a zistil, že sú aspoň 3 dôležité faktory, ktoré ovplyvňujú účinok adsorpcie:

- Zmena konzistencie nátku vodolátky od vysokej (> 3%) po nízku (<1%)
- Vplyv strihových síl, ktoré sú vyššie v čerpadle nátku ako po ňom.
- Kontakt je kratší blízko nátkovej skrine.

Retenčné pomocné prostriedky musia byť rovnomerne zmiešané s vodolátkou, aby sa dosiahla ich vysoká účinnosť. Na dosiahnutie dobrého miešania musí byť prietok vodolátky turbulentný a prietok pomocných chemických prostriedkov dostatočne rýchly. V turbulentnom toku je rýchlosť reakcie retenčných prostriedkov veľmi vysoká, a to aj pod jednu sekundu. Adsorbované polyméry začínajú strácať účinnosť ihneď po ich reakciách a po cca 20 sekundách sa účinnosť výrazne zníži. Pre zabezpečenie maximálnej retencie s kationovými polyacrylamidmi, sa musia dávkovať asi tri sekundy pred nátkom. / 7,8 /

4 Miešanie

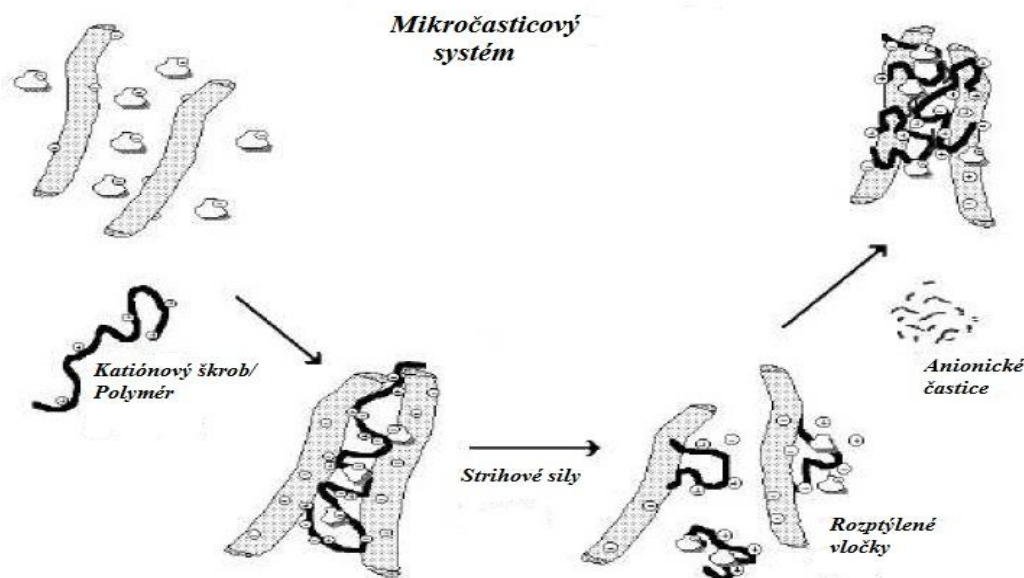
Retenčné prostriedky sú obvykle dávkované vo forme zriedených roztokov, aby bolo zaručené dobré miešanie.

Lepšie miešanie retenčných prostriedkov v nátku môže byť posilnené tým, že sa retenčný prostriedok pridáva do viacerých miest súčasne, alebo sa zvýši turbulencia nátku.

Miešanie môže byť zlepšené pridaním polyméru zo slučky. V slučke existuje mnoho dávkovacích bodov pre polyméry a primeraná turbulencia sa tvorí v celej slučke. / 4 /

Mikročasticové retenčné systémy

Mikročasticové systémy prinášajú účinnejšie odvodnenie a lepšiu bilanciu odvodňovania, retencie a formácie oproti tradičným retenčným systémom. Mikročasticové retenčné systémy sa stále častejšie používajú pre retenciu jemného podielu vlákien a zlepšenie odvodnenia počas výroby papiera, a to najmä pri výrobe jemných papierov. Komerčne je dostupných niekoľko kombinácií mikročasticových retenčných systémov. Hlavným rozdielom medzi týmito systémami je typ použitých mikročastíc, ako aniónový oxid kremičitý, aniónový hydroxid hlinitý a aniónové gélové častice zosieťovaného akrylátu, bentonit a micropolyméry. / 9 /



