

**Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s, Pulp and Paper Research Institute,  
Dúbravská cesta 14, 841 04 Bratislava**



## ***V ý s k u m n á   s p r á v a***

**Názov APVV projektu: Eliminácia lepidých nečistôt pri spracovaní zberového papiera**

**Názov etapy : Vypracovanie odbornej literárnej rešerši v oblasti eliminácie lepidých nečistôt pri spracovaní zberového papiera**

**Názov správy : Charakterizácia lepidých nečistôt a spôsoby ich eliminácie**

**Autori správy :** Ing. Vladimír Kuňa, Ing. Jozef Balberčák, Ing. Vladimír Ihnát PhD., Ing. Peter Medo, Ing.Elena.Opálená, Ing.A.Pažitný

Číslo VÚPC : 5034

VS : 3263

|                                                                                                                                                                                  |                                        |                                        |                              |  |                                                       |  |                            |  |  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------|--|-------------------------------------------------------|--|----------------------------|--|--|
| 1. Číslo projektu: APVV- 16-0409                                                                                                                                                 |                                        |                                        |                              |  | č.VÚPC : 5034                                         |  |                            |  |  |
| 2. Prírastkové číslo: 3263                                                                                                                                                       |                                        |                                        |                              |  | 3. Podpis originálu riad. úseku                       |  |                            |  |  |
| 4. Názov a adresa riešiteľského pracoviska:<br>Výskumný ústav papiera a celulózy a.s., Lamačská cesta 3, 841 04 Bratislava<br>Tel. (00421 7) 594 18 644 Fax (00421 7) 547 76 537 |                                        |                                        |                              |  |                                                       |  |                            |  |  |
| 5. Vedúci riešiteľského pracoviska:<br><br>Ing. Štefan Boháček, PhD.<br>generálny riaditeľ a.s.                                                                                  |                                        |                                        |                              |  | 6. Vedúci projektu:<br>Ing. Vladimír Kuňa             |  |                            |  |  |
|                                                                                                                                                                                  |                                        |                                        |                              |  | 7. Riešiteľ číastkovej úlohy:<br>Ing. Jozef Balberčák |  |                            |  |  |
|                                                                                                                                                                                  |                                        |                                        |                              |  | 8. Druh úlohy : štátna                                |  |                            |  |  |
| 9. Názov projektu: Eliminácia lepidých nečistôt pri spracovaní zberového papiera                                                                                                 |                                        |                                        |                              |  |                                                       |  |                            |  |  |
| 10. Názov etapy : Vypracovanie odbornej literárnej rešerši v oblasti eliminácie lepidých nečistôt pri spracovaní zberového papiera                                               |                                        |                                        |                              |  |                                                       |  |                            |  |  |
| 11. Autor správy: Ing.V.Kuňa, Ing. J.Balberčák, Ing.V. Ihnát, PhD., Ing. P. Medo, Ing.E.Opálená, Ing.A.Pažitný                                                                   |                                        |                                        |                              |  |                                                       |  |                            |  |  |
| 12. Názov správy: Charakterizácia lepidých nečistôt a spôsoby ich eliminácie                                                                                                     |                                        |                                        |                              |  |                                                       |  | 13. Druh správy: priebežná |  |  |
| 14. Dátum ukončenia správy<br>03 .2018                                                                                                                                           | 15. Číslo zväzku                       | 16. Počet strán textu<br><br>26        | 17.Počet samostatných príloh |  | 18. Počet citovaných prameňov<br>18                   |  |                            |  |  |
| 19. Počet výtlačkov správy<br>3                                                                                                                                                  | 20. Dátum začiatku výskumu<br>06. 2017 | 21. Dátum ukončenia výskumu<br>12.2017 | 22. Znak MDT                 |  |                                                       |  |                            |  |  |
|                                                                                                                                                                                  |                                        |                                        | 23. Stupeň utajenia          |  |                                                       |  |                            |  |  |
| 24. Kľúčové slová: hygienické papiere, lepidé nečistoty, makrostickies, triedenie, flotácia                                                                                      |                                        |                                        |                              |  |                                                       |  |                            |  |  |
| 25. Správa je uložená vo VTEI VÚPC,a.s.                                                                                                                                          |                                        |                                        |                              |  |                                                       |  |                            |  |  |

## **O b s a h**

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| ÚVOD .....                                                                   | 4  |
| EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....                                                    | 5  |
| 1. Zdroje mikro a makrostickies pri spracovaní papiera .....                 | 5  |
| 2. Rozdelenie a klasifikácia lepivých nečistôt .....                         | 7  |
| 3. Mechanizmus tvorby stickies v procese spracovania zberového papiera ..... | 8  |
| 4. Metódy stanovenia stickies .....                                          | 10 |
| 5. Spracovanie recyklovaného papiera .....                                   | 11 |
| 6. Chemické spôsoby riadenia eliminácie stickies .....                       | 16 |
| 7. Laboratórne skúšky odstraňovania lepivých nečistôt .....                  | 18 |

## Ú V O D

Predkladaná výskumná správa je súčasťou riešenia projektu APVV-16-0409 s názvom:

### **Eliminácia lepivých nečistôt pri spracovaní zberového papiera**

Výskumná správa VS:3263 sumarizuje výsledky riešenia Etapy 1a čiastočne Etapy 2 s názvami :

#### **Etapa 1**

Vypracovanie odbornej literárnej rešerši v oblasti eliminácie lepivých nečistôt pri spracovaní zberového papiera

#### **Etapa 2**

Laboratórna aplikácia navrhutej technológie pri eliminácii lepivých nečistôt z tmavých druhov zberového papiera VL5 a VL2

Vo výskumnej správe VS 3263 sú zhrnuté najnovšie poznatky z oblasti eliminácie lepivých nečistôt v procese spracovania zberového papiera. Súčasťou správy sú aj výsledky laboratórneho testovania rôznych procesov a kombinácie chemikálií, pri eliminácii lepivých nečistôt z tmavých druhov zberového papiera.

**Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy číslo APVV-16-0409.**

## Experimentálna časť

Výroba hygienických papierov, je dôležitým segmentom vo výrobe papierov na Slovensku. Produkcia hygienických papierov v roku 2015 dosiahla na Slovensku 139 000 ton, čo predstavuje až 19% z celkového množstva vyrobených papierov, kým v celosvetovom meradle predstavuje podiel hygienických papierov z celkovej výroby papierov len 7 %. Na báze buničín bolo na Slovensku vyrobených 70 000 ton a na báze zberového papiera 69 000 ton hygienických papierov, čo predstavuje cca 50% z celkovej produkcie hygienických papierov. Hygienické papiere sú zároveň významným exportným artiklom, keď až 65% produkcie sa exportuje. So zvyšovaním recyklácie zberového papiera sa zároveň zvyšuje v zberovom papieri obsah nečistôt a nežiaducich látok, čím sa zhoršuje jeho kvalita.

