

Primjena metode za odvajanje frakcija iz papirne pulpe

Ivana Bolanča Mirković

Član suradnik, Odjel grafičkog inženjerstva, HATZ

Sažetak: Održivost proizvodnih procesa postao je imperativ u 21. stoljeću. Papirna industrija sustavno doprinosi razvoju tehnoloških procesa koji smanjuju negativan utjecaj na okoliš kao što je zatvaranje kružnog toka procesnih voda, ne korištenje klora i spojeva kolora u procesu bijeljenja celuloze, reciklaža papira i drugo. Reciklaža papira značajan je izvor kvalitetne sirovine uz kontrolu proizvodnog procesa papirne pulpe. Kvaliteta papirne pulpe smanjuje se uz prisutnost ljepljivih čestica (sticky) i čestica nečistoća (shive) u pulpi zbog kojih dolazi do zacepljenja na stroju za papir, prekida u proizvodnji, smanjene kvalitete papira, gužvanja papira, smanjenje kvalitete otiska i drugog. Iz spomenutih razloga važna je kontrola broja i površine ljepljivih čestica i čestica nečistoća, ali i određivanje njihovog položaja na listu papira. Kako bi se odvojile spomenute frakcije iz papirne pulpe može se koristiti uređaj za odvajanje frakcija iz papirne pulpe tipa Somerville. Razvoj i primjena spomenute referentne metode biti će tema ovog rada.

Ključne riječi: Reciklaža, frakcije, papirna pulpa, uređaj tip Somerville.

1. Uvod

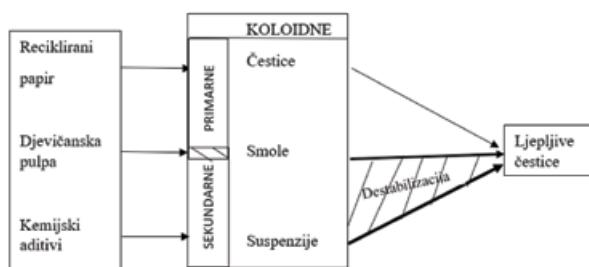
Jedan od izvora celuloznih vlakana kao sirovine za izradu papira već duže vrijeme su reciklirana celulozna vlakna. Papirna industrija je na spomenuti način značajno pridonijela povećanju održivosti proizvodnog procesa, ali uz pozitivne učinke na okoliš važno je dobivanje sirovine dobre kvalitete koja se može upotrebljavati kako za svakodnevne proizvode tako i za ekskluzivne, prehrambene ili farmaceutske proizvode. Na kvalitetu sirovine uvelike utječu čestice nečistoća (shive) i ljepljive čestice (sticky), čiji izvor može biti reciklirana papirna pulpa, ali i djevičanska papirna pulpa.

2. Problematika frakcija u papirnoj pulpi

2.1. Ljepljive čestice u papirnoj pulpi

Česti izazov pri reciklaži papira je kontaminacije celuloze i papira s ljepljivim onečišćenjima (stickies) povezanim s ulaznim sirovinama koja mogu poticati od adheziva, lakova, premaza i drugih sastojaka. Tijekom procesa dezintegracije ljepljive čestice mogu onečistiti papirnu pulpu. Ukoliko nisu separirane mogu se taložiti u stroju za papir, uzrokovati prekide u proizvodnji papira, nedostatke na listu ili roli papira kao što su rupe ili mrlje te poteškoće tijekom tiska [1, 2]. Razvoj postupaka selektivnog prikupljanja korištenog papira i želja za smanjenje negativnog utjecaja na okoliš pridonijeli su povećanju proizvodnje recikliranog papira u odnosu na ukupnu količinu papira, što doprinosi povećaju količine ljepljivih čestica u ukupnoj papirnoj pulpi. Spomenutom trendu svoj obol daje ambalažna industrija, koja smanjuje korištenje neobnovljivih materijala kao što su polimeri u korist papirne i kartonske ambalaže, koja često sadrži adhezive, lakove i premaze. Treba napomenuti da proizvodnja celuloze i papirne pulpe zahtjeva veliku količinu vode. Zbog povećanja održivosti proizvodnog procesa, spomenute industrije među prvima uvode kružni tok vode unutar pogona te se dodatno novim tehnologijama smanjuje potrošnja svježe vode. Spomenuti tehnički pomaci nažalost doprinose povećanju ljepljivih čestica [3]. Primarne ljepljive čestice uglavnom sastoje od organskih materijala kao što su: stiren-butadien, stiren akrilna lateks veziva, guma, vinil akrilati, poliizopren, polibutadien i drugi (Slika 1) [4].