Obr. 4 Schématický obrázok ukazuje počiatočnú adsorpciu a mostíkovú flokuláciu kationického polyméru (škrob s vysokou molekulovou hmotnosťou alebo syntetický polymér) a reflokuláciu účinkom anionických mikročastíc./3/

Flokulácia mikročasticovými systémami je iná, ako u dvojzložkových polymérnych systémov, ale presný mechanizmus nie je známy. Bolo tiež preukázané, že stupeň flokulácie použitím mikročasticových systémov môže byť vysoký. Je tu domienka, že rozdiel medzi mikroflokuláciou a konvenčnou flokuláciou spočíva v schopnosti reflokulácie flokúl po ich strihu. Veľkosť pretvorených vločiek je malá. Tieto mikrofloky sú rovnomerne rozložené po celom liste papiera a preto distribúcia plniva, ako aj jemného podielu je rovnomerná. / 1 /

Súčasné mikročasticové systémy možno rozdeliť do nasledujúcich kategórií, v závislosti na type použitej mikročastice:

- Koloidný oxid kremičitý
- Bentonit
- Mikropolymér

Tieto systémy môžu byť použité v rôznych kombináciách, ako ukazuje tab.II.

Tabuľka II Typické kombinácia mikročasticových retenčných systémov/10 /

Oxid kremičitý	Kationový škrob Kationový polyakrylamid Koloidný SiO ₂	Koloidný SiO ₂ Koloidný SiO ₂ Kationový polyakrylamid
Bentonit	Kationový polyakrylamid Bentonit Bentonit	Bentonit Kationový polyakrylamid Neionový polyakrylamid
Mikropolymér	Kamenec Kationový polyakrylamid + Kamenec Aniónový polyakrylamid + Kamenec	Mikropolymér Mikropolymér Mikropolymér

Účinnosť tvorby vločiek môže byť prezentovaná nasledujúcimi vzorcami :

$$E_{\mu\text{part}} = 2\theta\tau (1-\tau)$$

kde

$E_{\mu\text{part}}$ je účinnosť tvorby flokúl pôsobením mikročastíc

τ je pôsobenie medzi mikročasticami a polymérom s vysokou molekulovou hmotnosťou

$$E_{\text{Bridge}} = 2\theta\tau (1-\tau) (1-\theta)$$

kde

E_{Bridge} je účinnosť tvorby mostíkov pôsobením polyméru s vysokou molekulovou hmotnosťou

θ je pôsobenie polyméru s vysokou molekulovou hmotnosťou

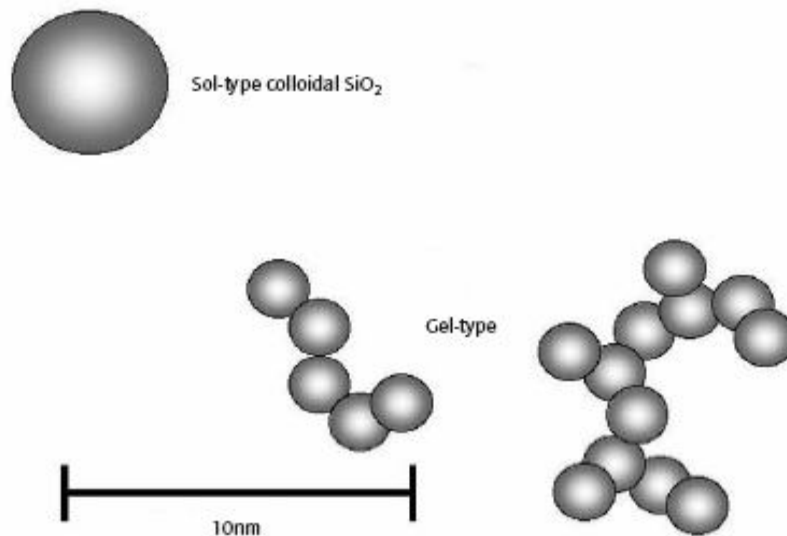
τ je pôsobenie medzi mikročasticami a polymérom s vysokou molekulovou hmotnosťou