### 1. Zdroje mikro a makrostickies pri spracovaní zberového papiera

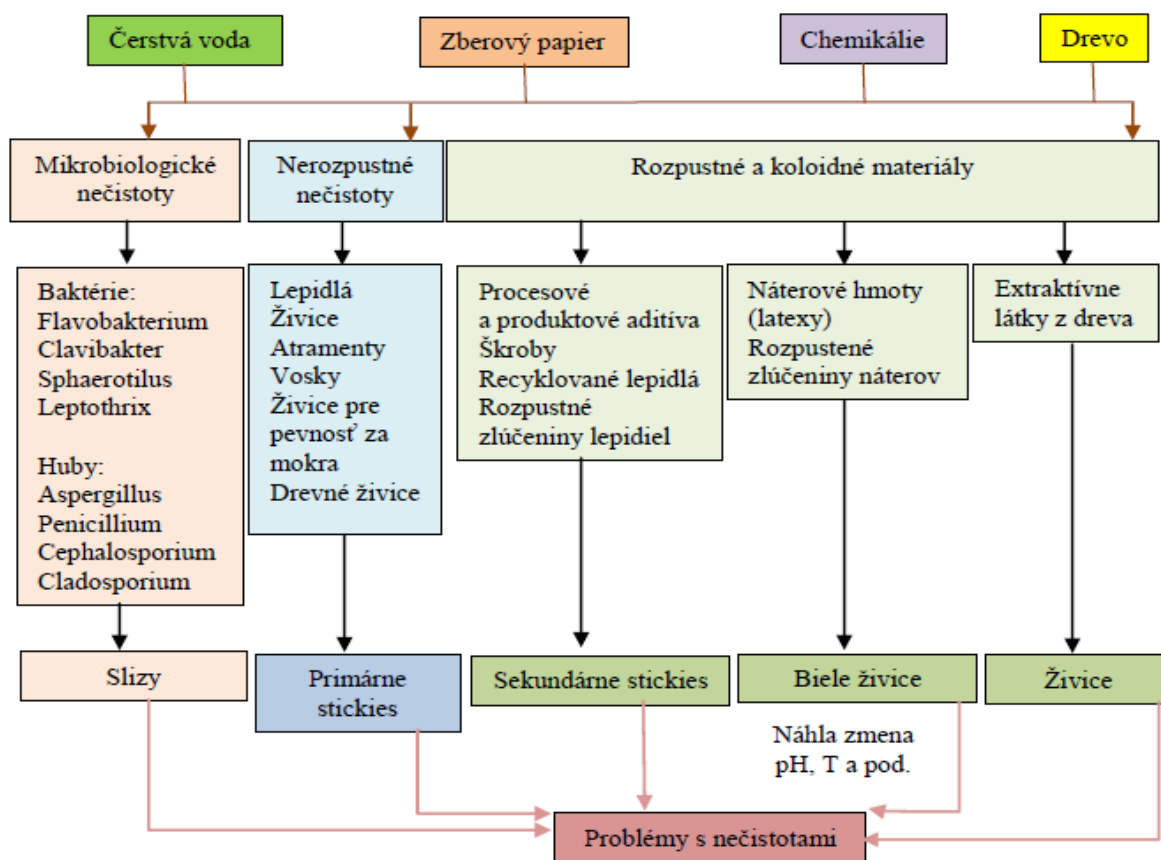
V zberovom papieri sa nachádzajú rozličné zdroje a typy nečistôt. (Obr.1) Sú to rôzne mikrobiologické nečistoty, nerozpustné nečistoty ako sú lepidlá, živice, plnivá, prostriedky pre pevnosť za mokra a rozpustné koloidné materiály, ako sú náterové hmoty, latexy. Tieto prostriedky vytvárajú vo vzájomnej kombinácii celú radu lepivých nečistôt tzv. mikro a makrostickies.

Problémy spôsobené v procese výroby papiera pri použití recyklovaných vlákien vznikajú vďaka takzvaným lepivým nečistotám ( stickies ). Stickies sú definované ako lepivé častice, ktoré pochádzajú zo suroviny (odpadového papiera) používaného v procese recyklácie papiera [1].

Stickies môžeme nájsť v primárnej surovine ( buničina, recyklované vlákna ), v procesnej vode, ako aj v konečnom papierovom výrobku [2]. Treba poznamenať, že termín "stickies" nepredpokladá žiadne konkrétne chemické zloženie, je to skôr zmes organických látok prichádzajúcich do procesu so surovinami. Vlastnosti, ktoré majú spoločné, sú hydrofóbnosť, lepivosť, nízka povrchová energia, mäkkosť a deformovateľnosť [3]. Stickies sa topia pri 90-95 °C a 0,8 bar [4].

Lepivosť môže byť definovaná ako "tendencia priľnutia materiálu" v dôsledku zrážky s povrchom. Aby sa častice stali lepivými, musia dosiahnuť teplotu vyššiu ako je ich teplota skleného prechodu ( $T_g$ ). Väčšina organických nečistôt vykazuje hodnoty  $T_g$  v rozmedzí od 30 °C do 60 °C, čo je bežná teplota v technológii výroby papiera [5].

Obr.1 Zdroje mikro a makrostickies pri spracovaní zberového papiera



Hlavným zdrojom stickies sú lepidlá citlivé na tlak (PSA) vďaka ich trvalému termoplastickému stavu, ktorý spôsobuje ich trvalé lepenie. Tieto látky sú obsiahnuté hlavne v etiketách používaných na označovanie cien na rôznych výrobkoch atď. Ďalšou skupinou látok, ktoré sa považujú za stickies, sú lepidlá tavné za horúca, ktoré sú pri izbovej teplote pevné a zmäkčujú sa až pri teplotách medzi 65°C a 120°C, ale môžu sa vyskytovať aj pri teplote miestnosti. Určené je to predovšetkým ich chemickým zložením. Stickies tohto typu majú tendenciu ukladať sa hlavne na stacionárnych častiach zariadenia, ako sú potrubia a steny nádrží. Spôsobujú však aj zanášanie pohyblivých častí papierenských strojov, predovšetkým sít, plstí a valcov. Lepidlá, klasifikované ako horúce taveniny, sú hlavne plasty, ako je polyetylén a polypropylén [2].

Buničiny môžu obsahovať stickies vo forme drevenej živice. Drevné živice sú zmesou živичných a mastných kyselín, prírodných olejových materiálov a majú hydrofóbny charakter. Okrem toho majú tendenciu byť lepkavé a preto sú náchylné tvoriť usadeniny v papierenskom stroji [6].

## 2. Rozdelenie a klasifikácia lepidivých nečistôt

Existujú dva hlavné spôsoby klasifikácie stickies [2]:

- Podľa ich pôvodu:
  - Primárne
  - Sekundárne
- Podľa ich fyzikálnych alebo chemických vlastností:
  - Mikro stickies;
  - Makro stickies.

Primárne stickies sú lepidivé látky, ktoré vstupujú do procesu so surovinou. Tieto látky sú stickies, ktoré pochádzajú z tavných lepidiel, lepidiel prítomných v knihách, obáľkach, poznámkových etiketách, z náterov z časopisov atď. Väčšinou pozostávajú z organických materiálov, napr. styren-butadién, styren akrylové latexové lepidlá, kaučuk, vinyl-akryláty, polyizoprén, polybutadién atď. [7].

Sekundárne stickies sú výsledkom fyzikálnych a chemických interakcií, ku ktorým dochádza počas výrobného procesu [1]. Potenciálnym dôvodom tvorby sekundárnych stickies je šoková zmena kritických parametrov procesu, ako je teplota, pH a náboj, ktoré podporujú koloidnú destabilizáciu a aglomeráciu rozpustených a koloidných látok [2].

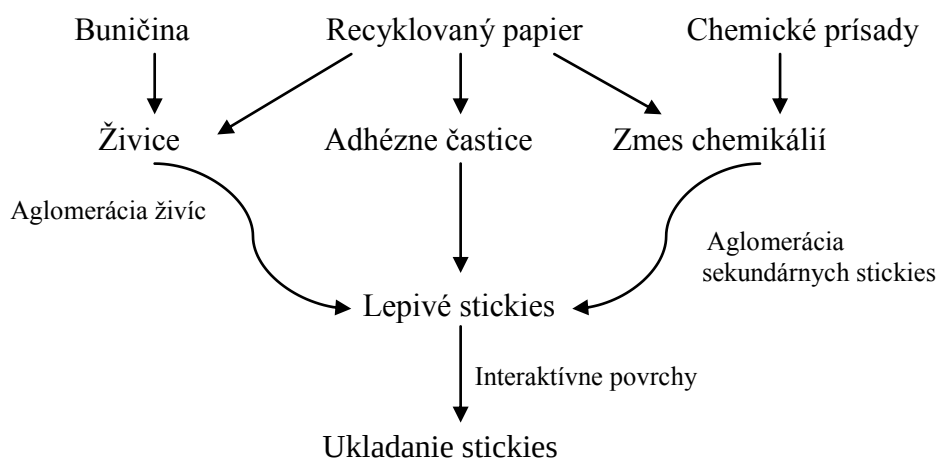
Klasifikácia na mikro a makro stickies sa určuje podľa veľkosti lepidivých látok. To sa určuje laboratórnym triedením, kde makro-stickies sú častice zadržané na laboratórnych sitách 100  $\mu\text{m}$  alebo 150  $\mu\text{m}$  a mikro-stickies sú lepidivé častice, ktoré prechádzajú cez tieto sitá, ale sú väčšie ako 1-5  $\mu\text{m}$  [1]. Podľa Doshiho môžu byť mikro-stickies ďalej klasifikované ako suspendované stickies (20 až 100  $\mu\text{m}$ ), dispergované stickies (1-20  $\mu\text{m}$ ), koloidné stickies (5-0,01  $\mu\text{m}$ ) a rozpustené stickies ( $<0,01 \mu\text{m}$ ) [8].