Izvor ljepljivih čestica u pulpi mogu biti smole prisutne u djevičanskoj pulpi. Ukoliko smole dođu u kontakt s ljepljivim česticama iz pulpe prije postupka deinkinga međusobno se destabiliziraju. Opisani mehanizam ima sinergijska svojstva pa ukupan učinak obje komponente je veće od njihova pojedinačnog djelovanja. U proces reciklaže papira dodaju se brojne kemikalije, koje mogu destabilizirati kemijske tvari (organske i anorganske) prisutne u papirnoj pulpi te uzrokovati stvaranje sekundar-



Slika 1: Izvori i podjela ljepljivih čestica

nih ljepljivih tvari. Spomenuti procesi obično se odvijaju zbog promjene procesnih parametara kao što su: temperatura, pH i naboj, koji potiču koloidnu destabilizaciju i aglomeraciju otopljenih i koloidnih tvari (Slika 1) [5].

Ljepljive čestice se klasificiraju na: makro-ljepljive čestice (ljepljive čestice veće od 100 µm), mikro-ljepljive čestice (ljepljive čestice od 1 do 100 µm) i koloidne ljepljive čestice (ljepljive čestice koloidne veličine i ponašanja) [6, 7]. Važnost klasifikacije po veličini nalazi se u sljedećim razlozima: različitom pristupu njihovom uklanjanju, različitim metodama njihovog kvantificiranja i različitim strategijama za minimiziranje njihovog utjecaja na izradu papira [8].

Metode važne za kvantificiranje makro-ljepljivih čestica su INGEDE metoda br.4 ili Tappi T 275 sp-07 uz uređaj za odvajanje frakcija Somerville [9, 10]. Metode se temelje na odvajanju čestica iz papirne pulpe koja se hidrolizira preko noći, te se propušta kroz otvore sita od 100 µm na uređaju za odvajanje frakcija Somerville. Prikupljeni odbačeni ljepljivi materijal se prebacuje na bijeli silikonski papir nosilac, te se pomoću uređaja za automatsku izradu laboratorijskog lista papira Rapid-Kothen formira list. Nakon što se osuši, cijeli se list papira boji crnom tintom, nakon čega se posipa bijelim prahom glinice. Ljepljivi materijal prihvata aluminij, stvarajući kontrast u odnosu na crnu pozadinu. Ljepljive čestice se kvantificiraju korištenjem alata za analizu slike i izražavaju kao broj čestica i njihova površina po težini osušene pulpe (npr. mm²/kg pulpe).

2.2. Shive u papirnoj pulpi

Shive je svaka čestica veća od jednog vlakna, uključujući i snop vlakana koji je dovoljno velik ili u dovoljnoj količini da uzrokuje smanjenu kvalitetu papirne pulpe odnosno probleme u proizvodnji papira. Čestice koje nisu celuloznog sastava jednostavnije se klasificiraju kao nečistoće. Prepoznavanje shive olakšavaju fizikalna svojstva vlakanaca ili čestica kao duljina, debljina, ili treća dimenzija te optička svojstva papirne pulpe. Ukoliko izbijeljena pulpa sadrži optičke nehomogenosti, smatra se da sadrži shive.