Vločkovanie pôsobením mikročasticového retenčného systému je súčtom $E_{\mu\text{part}}$ a E_{bridge} /11 /

Mikročastice

1. Oxid kremičitý

Veľkosť primárnych častíc v komerčne dostupnom koloidnom oxide kremičitom sa obvykle pohybuje v rozmedzí 1-5 nm. Vzhľadom k tomu, základné častice sú neporézne a približne okrúhle, uvedené rozmery predstavujú povrch v rozmedzí od 500-3000 m²/g. /12 /



Obr.5 Typické častice SiO₂ /12/.

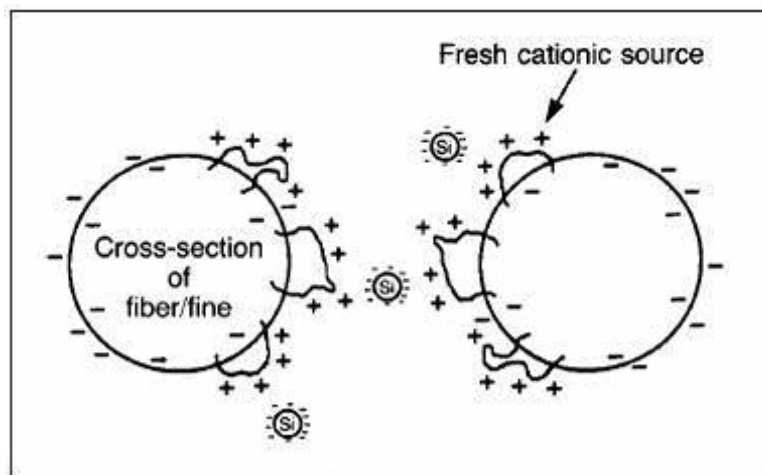
Povrch oxidu kremičitého môže byť opísaný ako kyslý, čo znamená, že protóny oddelené od silanolových skupín, zanechajú za sebou záporný náboj. Disociácia, ako aj hustota zvýšenia povrchového náboja rastie s pH. Rovnako ako veľkosť plochy a negatívny povrchový náboj, môže sa tiež meniť štruktúra produktov oxidu kremičitého. Základné častice môžu existovať ako samostatné subjekty, ktoré sa potom môžu spájať do strapcov, alebo reťazí pri ich príprave. /12 /

Ak je oxid kremičitý pridávaný v disperznej forme k vodolátke neošetrených vlákien, nič sa nestane. Vlákna ani neflokulujú ani sa nerozptýľujú a nedochádza k žiadnej zmene v rýchlosti uvoľňovania vody, keď je vodolátka na site. Negatívne nabité častice majú malú interakciu s negatívnym povrchom neošetrených vlákien. Polyelektrolit s vysokou

hmotnosťou, zvyčajne kationového náboja, je nutné pridať pre významnú podporu stupňa odvodnenia alebo retencie jemného podielu častíc. /12 /

Presný mechanizmus nie je známy. Schopnosť koloidných SiO_2 reflokulovať po strihu je hlavný rozdiel medzi mikroflokuláciou a konvenčnou flokuláciou. Keď sú narušené bežné vločky, nemôžu sa reformovať tak ľahko, ako vločky tvorené pomocou oxidu kremičitého. Oxid kremičitý pomáha pri náprave premostení. Distribúcia mikroflokúl v hárku papiera, je oveľa lepšia, čo vedie k lepšej formácii papiera. Mikročastice sú obvykle dávkané za triedič, pričom pomocný retenčný prostriedok pred triedič. Mikročastice vytvárajú možnosť zvýšenia prvej priechodovej retencie a retencie popola bez preflokulácie. / 1 /