Klasifikácia stickies podľa veľkosti je potrebná kvôli rôznym postupom odstraňovania mikro a makro stickies, špecifickým metódam používaným na ich kvantifikáciu a rôznym stratégiám na minimalizáciu ich vplyvu na výrobu papiera [4]. Navyše veľkosť a koncentrácia stickies má veľký vplyv na kvalitu vyrábaného papiera a využiteľnosť papierenského stroja [9].

### 3. Mechanizmus tvorby stickies v procese spracovania zberového papiera

Aby sme sa mohli zaoberať príčinou tvorby stickies v procese, je dôležité porozumieť mechanizmom ich tvorby a akumulácie. Prvým krokom je pochopiť, aké typy stickies spôsobujú problémy (mikro, makro, primárne, sekundárne). Existujú dva hlavné mechanizmy, kvôli ktorým môže dôjsť k tvorbe nánosov: tvorba nánosov spôsobená prirodzenou lepivou povahou stickies a tokom látky v dôsledku destabilizácie koloidného materiálu [10].

Obrázok 2 schematicky popisuje možné interakcie medzi recyklovaným papierom, buničinou a chemickými prísadami. Živice prítomné v buničine môžu vytvoriť synergický účinok s mikro-stickies prítomnými v recyklovanom papieri a navzájom sa destabilizovať [10]. Chemikálie použité v procese môžu destabilizovať škodlivé látky prítomné v procese a spôsobiť tvorbu sekundárnych lepiwych látok. Ako už bolo spomenuté, stickies sú pomerne zložité látky a môžu obsahovať organický aj anorganický podiel.



Obr.2 Interakcie prispievajúce k tvorbe stickies depozitov.

#### *Destabilizácia rozpustných a koloidných látok*

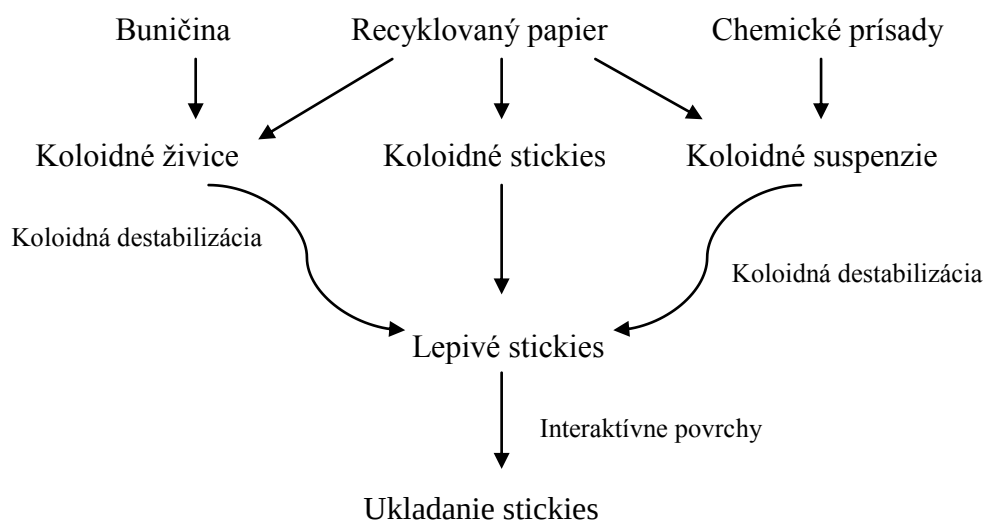
Z ekologických a ekonomických dôvodov bolo použitie vody v procese výroby papiera drasticky znížené v porovnaní s konvenčnými procesmi. Toto sa dosiahlo uzatvorením



procesu výroby papiera a maximálnym opätovným využitím procesnej vody po jej predbežnom vyčistení. Hoci tento trend bol vyhodnotený ako veľký úspech, uzavretie procesu viedlo k niekoľkým problémom, ktoré je ťažké riešiť. Jedným z najbežnejších problémov je nahromadenie rozpustených a koloidných látok (DisCo) v okruhu sitových vôd papierenských strojov [11].

DisCo vstupujú do procesu so surovinou (recyklované alebo natívne vlákna), ako zložky chemikálií používaných v procese a v čerstvej vode [10]. DisCo predstavujú jediný podiel znečisťujúcich látok, ktorý nemožno odstrániť konvenčnými procesmi, a preto sú problematické [10].

DisCo sú aniónové látky, nazývané aj "anionic trash" v dôsledku ich negatívneho náboja. Sú potenciálnymi zdrojmi tvorby nečistôt, ktoré môžu vytvárať stickies, pri ich destabilizácii spôsobenej fyzikálno-chemickým šokom, ako je elektrostatický šok, teplotný šok a destabilizácia odparovaním [12]. Mechanizmy tvorby stickies účinkom koloidnej destabilizácie sú schematicky opísané na obrázku 3.



Obr. 3 Interakcie prispievajúce k tvorbe sekundárnych stickies [2].

K elektrostatickej destabilizácii dochádza účinkom kationových polyelektrolytov prítomných v procese výroby papiera, ako sú retenčné prostriedky, odvodňovacie prostriedky alebo prostriedky zvyšujúce pevnosť za mokra. Tieto procesné chemikálie majú tendenciu reagovať s aniónovými koloidmi a rozpustenými látkami, prítomnými v procesnej vode a v dôsledku toho sa vytvárajú zrazeniny. Ďalšou príčinou elektrostatickej destabilizácie môže byť zmena vodivosti alebo tvrdosti vody [13].

Šoková zmena tvrdosti je spôsobená zmenou pH v procesoch, kde sa ako plnivo používa uhličitan vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ ). Rozpustnosť  $\text{CaCO}_3$  sa zvyšuje pri znižovaní pH. Pri pH nižšom ako 8 dochádza k podstatnému rozpusteniu  $\text{CaCO}_3$  v dôsledku čoho sa zvyšuje koncentrácia voľných iónov Ca [14]. Vápenaté ióny reagujú s „anionic trash“ a znižujú kationovú spotrebu, čo vedie k nižšej účinnosti kationových aditív na výrobu papiera, napríklad prostriedku pevnosti za mokra. To má za následok akumuláciu škodlivých látok v systéme výroby papiera. Rozpustené vápenaté ióny môžu tiež destabilizovať a aglomerovať koloidné častice, čo vedie k tvorbe nánosov na plstiach a sitách papierenského stroja a nečistotám v hotových papierových výrobkoch [15].

Destabilizácia odparovaním sa môže vyskytnúť v sušiackej sekcii, kde sa voda odparuje a zvyšuje sa koncentrácia škodlivých látok, čo vedie k vzniku zrazenín. Počas prvej časti sušenia, keď je medzi vláknami stále prítomná voľná voda, prúdi voda smerom k povrchu papiera a spôsobuje koncentrovanie DisCo. Teplota v sušiackej sekcii je nad teplotou mäknutia pre veľkú časť syntetických polymérov, čo spôsobuje ich agregáciu a tvorbu lepivých nečistôt. Tieto nečistoty zostávajú v papieri alebo sa vylepia na valcoch alebo plsti [12].

#### **4. Metódy stanovenia stickies**

V literatúre sa nachádza veľké množstvo meracích metód na stanovenie stickies. Existuje mnoho spôsobov, ako klasifikovať existujúce metódy [2] napríklad:

1. Podľa veľkosti rozmerov, ktoré sú stanovené:

- Makro
- Mikro

2. Podľa použitých mechanizmov stanovenia:

- Triedenie
- Adsorpcia
- Usadzovanie
- Zrážanie
- Extrakcia

V procese výroby papiera existujú dva hlavné spôsoby manipulácie so stickies, t.j. odstraňovanie stickies a prevencia tvorby depozitov. Prvou prioritou je odstrániť čo najviac stickies [1].