Shive utječu na kvalitetu izrade papira jer smanjuju pokretljivost papirne pulpe, uzrokuju optičku nehomogenost lista papira, na listu papira mogu biti prisutne izbočine ili ogrebotine na papirnom premazu. Problemi vezani za proizvodnju papira su začepljenje ili lom stroja za papir, pojавa rupa ili pucanje papirne trake zbog oslabljenih mesta s česticama nečistoće i drugi problemi. Opisane čestice uzrokuje smanjenu kvalitetu ispisa. Obično velike čestice shive imaju mali brojčani udio u ukupnom broju čestica, ali veliki maseni udio i veliki doprinos optičkoj nehomogenosti papira. Kod malih čestica trendovi su obrnuti [11].

3. Primjena metode za odvajanje frakcija iz papirne pulpe uz uređaj tipa Somerville

Proučavanjem mehanizama reciklaže papira, kartona, kartonske i višeslojne ambalaže te kompozitne ambalaže za tekućine mogu se određuju karakteristike reciklirane papirne pulpe i laboratorijskih listova papira, njihova optička, mikrobiološka, kompostabilna svojstva u ovisnosti o tehnički tisku, tiskovnoj podlozi, bojilu i drugim faktorima. Neki od postupaka koji se koriste za odvajanje ljepljivih čestica i čestica nečistoća su postupci odvajanja frakcija, deinking flotacija, ultrazvučni deinking, enzimski denking, postupci odvajanja bez upotrebe kemikalija i drugi. Metoda za odvajanje frakcija može se koristiti kako samostalni postupak, kao predpostupak ili kao dodatni analitički postupak nakon odvajanja frakcija iz papirne pulpe. Metoda kojom se određuje broj i površina čestica shive i stickie nakon frakcioniranja je metoda slikovne analize, koja analizira optička svojstva laboratorijskih listova papira prije i poslije postupka odvajanja čestica nečistoća ili ljepljivih čestica iz papirne pulpe.

Domaći znanstveni projekt pod naslovom „Nove formulacije grafičkih materijala, karakteristike otiska i čimbenici okoliša“, podržan od Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta, Republike Hrvatske, pod šifrom 128-1281955-1953 osigurao je sredstva za kupovinu uređaja za odvajanje frakcija pomoću sita - tip Somerville - model SF-10 (LS Screen Fractionator, tip Somerville - model SF-10). Autorica rada je bila voditeljica projekta od 2010. do 2014. godine.

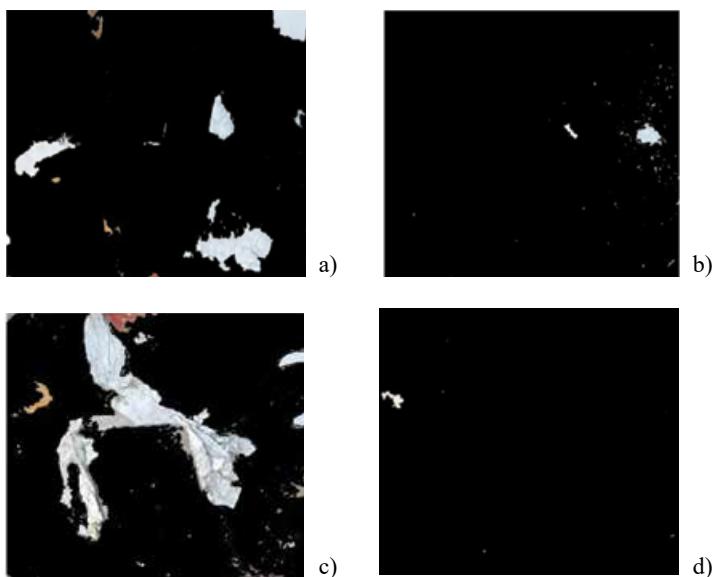
Uvedena metoda na uređaju za odvajanje frakcija tip Somerville pomoću sita koje vibrira odvaja čestice nečistoća (shive) i makro ljepljive čestice (macro stickies) bez odvajanja celuloznih vlakna koja su pogodna za izradu papira (Slika 2). Uredaj može odvojiti frakcije kao što su ljepljive čestice, snopove vlakana, čestice bojila, plastika, pjesak, metalne komade, pahuljice i drugo. Metoda se može koristiti kao korak u kvantifikaciji čestica nečistoća ili ljepljivih čestica, ali i kao metoda za izdvajanje papirne pulpe visoke kvalitete.