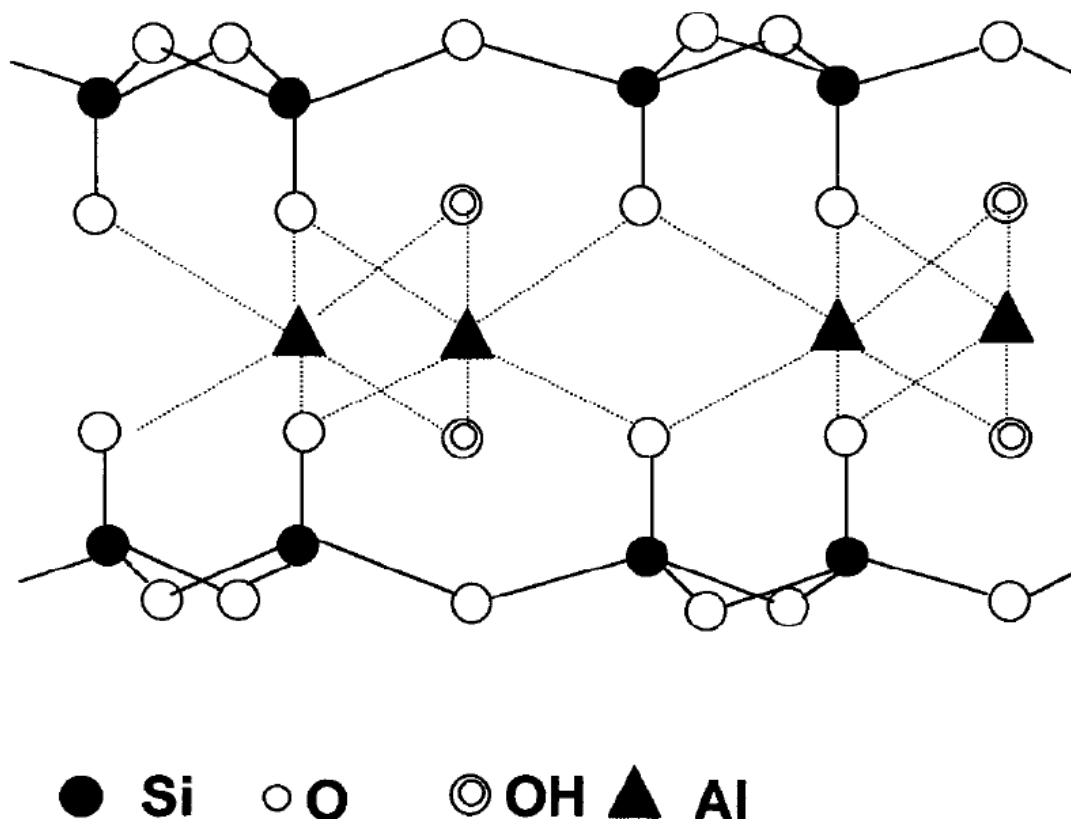
Oxid kremičitý sa tradične používa v papierenskom priemysle spolu s kationovými škrobmi, za účelom zlepšenia odvodnenia vodolátky a nie s polyelektrolytmi.



Obr. 6 SiO_2 premost'ovanie /1/

2. Bentonit

Bentonit sa skladá hlavne z montmorilonitov so stopami oxidu kremičitého, kremeňa a ďalších ílovitých látok. Jednotlivá štruktúra montmorilonitov vytvára veľmi veľký povrch a náboj po rozpustení vo vode. V suchom stave, sa tento hlinitokremičitanový íl skladá z naskladaných dioctahedral vrstiev s hrúbkou asi 1 nm s jednotkovým vzorcom $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, v ktorých časť Al iónov je nahradená kationmi nižšej valencie, ako sú Na, Mg, Li, a pod. Tento vytvára nerovnováhu náboja, ktorý je kompenzovaný prítomnosťou vymeniteľných kationov na povrchu dosiek. Teoretická plocha montmorilonitu je asi $800 \text{ m}^2 / \text{g}$. Kationová výmenná kapacita závisí na nahrádzajúcom katione, ale je obvykle rádovo 1 meq/g . To vedie k veľmi vysokému povrchovému náboju asi $0,2 \text{ }^\circ \text{C m}^2$, v porovnaní s celulóзовým povrchovým nábojom asi 0.015 C/m^2 . /13 /