Proces manipulácie s recyklovanými vláknami je zložitejší ako proces spracovania primárnych vlákien. To je v prvom rade v dôsledku skutočnosti, že odpadový papier pozostáva zo zmesi rôznych typov vlákien alebo druhov papiera. Ďalším dôvodom je prítomnosť znečisťujúcich a škodlivých látok, ktoré môžu prispieť k tvorbe lepivých nečistôt [17].

Aby sa splnili požiadavky na kvalitu, musia sa znečisťujúce látky odstrániť. Ak nemožno odstrániť nečistoty, musia byť eliminované ich účinky. To sa dosiahne výberom vhodných technologických krokov spracovania zberového papiera, ktoré sú vhodné pre konkrétny proces a požiadavky na kvalitu [17]. Výraz "čistota" sa bežne používa s ohľadom na optické, chemické, koloidné, mikrobiologické a spracovateľské aspekty, napr. obsah piesku a stickies [17].

## **5. Spracovanie recyklovaného papiera**

Spracovanie recyklovaného papiera sa najčastejšie skladá z nasledujúcich prevádzkových krokov [16]:

Rozvlákňovanie → Čistenie → Triedenie → Pranie → Flotácia → Dispergácia → Bielenie

Postupnosť separačných krokov je postavená tak, že znečisťujúce a škodlivé látky sa krok za krokom odstraňujú použitím rôznych separačných kritérií, ako je veľkosť častíc, tvar a deformovateľnosť, hustota a povrchové vlastnosti častíc. Táto postupnosť jednotkových operácií závisí predovšetkým od vlastností suroviny a požadovaných vlastností konečného výrobku [16].

## *Rozvlákňovanie*

Proces recyklácie papiera začína zberom a manipuláciou s recyklovaným papierom. Ďalším krokom je triedenie a prísun papiera. Aby sa recyklovaný papier čo najviac využil, je recyklovaný papier roztriedený do niekoľkých kategórií [16]. V tomto štádiu sú odstránené aj nežiaduce kontaminanty, ktoré môžu zničiť zariadenie a akumulovať sa v systéme. Vykonáva sa to ručne alebo úplne alebo polomautomatickým triedením.

Po vytriedení sa recyklovaný papier ďalej vedie do bežného vysoko alebo nízko konzistenčného rozvlákňovača alebo do rozvlákňovacieho bubna. Tento krok slúži na uvoľnenie vlákien rozpustením suroviny, ako aj na odstránenie atramentu a náterov z povrchu papiera. Doba rozvlákňovania je v priemere 20 minút [16]. Výkonnosť procesu rozvlákňovania je dôležitým parametrom, pretože ovplyvňuje účinnosť následných čiastkových procesov, vlastnosti vodolátky v rôznych štádiách, ako aj výsledný produkt spracovania [18].

## *Triedenie*

Ďalšie oddeľovanie znečisťujúcich látok (polymérov používaných v katalógových chrboch, náterov, lepidiel a iných lepiivých častíc, kovových sponiek) sa uskutočňuje v procese triedenia, pri ktorom dochádza k deleniu na základe veľkosti, tvaru a deformovateľnosti škodlivých častíc [17]. Aby sa dosiahol požadovaný stupeň vytriedenia, je možné zaviesť niekoľko stupňov triedenia: hrubé triedenie, pred triedenie a jemné triedenie [16].

Účinnosť triedenia je hlavne ovplyvnená prevádzkovými parametrami, ako sú konzistencia vodolátky, rýchlosť rotora, priepustnosť vodolátky, podiel znečisťujúcich látok, ako aj charakteristiky vlákniiny, ako je stupeň mletia, distribúcia dĺžky vlákien, obsah popola a distribúcia veľkosti znečisťujúcich látok [17]. Odhaduje sa, že odstraňovanie makro stickies prostredníctvom triedenia sa pohybuje od 40% do 90% (v závislosti od metódy kvantifikácie stickies) [2].

Skupina výskumníkov zo Španielska zistila, že množstvo mikro stickies odchádzajúcich z triedenia pri strednej konzistencii je vyššie ako množstvo, ktoré vstupuje do triedenia. Podľa nich by to mohlo byť spôsobené šokom vápnika, výsledkom ktorého sú lepiivé mydlovo vápnikové mikro stickies. [3].

Jemné triedenie zvyšuje množstvo mikro a sekundárnych stickies, ktoré možno vysvetliť dvomi spôsobmi. Po prvé, šmykové sily môžu rozbiť časti väčších lepivých častíc, ktoré sa odstránia, a tým zvyšovať množstvo menších lepivých materiálov. Ďalším dôvodom by mohlo byť riedenie suspenzie vodolátky sitovou vodou z papierenského stroja, ktoré by mohlo obsahovať vysoké množstvo mikro stickies [3].

Triedenie, najmä jemné triedenie, je najefektívnejším spôsobom odstránenia makro stickies. Avšak niektoré časti makro stickies môžu stále pretiecť cez štrbiny sít kvôli svojej elasticite. Postupne sa zavádzajú sekvencie hrubého a jemného triedenia, aby sa zabránilo zapchávaniu sít, aby sa znížili straty vlákien a aby sa čo najviac zachytilo veľké množstvo stickies a iných nečistôt [19].

Treba poznamenať, že údaje opisujúce odstránenie stickies do veľkej miery závisia od metódy použitej na kvantifikáciu lepivých častíc. Pretože doteraz neboli vyvinuté úplne spoľahlivé metódy, tieto údaje dávajú iba hrubý obraz, aby mohli vyhodnotiť účinnosť rôznych separačných krokov v spracovateľskej linke [17].

### *Čistenie*

Čistenie je prevádzkový stupeň, v ktorom sa nečistoty odstraňujú pomocou odstredivých síl [17]. Čistenie sa uskutočňuje pomocou hydrocyklónov, kde sú kontaminanty a škodlivé látky oddelené od vlákniiny v dôsledku rozdielnej hustoty a hydrodynamických vlastností. Triediče ťažkých nečistôt odstraňujú čiastočky s vysokou hustotou, ako je piesok, kov, sklo a časť pazderia. Triediče ľahkých nečistôt na druhej strane odstraňujú nečistoty s nižšou hustotou ako voda, napríklad plasty s nízkou hustotou [16].

Výhodou čistiaceho kroku v porovnaní s triedením je schopnosť odstrániť veľmi malé a mäkké častice, ktoré nemusia byť odstránené triedením vzhľadom na ich veľkosť a deformovateľnosť. Tieto častice majú podstatne nižšiu hustotu ako voda a zvlhčené vlákna, a preto budú odstránené v tomto kroku [17]. Čistenie však neodstraňuje rozpustený a koloidný materiál [3].

Keďže lepivé častice pokrývajú širokú škálu látok, môžu mať vyššiu, rovnakú alebo nižšiu hustotu ako voda. Požadovaný stupeň odstránenia stickies v tomto štádiu je od 20 do 40% v závislosti od typu zariadenia. Odstránenie lepivých častíc v tomto kroku je však dosť nízke vzhľadom na skutočnosť, že čistenie nie je účinné na odstránenie častíc s hustotou okolo  $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ . Preto, aby sa dosiahol požadovaný stupeň odstránenia stickies, je potrebné

zaviesť niekoľko čistiacich krokov. To sa taktiež vykonáva s cieľom minimalizovať stratu vlákien [17].

### *Dispergácia a hnetenie*

Dispergácia sa dosiahne v dispergátoroch, ktoré spôsobujú, že zvyškové nečistoty a stickies sa zmenšia, oddeľujú atrament, ktorý stále priľne k vláknám, zmiešavajú vodolátku s bieliacimi činidlami [17]. Zistilo sa, že po dispergácii [20] sa dosiahne nárast mikro stickies o 60%.