Slika 2: Fotografija uređaja za odvajanje frakcija pomoću sita - tip Somerville - model SF-10

4. Rezultati

Metoda za odvajanje frakcija iz papirne pulpe primjenila se za odvajanja čestica sticky i shive iz papirne pulpe dobivene od kompozitne ambalaže za piće s tri (polietilen, karton, polietilen) i šest (polietilen, karton, polietilen, aluminijkska folija, polietilen i polietilen) slojeva [12].



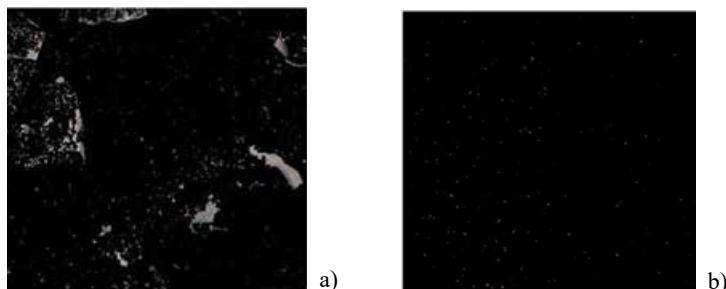
Slika 3: Fotografije laboratorijskih listova papira: a) troslojna kompozitna ambalaža poslije postupka odjeljivanja frakcija b) troslojna kompozitna ambalaža prije postupka odjeljivanja frakcija
c) šesteroslojna kompozitna ambalaža poslije postupka odjeljivanja frakcija d) šesteroslojna kompozitna ambalaža prije postupka odjeljivanja frakcija

Kao što je vidljivo na slici 3 povećanje količine adheziva u papirnoj pulpi kod šesteroslojne ambalaže ne rezultira s povećanjem brojnosti i površinom ljepljivih čestice na listu laboratorijskog papira nakon odvajanja. Spomenuto bi se moglo dovesti u korelaciju s problemima vezanim s papirnim strojevima, što spominju neki drugi autori u svojim istraživanjima [13, 14].

Fotografije uzoraka laboratorijskih listova prikazuju čestice sticky koje su bijele boje zbog lijepljenja bijelim prahom glinice i shive nečistoće ostalih obojenja koje ne prihvata bijeli prah glinice. Na odvajanje ljepljivih čestica uz njihovu brojnost utječe i njihov kemijski sastav, o kojem će ovisiti moguća destabilizacija čestica, kako je to u ranijem tekstu i spomenuto. U zadnje vrijeme došlo je do velikog napretka u kvalitativnim svojstvima spomenutih adheziva, pa proizvođači ambalaže u suradnji s

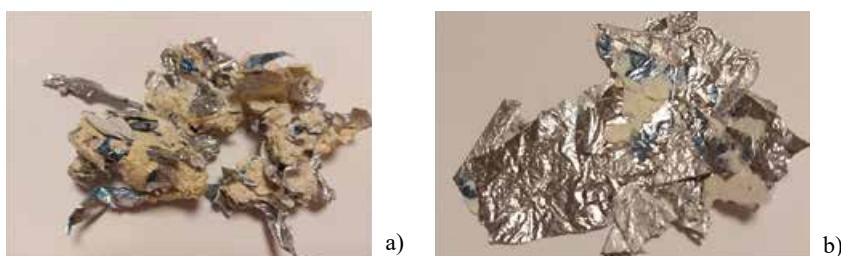
proizvođačima adheziva dolaze do novih spoznaja i patentna kao na primjer Henkel i TetraPack (Tetra Pak® hot melt adhesives). Spomenuti adheziv osigurava sigurnosne zahtjeva prema hrani, te ima nižu potrošnju što doprinosi održivosti proizvodnje, ali i smanjenom stvaranju ljepljivih čestica što se može primijetiti na Slici 3d.