Obr.7 Všeobecná štruktúra bentonitu

Medzivrstevný priestor, s hrúbkou asi 0,3 nm, obsahuje ako vymeniteľné katióny aj vodu. Vzhľadom k nedostatku náboja, okraje dosiek sú pozitívne nabité. Keď je suchý montmorilonit miešaný s vodou, vodné molekuly rýchlo prenikajú do medzivrstvového priestoru. Pri nízkom obsahu vody, dochádza k napučaniu štruktúry, čo spôsobuje rozšírenie medzivrstvového priestoru o niekoľko nanometrov. Avšak, dosky zostanú spolu pravdepodobne v dôsledku van der Waalsovej príťažlivosti. Čím viac vody sa pridá, vytvára sa na doskách dvojité elektrické vrstvy a zvyšuje sa elektrostatický odpor vrstiev. V dôsledku napučievania, príťažlivosť van der Waalsových síl sa znižuje a štruktúra sa stáva menej stabilná. / 13 /

Stupeň napučania závisí od koncentrácie soli a kationového náboja. Rozlišujeme dva typy bentonitu, sodíkový a vápnikový. Prírodný sodíkový typ bentonitu má lepšie napučiacie vlastnosti. Napučiacie vlastnosti vápenatého typu bentonitu sa zlepšuje aktiváciou hydroxidom sodným (syntetický sodný bentonit), t.j. výmenou iónov vápnika za sodíkové ióny. V suchom stave, merný povrch je nízky (asi 12 m² / g), ale dosahuje 300 do 400 m² / g po napučaní vo vode. Upravená forma čistého montmorilonitu môže dosahovať až 1 000:1. Špecifický povrch môže byť až 800 m² / g, vďaka svojej veľkej povrchovej ploche a vysokej iónovej výmennej kapacite. / 3 /