### *Flotácia*

Vo flotácii sa rozdelí veľká škála častíc na základe ich povrchových vlastností [16]. Flotácia poskytuje vysoký výťažok vlákien, ale slabé fyzikálne vlastnosti vlákna v dôsledku obsahu jemného podielu vlákien [21].

Počas flotácie sa vzduch zavádza do buničiny s nízkou konzistenciou (0,8 - 1,5%) a hydrofóbne častice sú po pripojení k vzduchovým bublinám vynášané na hladinu. Pena obsahujúca pigmenty, ktorá sa vytvorila v procese, sa mechanicky odstráni na vrchu flotačnej bunky, prepadosť alebo vákuom [22]. Ako bolo spomenuté, flotácia je založená na povrchových vlastnostiach častíc a vyžaduje hydrofóbne a väčšie častice v porovnaní s práním, ktoré je výhodné pre hydrofilné častice.

Niekoľko čiastkových povrchových chemických procesov prebieha pri flotačnom odfarbovaní a hlavnými krokmi sú oddelenie atramentu od vlákien, aglomerácia atramentu, flotácia a tvorba peny. Opätovné viazanie sa atramentu na vlákno je nežiaduce, ale nastane a je obzvlášť problémom pre atramenty na báze vody. Aglomerácia častíc atramentu je potrebná na dosiahnutie flotácie, pretože malé častice sa neviažu na bubliny kvôli hydrodynamickým silám. Hybnosť malých častíc je príliš nízka a budú nasledovať prúdovú líniu okolo bubliny, zatiaľ čo väčšie častice sa s ňou zrazia a za priaznivých podmienok sa navzájom ovplyvňujú a pripájajú. Na dosiahnutie aglomerácie a ďalšie zlepšenie chemických interakcií medzi časticami atramentu a vzduchovými bublinami sa používajú kolektory, často vápenaté mydlá mastných kyselín [16].

Teoreticky by flotácia mala prispieť k účinnému odstraňovaniu mikro stickies kvôli ich hydrofóbnosti, čo uľahčuje pripojenie lepivých častíc k vzduchovým bublinám podobným spôsobom ako častíc atramentu. Navyše škodlivé častice, ktoré vstupujú do flotačného stupňa,

sú v rozsahu veľkosti, ktorý je pri tejto operácii priaznivý (10-100  $\mu\text{m}$ ) vďaka pred triedeniu , kde sa odstráni väčšina veľkých stickies [16]. Výskumníci z Paper Technology Center (CTP) v Grenoble zistili, že 81% mikro stickies sa odstráni v štádiu prvej flotácie. Pozorovali tiež, že stupeň post-flotácie je schopný odstrániť makro aj mikro stickies [20, 22].

Väčšina mikro stickies, ktoré boli zavedené do procesu v riediacom kroku po disperzii, sú odstránené v post-flotácii [20]. Avšak určité podmienky počas flotácie môžu mať za následok zníženie hydrofóbnosti lepivých častíc, čo vedie k nižšej separačnej účinnosti. To môže byť spôsobené tým, že povrchové napätie lepivých častíc je závislé od času, čo vedie k zníženiu povrchového napätia stickies po pridaní chemikálií používaných pri odfarbovaní vo flotačnom stupni. Ďalším dôvodom môže byť adsorpcia povrchovo aktívnych látok na povrchu stickies [17]. Slabé odstránenie stickies v priaznivom rozsahu veľkostí môže tiež nastať v dôsledku diskovej štruktúry prilnutých častíc, ktoré nie sú odstránené vzduchovými bublinami [17].

### *Pranie*

Počas prania, ktoré je v princípe filtračným procesom, sa zo suspenzie vodolátky odstránia častice menšie ako 30  $\mu\text{m}$ . Súčasne rozpustené a koloidné častice skončia vo filtráte a odstránia sa. Látky, ktoré sú odstránené v pracom stupni, zahŕňajú plnidlá a náterové častice, jemný podiel vlákien, mikro stickies a častice atramentu [17]. Nie je možné nájsť žiadnu informáciu o účinnosti pracieho stupňa z hľadiska odstraňovania stickies z dôvodu nedostatku spoľahlivých metód na meranie stickies v tomto rozsahu veľkostí. Preto sa najčastejšie používa obsah popola ako ukazovateľ účinnosti tohto stupňa [2].

### *DAF*

Deinkingova linka môže obsahovať až štyri jednotky DAF (prvá slučka, druhá slučka, slučka papierového stroja, odpadová voda, kal), ktorá je určená požiadavkami na kvalitu suspenzie vlákien [1]. DAF sa používa na odstraňovanie atramentu, stickies, živíc a iných nerozpustených pevných látok, ako sú jemné vlákna a hlina z technologickej a odpadových vôd. V DAF sú jemné častice aglomerované pomocou polymérnych flokulantov, aby bolo možné ich odstraňovať flotáciou [23].

Na rozdiel od flotácie, DAF nie je selektívna. Je to spôsobené poklesom tlaku, ku ktorému dochádza pri vypúšťaní rozpusteného vzduchu do vody, čo vytvára veľmi malé

bubliny. Mikro bubliny majú tendenciu zbierať všetky častice a priviesť ich na hladinu. Zistilo sa však, že DAF je účinný pri odstraňovaní mikro stickies a živíc [1].

Dôležité je udržiavať stabilný proces, aby sa zabránilo šokovým zmenám pH, teploty, vodivosti alebo náboja [1].

## 6. Chemické spôsoby riadenia eliminácie stickies

### *Dispergácia a fixácia*

Základom disperznej technológie je chemické zvýšenie tepelných a mechanických charakteristík procesu rozvlákňovania recyklovaného vlákna. Tieto charakteristiky rozvlákňovania spolupracujú na rozbalení veľkých lepiacich prvkov na malé, jemné častice. Disperzia stickies sa uskutočňuje s cieľom zlepšiť ich retenciu tým, že sa štiepia na malé, oddelené častice. V dôsledku zvýšenej retencie sa zabráňuje akumulácii stickies v sitovej vode, pretože skončia v konečnom papierovom produkte, a preto sú z procesu odstránené. Disperzná chémia taktiež pôsobí tak, že zabráňuje reaglomerácii stickies ich stabilizáciou.

Chemické mechanizmy zahŕňajú zmáčanie, emulgovanie, solubilizáciu a stabilizáciu. Chemikálie sa pridávajú do rozvlákňovača, aby sa zlepšila kvalita papieroviny, zabránilo sa usadzovaniu stickies v mokrej aj suchej časti papierenského stroja a vyriešili sa problémy s konvertíngom [24].

V globále sa výhoda tejto metódy znižuje, pretože sa papier môže recyklovať [1].

Fixácia pomocou kationových polymérov s nízkou molekulovou hmotnosťou a vysokou hustotou náboja sa používa na zlepšenie retencie dispergovaných stickies k aniónovým vláknám. Patentované kationové polyméry používané na retenciu stickies, sú Poly-DADMAC spolu s kyselinou akrylovou alebo akrylamidom. Tiež sa uvádza, že fixatíva môže mať pozitívny vplyv na zvýšenie interakcií medzi mechanickou buničinou a DIP [1].

### *Odstránenie lepivosti*

Detakfikácia je "odstránenie kontaktných adhézných vlastností" povrchov stickies. Taktiež sa vykonáva, aby sa zabránilo aglomerácii stickies a tvorbe veľkých častíc. Táto stratégia je založená na adsorpcii anorganického oddeľovacieho činidla na povrchu lepivých



častíc a tým na zníženie jeho lepivosti [24]. Najbežnejšie chemikálie používané na tento účel sú mastenec, bentonit, mletý uhličitan vápenatý (GCC), vyzrážaný uhličitan vápenatý (PCC) a chemikálie na báze hliníka [1].

Mechanizmy oddelenia závisia od použitej chemikálie. Napríklad jedným z najobľúbenejších odlučovačov mastenec je hydratovaný kremičitan horečnatý s vrstevnatou štruktúrou. Vďaka svojej hydrofóbnej povahe (na povrchu doštičiek) mastenec atakuje stickies, adsorbuje sa na ich povrchu, čím obaľuje lepkavý povrch stickies [1, 24].