Na frakcioniranje laminirane kartonske ambalaže koja sadrži polimerni sloj i adheziv utječe prisutnost dvije vrste adheziva. Adheziv koji je apliciran na gornju stranu tiskovne podloge je aktiratni kopolimer, dok je na slojeve pakiranja apliciran disperzijski adheziv na bazi sintetičkih polimera. U papirnu pulpu dospijevaju dva adheziva, koja mogu međusobno reagirati i doprinijeti nastanku ljepljivih čestica (Slika 4 a) [15, 16]. Proces izdvajanja frakcija rezultirao je pulpom visoke kakvoće, što je vidljivo na slici 4 b), ali se određena količina snopova celuloznih vlakanaca izdvojila sa polimernom folijom [17, 18, 19].



Slika 4: Fotografije laminirane kartonske ambalaže: a) prije postupka odvajanja frakcija iz papirne pulpe b) poslije postupka odvajanja frakcija iz papirne pulpe

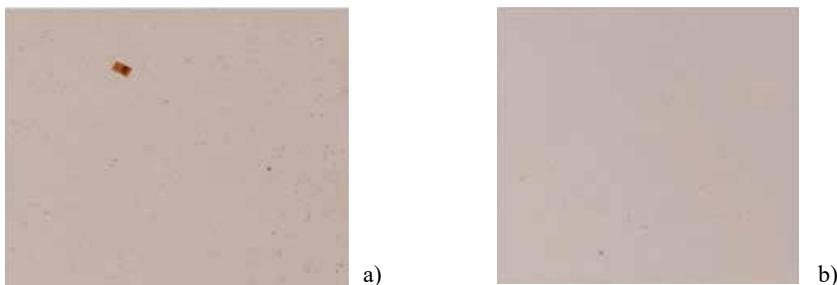
Dodatni problem pri dobivanju kvalitetne papirne pulpe su čestice srebrnog bojila koje na površini laminirane ambalaže stvaraju dojam presijavanja. Takav efekt otiska popularan je na tržištu, jer ističe proizvod među sličnim i daje dozu ekskluzivnosti.



Slika 5: Fotografije frakcija polimerne folije: a) otisnutog pakiranja b) ne otisnutog pakiranja

Srebrno bojilo je otisnuto iznad bijelog pokrovног bojila, kako bi efekt presijavanja najviše došao do izražaja. Utjecaj bojila na postupak frakcioniranja vidljiv je na slici 5, gdje se može primijetiti da je više snopova celuloznih vlakana izdvojeno kod uzorka koji je otisnut [20, 21].

Papirna pulpa načinjena od tiskanih naljepnica s integriranim UHF RFID oznakom je bila izvor celuloznih vlakna za izradu listova papira na Büchnerovom lijevku prema standardu INGEDE 11 [22]. Trajan akrilan adheziv prisutan u spomenutoj papirnoj pulpi može se povezati s nastankom ljepljivih onečišćenja, te začepljenjem pora filter papira, što je uzrokovalo dugi vremenski period izrade lista. Pri izradi lista na automatskom uređaju za laboratorijsku izradu papira Rapid-Köthen, FRANK-PTI smanjuje se intenzitet vremenskog produljenja izrade lista. Spomenuti uređaj ima podtlak od oko 6325 Pa, dok podtlak na vodenoj sisaljki na Büchnerovom lijevku od oko 7 999 Pa. Osim spomenutog razloga laboratorijski list izrađen na Büchnerovom lijevku izrađuje se prema standardu na filter papiru s oznakom crne vrpce, koji ima veličinu pora 12-25 μm . Automatski uređaj za laboratorijsku izradu papira Rapid-Köthen, ima glatko tkan metalni žičani zaslon za izradu lista, koji se postavlja vodoravno između gornjeg i donjeg dijela uređaja, s nominalnom veličinom otvora od 125 μm , prema ISO 3310-1. Poželjni promjer žice mora biti 90 μm .