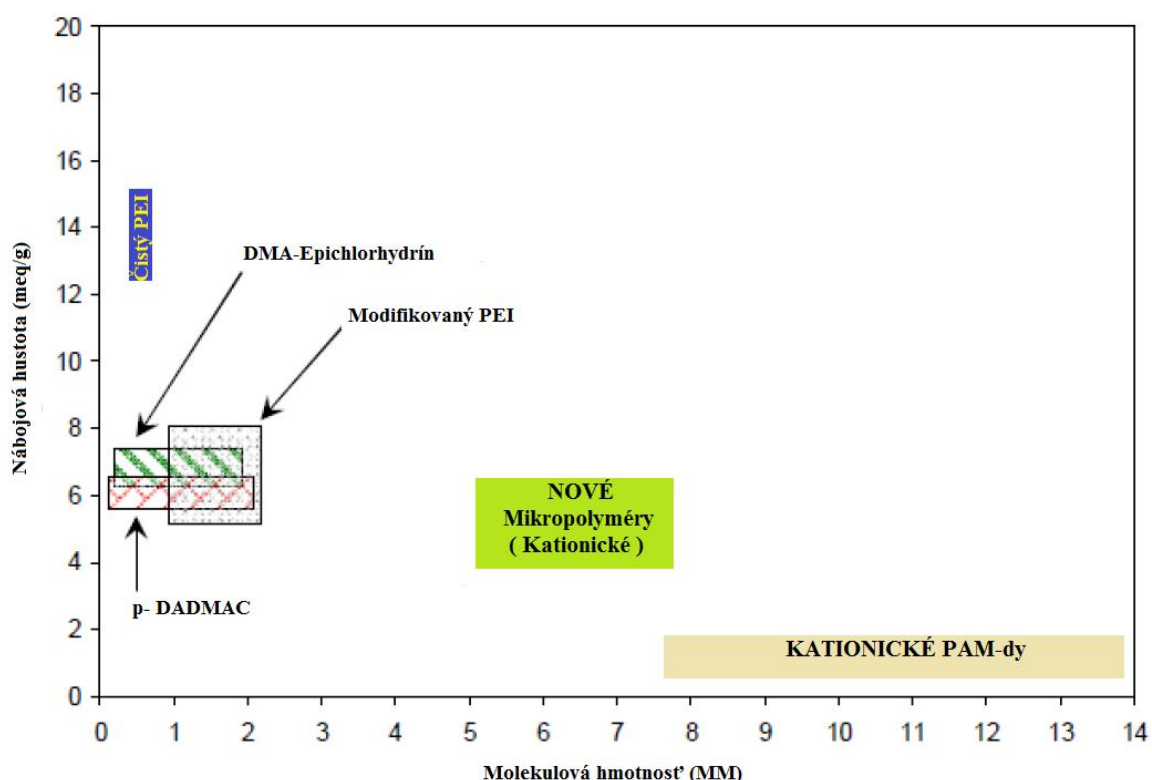
3. Micropolyméry

Polyméry s dlhým reťazcom a s vysokou molekulovou hmotnosťou, polyakrylamidy (PAM), sú účinné pri celkovej retencii. Všeobecne sú tieto nízko nabité polyméry lineárne, aj keď sa tiež používajú niektoré rozvetvené alebo štruktúrované formy. Lineárna verzia je stále najčastejšie používané usporiadanie.

Ak chceme mať dostatočnú retenciu jemného podielu a plnív PAM-dy vyžadujú tvorbu väčších vločiek cez premostenia . V prítomnosti plniva, PAM-dy môžu aglomerovať častice plniva, tým účinne zvyšovať priemernú veľkosť minerálnych častíc, čo môže ohroziť optickú účinnosť . So zmenami v distribúcii plniva v liste papiera a zmenami vo veľkosti častíc, môže súvisieť zhoršenie opacity a formácie listu, ako aj ostatné fyzikálne vlastnosti./14 /

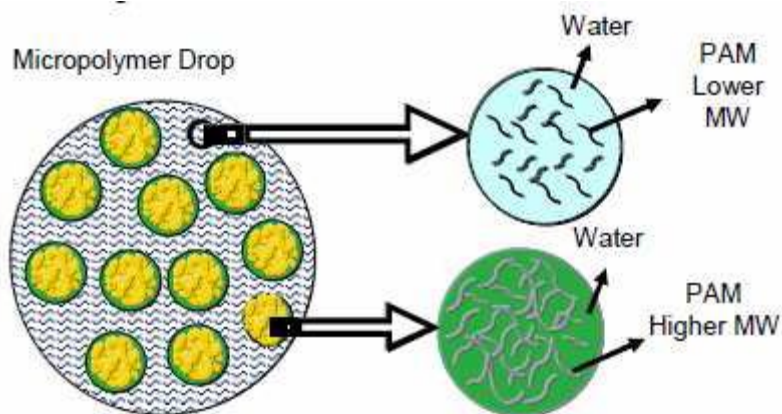
Nová generácia mikropolymérov umožňuje flokuláciu a následnú tvorbu takej štruktúry listu, ktorý maximalizuje odvodnenie vo formovacej zóne bez lisovania. Technológia použitia mikropolymérov je tiež veľmi efektívna pre retenciu uhličitanu vápenatého aj kaolínu. Tieto polyméry sú syntetizované kationovým alebo aniónovým nábojom . / 14 /

Obrázok 8 ukazuje rozdiel v nábojovej hustote a molekulovej hmotnosti medzi novými kationovými mikropolymérmí, konvenčnými lineárnymi kationovými PAM a koagulantami s krátkym reťazcom a vysokým nábojom./14 /



Obr. 8 Nábojová hustota versus molekulová hmotnosť rôznych kationických polymérov /14/

K syntéze sa používajú kationové polyakrylamid polyméry s kontrolovanou molekulovou hmotnosťou, polymerizované v koagulačnej matrici. Výsledkom je sústava polymérov s vysokou hustotou náboja a nízkou molekulovou hmotnosťou ako aj polyméry s vyššou molekulovou hmotnosťou strednej kationicity. Táto metóda je znázornená na nasledujúcom obrázku 9./14 /



Obr.9 Schéma novej technológie mikropolymerov./14/

Komerčné mikročasticové systémy

1. Nalco Ultra POSITEK

Ultra POSITEK je produktom spoločnosti Nalco, kde flokulant možno zvoliť z množstva produktov. Mikročastice použité v tomto systéme sú známe pod názvom Nalco 8692. Hlavným mechanizmom v tomto systéme je kationický polymér a aniónové mikročastice./15 /