#### *Ošetrovanie sita (Pasivácia stickies)*

Vytvorením rozpustného filmu, ktorý udržiava povrch materiálov papierenských strojov alebo valcov bez lepivosti, sa dá predísť vylepovaniu stickies. Neutralizácia povrchov sa dosiahne stabilizáciou kontaktných plôch. Chemikálie používané na túto aktivitu sú zvyčajne kationové polyméry s nízkou molekulovou hmotnosťou a polyméry s vysokou hustotou náboja, napr. vo vode rozpustné polyméry obsahujúce akrylamid a vinylacetát [1, 24].

Ošetrovanie sita sa vykonáva, aby sa zabránilo usadzovaniu lepivých častíc, ale neodstraňujú sa tým stickies už prítomné v procese [24].

## **7. Laboratórne skúšky eliminácie lepidých nečistôt v tmavom zberovom papieri**

Pri výrobe hygienických papierov v MT Žilina sa používajú rôzne druhy zberového papiera, z ktorého sú pripravované vodolátky s rôznou belosťou a rôznym obsahom plnív. Najrozšírenejšími druhmi vodolátok, používaných pri výrobe tissue papierov, sú vodolátka VL5 pre tmavé druhy papierov a vodolátka VL1 pre svetlé druhy papierov.

V rámci riešenia etapy 2 predkladaného projektu, boli v laboratórnych podmienkach odskúšané rôzne druhy chemikálií a postupov na odstránenie a elimináciu lepidých nečistôt na tmavých druhoch vodolátok.

### ***Postup stanovenia lepidých nečistôt – makrostickies***

Na stanovenie lepidých nečistôt sa použije vzorka o množstve 30 g a.s., ktorá sa za stáleho preplachovania vodou vytriedi v zariadení Sommerville na platni s veľkosťou štrbín 150  $\mu\text{m}$ . Doba triedenia je 20 minút.

Látka zachytená na triediacej platni sa kvantitatívne preniesie pomocou hárkovača Rapid-Kothen na filtračný papier o priemere 220 mm tak, aby bola rovnomerne rozložená po celej jeho ploche. Filtračný papier s vytriedenou látkou sa nechá sušiť voľne na vzduchu.

Hárky s vytriedenou a vysušenou vlákninou sa vložia medzi dva čisté filtračné hárky s priemerom 220 mm. Lisujú sa v lise s vyhrievanými platňami pri teplote  $160 \pm 10^\circ\text{C}$  a tlaku 2,5 MPa, po dobu 4 min.

Po vylisovaní a vychladnutí sa hárky od seba oddelia a spočítajú sa nečistoty väčšie ako  $0,1 \text{ mm}^2$ , ktoré sa otláčili alebo prilepili na filtračný papier. Vyhodnotenie počtu lepidých nečistôt sa udáva v ks /kg a.s. látky.

Vodolátka VL5, použitá pri laboratórnych skúškach, mala nasledovné parametre :

- belosť ISO 53,0 %
- obsah plniva 18,5 %
- obsah makrostickies 450 ks/kg

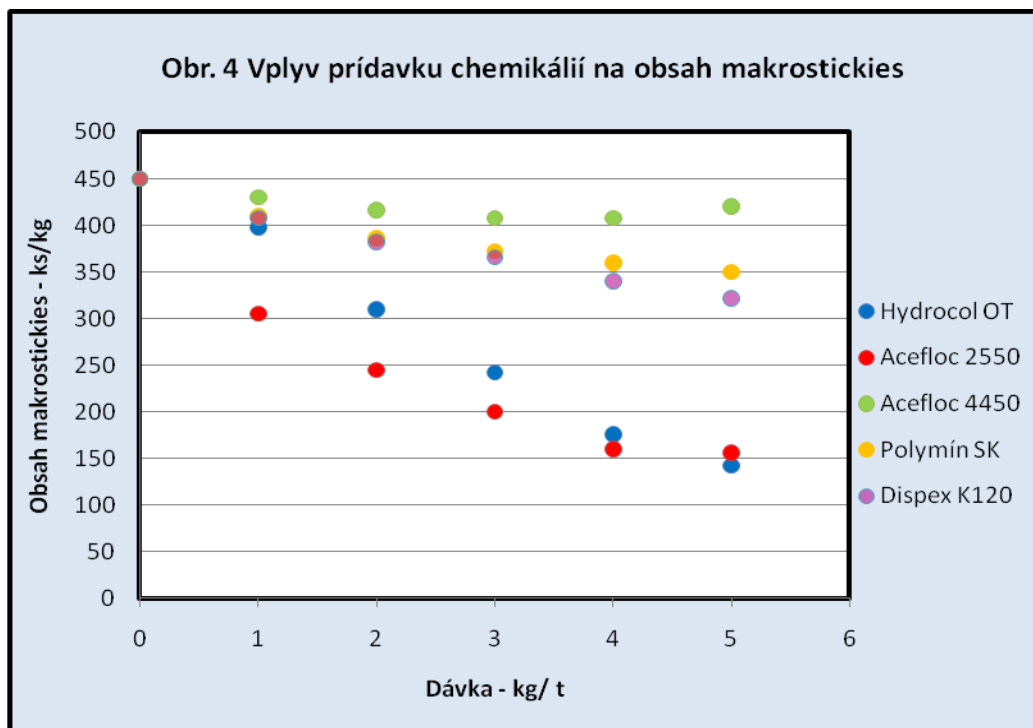
V rámci laboratórnych testov boli aplikované nasledovné chemikálie :

- Hydrocol OT – modifikovaný mikromletý bentonit
- Polymín SK – modifikovaný polyetylénimín
- Acefloc 2550 – priestorovo sieťovaný polyamín
- Acefloc 4450 – polydadmac
- Dispex K120 – anionický polyakrylamid
- Prodeink Extra – zmes povrchovo aktívnych látok na uvoľnenie nežiadúcich látok zo zberového papiera
- Prodeink AS10 – zmes povrchovo aktívnych látok na reguláciu peny pri flotácii

K suspenzii vodolátky, kvality VL5, boli pridávané rôzne druhy a množstvá chemikálií. Po homogenizácii vzorky a zdržnej doby 30 minút , bol stanovený obsah makrostickies, podľa vyššie uvedeného postupu. Vplyv jednotlivých druhov a množstiev chemikálií na obsah makrostickies vo vodolátkach, je uvedený v tab.1 a na obr. 4.

**TAB. 1 Vplyv prídavku chemických prostriedkov na obsah makrostickies - ks/kg a.s. vodolátky**

| Vzorka       | Dávka chemikáliei kg/t |     |     |     |     |     |
|--------------|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|              | 0                      | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   |
| Hydrocol OT  | 450                    | 398 | 310 | 242 | 176 | 142 |
| Acefloc 2550 | 450                    | 305 | 245 | 200 | 160 | 156 |
| Acefloc 4450 | 450                    | 430 | 416 | 408 | 408 | 420 |
| Polymín SK   | 450                    | 410 | 386 | 372 | 360 | 350 |
| Dispex K120  | 450                    | 408 | 382 | 366 | 340 | 322 |



V ďalšej časti laboratórnych výskumov sme sledovali vplyv flotácie, s aplikáciou rôznych typov a kombinácií chemikálií, na obsah lepiivých nečistôt. Súčasťou hodnotenia bolo aj sledovanie vplyvu flotácie na obsah popola, belosť vodolátky ako aj obsah zvyškovej farby. Dosiahnuté výsledky uvádzame v tab.2 a na obr. 5 až 8.