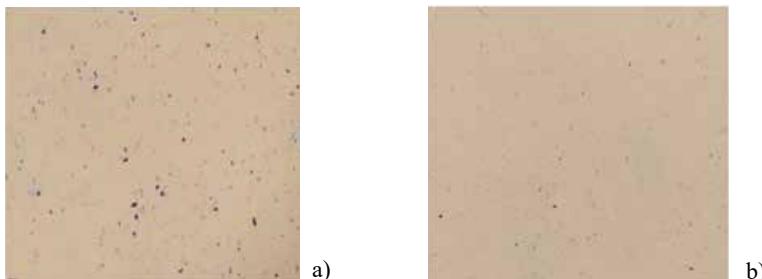


Slika 6: Fotografija laboratorijskog lista načinjenog od papirne pulpe tiskanih naljepnica s integriranim UHF RFID oznakom: a) prije postupka odvajanja frakcija b) poslije postupka odvajanja frakcija

Iz navedenog može se pretpostaviti kako ljepljive čestice i druga onečišćenja, kao bojila značajnije utječu na brzinu izrade laboratorijskog lista papira pri manjem podtlaku i manjim porama. U procesu je odvođenje suvišne vode sporije. Spomenuti efekt nije primijećen u drugim ispitivanjima. Moglo bi se pretpostaviti da u oba načina izrade laboratorijskih listova, na listovima ostaju ljepljive čestice makro veličine. Navedeni podatak potvrđen je i slikovnom analizom.

Uzorci dobiveni od tiskanih naljepnica s integriranim UHF RFID oznakom odlikuju se slabim uklanjanjem otisnutog vodljivog bojila. Dobivene rezultate potvrdila su

istraživanjima drugih autora [23]. Sitne čestice bojila ne utječu na optičku homogenost lista papira već doprinose boji papira.



Slika 7: Fotografija laboratorijskog lista načinjenog od papirne pulpa načinjene od kartonske ambalaže bez lijepljenja: a) prije postupka odvajanja frakcija b) poslije postupka odvajanja frakcija

Ambalažni proizvodi ukoliko nisu lijepljeni mogu dati kvalitetniju celuloznu pulpu pa se u postupku frakcioniranja izdvajaju samo čestice nečistoće (Slika 7) [24]. Spomenuto sirovino nije potrebno bijeliti, već se može koristiti za izradu kartona za ambalažne proizvode. Na spomenuti način može se pridonijeti smanjenju korištenja kemikalija i održivosti proizvodnje.

Za sve navedene uzorke uz broj i površnu čestica stickies i shives važan je i njihov geometrijski položaj na listu papira. Metoda slikovne analize može izmjeriti sve spomenuto. Treba naglasiti da se postupku slikovne analize trebaju podvrgnuti uzorci listova sa sitene i pustene strane. Obično dobivene vrijednosti nisu slične. Razlog takvim rezultatima leži u geometriji, kemijskim svojstvima čestica, mogućem međudjelovanju čestica i papirne pulpe i drugom. Za sva navedena istraživanja napravljena je slikovna analiza. Dobivene vrijednosti date su u citiranim radovima, u ovom radu nisu spomenuta jer nisu predmet ovog znanstvenog doprinosa.

5. Zaključak

U prosjeku se papirna sirovina može reciklirati do sedam puta, što može doprinijeti povećanju koncentracije ljepljivih čestica i čestica nečistoća ukoliko u prošlim procesima nisu dovoljno uspješno izdvojene. U nekim slučajevima velika kontaminacija ljepljivim česticama ne mora nužno dovesti do poremećaja u proizvodnji, dok u drugim situacijama ograničena kontaminacija ljepljivom tvari uzrokuje važna začepljenja na stroju za papir i čestih prekida u proizvodnji papira. Spomenuti procesi ovise i o sposobnosti prianjanja ljepljivih čestica, koju karakteriziraju priroda i veličina

ljepljivih čestica, te brzina stroja za izradu papira. Ljepljivim česticama i česticama nečistoća se uz spomenuto, određuje geometrija populacije čestičnog materijala (distribucija veličine u njihovom izvornom stanju, tj. bez prešanja, odnosno njihov trodimenzionalni oblik), debljina lista te raspodjela ljepljivih i čestičnih materijala unutar debljine lista (dubina, raspodjela i orijentacija). Sve navedene podatke lakše je prikupiti kada se iz pulpe odvoje frakcije pomoću uređaja za odvajanje frakcija tipa Somerville. Uz spomenuto, metoda se može koristiti za dobivanje papirne pulpe velike kvalitete.