2. CIBA Hydrocol

Tento dvojzložkový systém sa skladá polyakrylamidu a mikročastíc bentonitu. Polymér s vysokou molekulovou hmotnosťou sa pridá už do riedkej látky a premostovacia flokulácia je v podstate rozbíjaná pôsobením odstredivého čerpadla a ďalšími strihovými silami počas transportu látky k nátokovej skrini. V narušených vločkách je polymér rozdeľovaný rovnomerne po vláknach a časticiach plniva, takže ich povrch má riadený kationový náboj. Mikročasticová flokulácia je vyvolaná pridaním upraveného bentonitu. Tento mechanizmus vytvára menšie, jednotné vločky v porovnaní s normálnou flokuláciou s premostovacím mechanizmom./16 /

3. CIBA Telioform

Ciba Telioform je systém kombinácie mikropolymeru a mikročastíc. To pozostáva z kationového flokulantu, bentonitu / oxid kremičitého a aniónového mikropolymeru. Systém môže tiež obsahovať aj štvrtú zložku vo forme koagulantu. Telioform systém v laboratórnych testoch a skúškach na PS preukázal, že je možné tmiť účinok retencie, odvodnenia, čo je dôležité pre formáciu a kvalitu tlače. To je obzvlášť efektívne z hľadiska nákladov pri použití na vysokorýchlostných PS s dvojitým sitom, kde bolo ťažké dosiahnuť dobrú retenciu popola bez nepriaznivého vplyvu na formáciu. Tiež sa osvedčil na menších strojoch s former zostavou, ktoré vykazujú rýchly voľný odtok a odvodnenie vodolátky, čo prispieva k zlej formácii listu. /17/

4. KemForm

Kemira KemForm je nový mikročasticový systém, ktorý využíva novú generáciu kationových aj aniónových mikropolymérov. K dispozícii sú tri hlavné variácie, ktoré využívajú tieto mikropolyméry:

- KemForm S
 - o Mikropolymér (kationový alebo anionický) + koloidný oxid kremičitý + flokulant (kationový alebo anionický PAM alebo škrob)
- KemForm B
 - o Mikropolymér (kationový alebo anionický) + bentonit + flokulant (kationový alebo anionický PAM alebo škrob)
- KemForm P
 - o Mikropolymér (kationový alebo anionický) + flokulant (kationový alebo anionický PAM alebo škrob) + optimálny anorganický promotér (PAC / ACH / Alum)
 - o KemForm P obvykle využíva aniónový mikropolymér

Unikátne zloženie a štruktúra tejto novej generácie mikropolymérov im umožňuje zvýšiť odvodnenie vodolátky a zároveň zvýšiť retenciu vo vodolátkach s nízkym aj vysokým obsahom popola. Papier vyrobený pomocou KemForm systémov dosahuje lepšie pevnostné parametre v ťahu aj dotrhnutí./18 /

5. Eka Chemicals Compozil

Compozil je mikročasticový systém, ktorý využíva kationový škrob a aniónový oxid kremičitý. Retenčný mechanizmus Compozil je komplexný. Súčasťou je tradičná flokulácia premostovaním a spájacia flokulácia. Oxid kremičitý adsorbovaný na škrob tvorí sieť veľmi malých vložiek po ich rozdelení strihovými silami. Takáto sieť vložiek poskytuje dobrú formáciu a retenciu. Zlepšuje sa tiež odvodnenie a dobrá retencia škrobu zlepšuje pevnostné parametre./15 / Compozil S je upravená verzia Compozil. Compozil S je určený pre uzavreté vodné systémy. Compozil S používa kationový škrob a modifikovaný oxid kremičitý. Compozil P je určený pre vysokorychlostné odvodnenie a lepšiu retenciu, bez zhoršenia formácie. Compozil P používa kationový polyakrylamid a štruktúrovaný oxid kremičitý./15 /