#### ***Postup prác pri laboratórnom odfarbovaní zberového papiera***

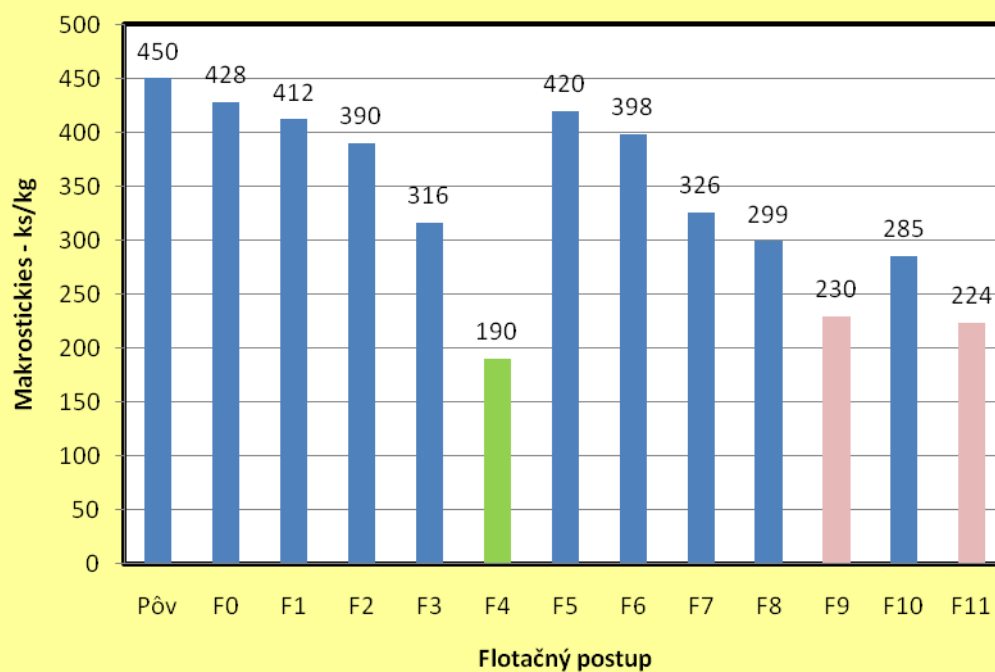
1. príprava suspenzie ZP o koncentrácii 1,2% a homogenizácia miešaním – 1 min.
2. Prídavok chemikálie 1 Prodeink EXTRA
3. Vzorku zamiešať a nechať pôsobiť 30 min.
4. Pridať potrebné množstvo chemikálie 2 Prodeink AS10
5. Vzorku zamiešať a nechať pôsobiť 10 minút
6. Pridať potrebné množstvo chemikálie 3 Hydrocol OT, zamiešať a nechať pôsobiť 10 minút
7. Odobrať vzorku v množstve 2,6 l a preniesť do flotačného zariadenia. Zapnúť miešanie a prívod vzduchu (množstvo vzduchu nastaviť tak, aby jemne bublinkovalo)
8. Priebežne odoberať vyflotovanú penu ( čas flotácie 10 min.)
9. Po 10 minútach odstaviť miešanie a vzduch
10. Pripraviť hárky a stanoviť požadované parametre.

**TAB. 2 Vplyv flotácie na vlastnosti vodolátky VL5**

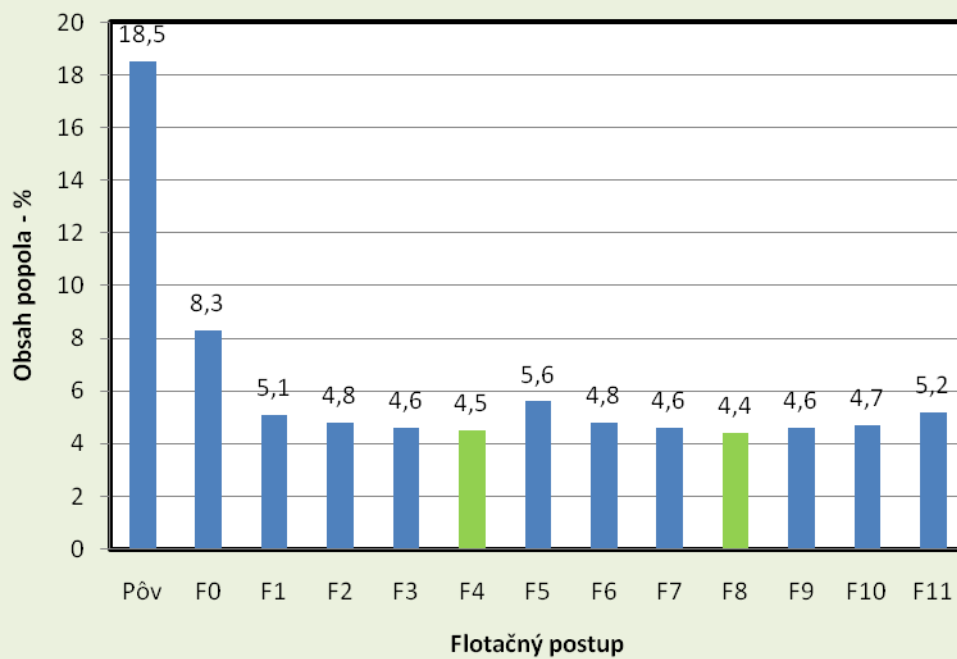
| Vzorka    | Prodeink Extra<br>kg/t | Prodeink AS10<br>kg/t | Hydrocol OT<br>kg/t | Makrostickies<br>ks/kg | Popol<br>% | Belosť<br>ISO % | Zvyšková farba<br>ppm |
|-----------|------------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|------------|-----------------|-----------------------|
| Pôvodná * | 0                      | 0                     | 0                   | 450                    | 18,5       | 53              | 385                   |
| F0        | 0                      | 0                     | 0                   | 428                    | 8,3        | 54,8            | 369                   |
| F1        | 2                      | 0                     | 0                   | 412                    | 5,1        | 55,2            | 351                   |
| F2        | 2                      | 0,5                   | 0                   | 390                    | 4,8        | 56              | 318                   |
| F3        | 2                      | 1                     | 0                   | 316                    | 4,6        | 56,1            | 306                   |
| F4        | 2                      | 0,5                   | 2                   | 190                    | 4,5        | 56,4            | 294                   |
| F5        | 1                      | 0                     | 0                   | 420                    | 5,6        | 54,8            | 369                   |
| F6        | 1                      | 0,5                   | 0                   | 398                    | 4,8        | 55,5            | 345                   |
| F7        | 1                      | 1                     | 0                   | 326                    | 4,6        | 56,3            | 307                   |
| F8        | 1                      | 0,5                   | 2                   | 299                    | 4,4        | 56              | 313                   |
| F9        | 1                      | 0,5                   | 4                   | 230                    | 4,6        | 56,5            | 287                   |
| F10       | 1                      | 1                     | 2                   | 285                    | 4,7        | 56,3            | 295                   |
| F11       | 1                      | 1                     | 4                   | 224                    | 5,2        | 55,8            | 321                   |

\* vzorka bez flotácie

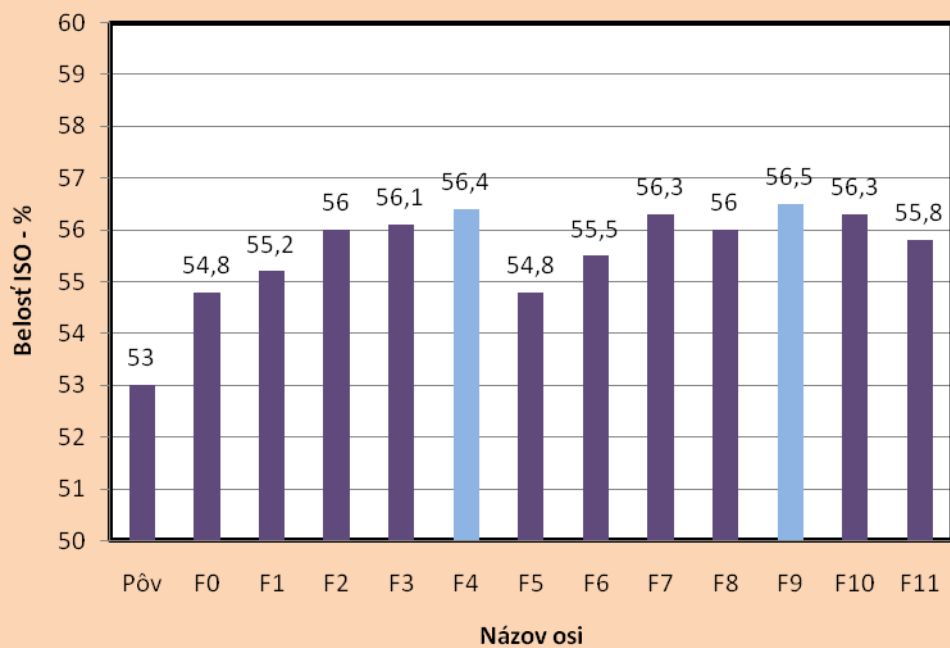
Obr. 5 Vplyv flotácie na obsah makrostickies



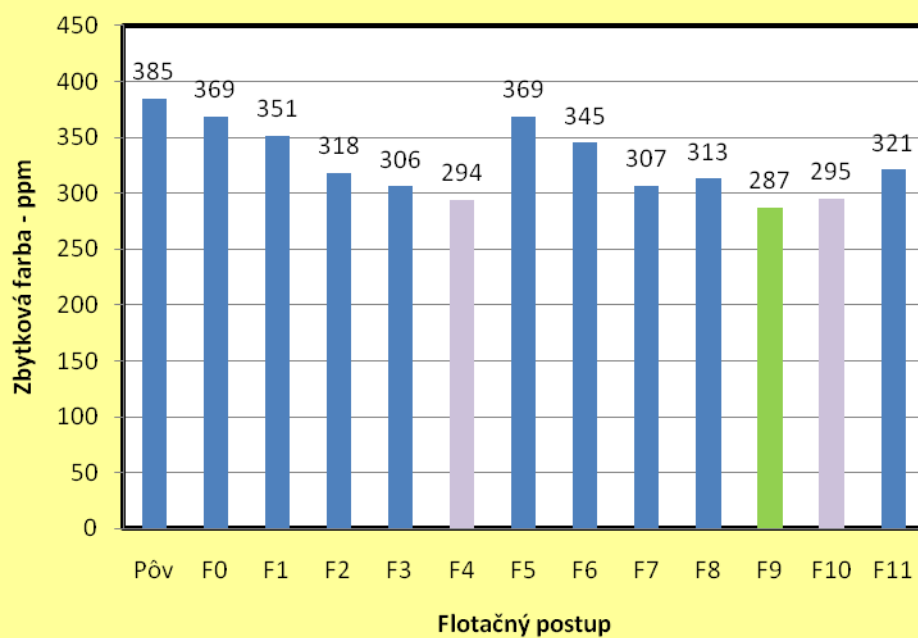
Obr. 6 Vplyv flotácie na obsah popola



Obr. 7 Vplyv flotácie na belosť vodolátky



Obr. 8 Vplyv flotácie na obsah zbytkovej farby vo vodolátke



## **Vyhodnotenie**

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že najvyššia účinnosť pri eliminácii lepidých nečistôt, bola dosiahnutá pri aplikácii modifikovaného, mikromletého bentonitu Hydrocol OT. Pri dávke bentonitu 5 kg/t a.s. vodolátky, bol dosiahnutý pokles množstva lepidých nečistôt o 68 %.

Veľmi dobrá účinnosť bola dosiahnutá aj pri aplikácii Acefloku 2550, kedy bol dosiahnutý pokles obsahu makrostiek o 65 %.

Z flotačných postupov boli najlepšie výsledky dosiahnuté pri aplikácii kombinácie chemikálií Prodeink Extra 2 kg/t a.s. vodolátky + Prodeink AS10 0,5 kg/t a.s. vodolátky +Hydrocol OT 2 kg/t a s. vodolátky. Aplikáciou tohto postupu bolo dosiahnuté :

- zníženie obsahu makrostiek zo 450 na 190 ks/kg, čo predstavuje pokles o 58%
- zníženie obsahu popola z 18,5 % na 4,5 %
- zvýšenie belosti z 53% na 56,4 %
- zníženie obsahu zvyškovej farby z 385 ppm na 294 ppm



## Literatúra:

1. Sarja, T., *Measurements, Nature and Removal of Stickies from Deinked Pulp*, 2007, Faculty of Technology of the University of Oulu: Oulu, Finland. p. 82.
2. Putz, J., *Stickies in recycled fiber pulp*, in *Recycled fiber and deinking*, L. Götttsching, Pakarinen, H., Editor 2000, Fapet Oy: Helsinki, Finland. p. 441-498.
3. Blanco, A., Miranda, R., Negro, C., Garcia-Suarez, C., Garcia-Prol, M., Sanchez, A., *Full characterization of stickies in a newsprint mill: the need for a complementary approach* TAPPI Journal, 2007. **6**(1): p. 19-25.
4. Doshi, M.R., Dyer, J.M. *Review of Quantification Methods for PSA and Other Stickies*. in *TAPPI Recycling symposium*. 2000.
5. Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Venditti, R.A., *Control of tacky deposits on paper machines – A review*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2006. **21**(2).
6. Hubbe, M.A., *Stickies, Pitch, and Secondary Fiber - A Chemist's View*, in *Opportunities in Wet-End Chemistry: Feature Essay* 2000, <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/new>.
7. Gribble, C., Matthews, P., Gantenbein, D., Turner, A., Schoelkopf, J., Gane, P., *Adsorption of surfactant-rich stickies onto mineral surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **352**: p. 483-490.
8. Doshi, M.R., Blanco, A., Dorris, G.M., Hamann, A., Haynes, D., Houtman, C., Putz, H.-J., Johansson, H., Venditti, R.A., *Comparison of microstickies measurement methods part 1: sample preparation and measurement methods*. Progress in Paper Recycling, 2003. **12**(4): p. 35-42.
9. *Recycled Fiber and Deinking*. Vol. 7. 2000, Helsinki, Finland: Fapet Oy.
10. Monte, M., MacNeil, D., Negro, C., Blanco, A., *Interaction of dissolved and colloidal material during the mixing of different pulps*. Holzforschung 2010. **64**: p. 277-283.
11. Bajpai, P.K., *Effects of Increased Closure Water-Loop Systems in Pulp and Paper Industry*. Ippta, 2012. **24**(2): p. 91-93.
12. Monte, M., Blanco, A., Negro, C., Tijero, J., *Development of a methodology to predict sticky deposits due to the destabilization of dissolved and colloidal material in papermaking - application to different systems*. Chemical Engineering Journal, 2004. **105**: p. 21-29.
13. Monte, M.C., Sanchez, M., Blanco, A., Negro, C., Tijero, J., *Improving deposition tester to study adherent deposits in papermaking*. Chemical Engineering Research and Design, 2012: p. 9.
14. Laurila-Lumme, A., Pakarinen, H., Leino, H.J., *Process for substantially retarding dissolution of calcium carbonate in a papermaking system*, 2003.

15. Jansson, A.C. *Carbon Dioxide based applications for optimization of Calcium Carbonate containing papermaking process*. in *TAPPI Paper Conference*. 2009. St.Louis, MO.
16. Engstrand, P., Johansson, B., *Paper recycling*, in *The Ljungberg Textbook*2005, KTH Stockholm, Sweden.
17. Holik, H., *Unit operations and equipment in recycled fiber processing*, in *Recycled Fiber and Deinking*, L. Götsching, Pakarinen, H., Editor 2000, Fapet Oy: Helsinki, Finland. p. 91-201.
18. Heimonen, J., *DIP concepts for tissue*. PPI, 2005. **47**(6): p. 47-52.
19. Selder, H., Benito, R., *DIP for magazine papers*. PPI, 2005. **47**(7): p. 26-29.
20. Delagoutte, T., *Stickies characterization along the deinking lines of the SCA tissue mills*, 2008: Grenoble. p. 68.
21. Shammass, N.K., Wang L.K., Selke, W.A., *Completely closed water systems in paper mills*, in *Flotation Technology*2010, Humana Press: New York. p. 401-427.
22. Lassus, A., *Recycled fiber and deinking*, in *Recycled Fiber and deinking*2000, Fapet Oy: Jyväskylä. p. 241-264.
23. Lassus, A., *Deinking Chemistry*, in *Recycled Fiber and deinking*2000, Fapet Oy: Jyväskylä. p. 241-264.
24. Fogarty, T.J. *Cost effective, common sense approach to stickies control*. in *Pulping Conference*. 1992. TAPPI Proceedings.