6. Hydrozil

Hydrozil je mikročasticový systém, ktorý sa používa v alkalickom prostredí procesu výroby papiera. Kationová zložka je škrob a ako aniónová zložka sa používa zrážaný hydroxid hliníka. Aniónový koloidný hydroxid hlinitý funguje ako premostovacia zložka medzi jemným podielom a vláknami. Kationaktívny škrob sa viaže na vlákna a tvorí kationové miesta, na ktoré potom hydroxid hlinitý viaže jemný podiel. Preto Hydrozil systém vykazuje dobrú retenciu jemného podielu a dobré odvodnenie. /15 /

7 Buckman Mosaic

Buckman Mosaic je retenčný systém, ktorý zahŕňa 2-4 komponenty. Využíva buď anorganické mikročastice a / alebo organické kationové mikropolyméry. Voliteľná tretia a štvrtá zložka môže byť buď PAM a / alebo kationový polyelektrolyt.

LITERATÚRA:

1. Terrence M. Gallagher, Retention: The Key to Efficient Papermaking, Nalco Chemical Company, Naperville, IL, USA. Originally presented at the TAPPI Neutral/Alkaline Papermaking Short Course, Orlando, Florida, Október 16-18, 1990.
2. Kosonen, M., Muhonen, J., Kinnunen, J.S., retention of fibers, fillers and fiberfines at individual dewatering elements of the gap former, TAPPI Paper Summit 2002
3. Norell, M., Johansson, K., Person, M., Retention and Drainage, *Papermaking Science and Technology 4: Paper Chemistry*, Neimo, L.(ed.), Fapet Oy, Helsinki, 1999 43 – 71 p.
4. Saharinen, E., Hydrodynaamisten tekijöiden rooli paperikoneen viiraretentionsa, Licenciate work, University of Helsinki, Department of polymer chemistry, 1994.
5. Beck, U., Muller, F., Goosens, J. W. S., Rohleff, E., Tretter, H., *Theoretical and practical contributions to the solutions of retention problems*, Wochbl. Papierfabr. 105 (1977) 391.
6. Van de Ven, T. G. M., Fundamentals of Papermaking, 9th FRS, Cambridge 1989, 471 s.
7. Ryti, N., *Paperitekniiikan perusteet*, Otava kustantamo, Espoo, 1980, 169s
8. Petander, L., Kemiälliset ilmiöt retention hallinnassa ja retentioaineet, Märkäosan kemiälliset ilmiöt ja niiden hallinta, Finn-Fiber Oy, Kouvola, 8-9.2000
9. Swerin, A., Glad-Nordmark, Gunborg., Sjödin, U., Silica based microparticle retention systems. *Paperi ja Puu* 77 (1995), 215– 22
10. Mizra, S., Conyngham, M., Covarrubias, R., New advances in microparticle retention technologies, 56th Appita Annual Conference, Rotorua, New Zealand 18-20 March 2002
11. Swerin, A., Flocculation and fibre networkstrenght in papermaking suspensions flocculated by retention aid systems, doctoral thesis, TRITAPMT Report, Stockholm, 1995, 254 p.
12. Hubbe, M., Nanotechnology in wet end chemistry, PIRA, 30th March, 2006, <http://profitthroughinnovation.com/content/view/127/>, accessed on the April 21, 2009
13. Asselman, T., G. Garnier Adsorption of Model Wood Polymers and Colloids on Bentonites. *Colloids and Surfaces, A*, 168, pp. 175-182 (2000)
14. Polverari, M., Lewis, C., New micropolymer technologies for increased drainage and retention for both wood and non wood containing furnishes, Kemira Chemicals Inc, 2006
15. Moore, G., Retention practices – The use of chemical systems to enhance retention and drainage characteristics, Paperex 99, International Conference on Pulp& Paper, Tappi Press, New Delhi, December 1999, s. 270-290
16. Ciba Hydrocol system, technical information [http://www.acat.com/files/datasheets/57/HYDROCOL_ALLG\(TMBEN\).pdf](http://www.acat.com/files/datasheets/57/HYDROCOL_ALLG(TMBEN).pdf) , accessed at April 21, 2009
17. Harris, N., Ford, P., Spada, A., Decoupling – The latest developments in retention and drainage technology, TAPPSA January 2005

18. Polverari, M., Lewis, C., Strengell, K., Kemform – Launch of Total Retention Concept, KCFL P&P, April 16th 2008, Shanghai, China