Značajnost razrade i primjene metode za odvajanje frakcija iz papirne pulpe uz uređaj tipa Somerville nalazi se u činjenici da u laboratorijima fakulteta i instituta u Hrvatskoj nema takvog ili sličnog uređaja. Neki od navedenih znanstvenih istraživanja napravljeni su u suradnji s kolegama iz inozemstva i hrvatskim gospodarstvenicima.

Literatura

- [1] Blanc, Y. & Cochaux, A.: Problems linked to stickies in a mill recycling packaging materials: industrial experience. 57th Annual Congress of the ATIP, Grenoble, France, (2004)
- [2] Blanco, A.; Negro, C.; Monte, C.; Fuente, H. & Tijero, J.: Overview of two major deposit problems in recycling: slime and stickies. Part II: Stickies problems in recycling, Progress in Paper Recycling, 11. (2002) 2., str. 26–37, ISSN 10611452
- [3] Hamann, L. & Strauss, J.: Stickies: definitions, causes and control options, Wochenschrift fur Papierfabrikation, 131. (2003) 11-12., str. 652–663, ISSN 0043-7131
- [4] 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, 352. (2010.) 2., str. 483-490, ISSN 0021-9797
- [5] Putz, J.: Stickies in recycled fiber pulp, U Recycled fiber and deinking, L. Götsching, Pakarinen, H., Editor (2000), Fapet Oy: Helsinki, Finland, str. 441-498,
- [6] Doshi, M. R. & Dyer, J.: Various approaches to stickies classification. Progress in Paper Recycling, 16 (2007) 4., str. 44–48, ISSN 10611452
- [7] Sitholé, B. & Filion, D.: Assessment of Methods for Measurement of Macrostickies in Recycled Pulps. Progress in Paper Recycling, 17 (2008) 2, str. 16–25, ISSN 10611452
- [8] Doshi, M. R. & Dyer, J. M.: Review of Quantification Methods for PSA and Other Stickies. TAPPI Recycling symposium, Vol 2., str. 701-711, Washington DC, ožujak 2000, TAPPI Press, Atlanta, (2000)
- [9] TAPPI T 275 sp-07, Screening Of Pulp (Somerville-Type Equipment)
- [10] INGEDE method 4., Analysis of macrostickies in pulps (Updated April 2013)
- [11] Corscadden, K. W.; Jack, S.; Joss, C. & Trepanier, T. R.; Accurate shive classification using image analysis, Appita Journal, 61 (2008) 1., str. 56-59, ISSN 10386807

- [12] Jerić, J.; Bolanča Mirković, I.; Vukoje M.; Usporedba mogućnosti recikliranja različitih laminatnih ambalažnih materijala, Tehnologijada (2015)
- [13] Douek, M.; Sithole, B. & Banerjee, S.: Survey of deposits and contaminants in mills using recycled fiber. *Progress in Paper Recycling*, 13 (2003) 1., str. 12–22, ISSN 10611452
- [14] Haynes, R. D.: Using the measurement of colloidal microstickies to meet industrial needs for deposit control. part 1: recycle plant. *Progress in Paper Recycling*, 19 (2010) 2., str. 12–29, ISSN 10611452
- [15] Bevandić, J.: Reciklaža laminirane kartonske ambalaže, diplomski rad, diplomska, Grafički fakultet, Zagreb, (2019)
- [16] Bolanča Mirković, I.; Medek, G. & Bolanča, Z.: Ecologically Sustainable Printing: Aspects of Printing Materials, Tehnički vjesnik : znanstveno-stručni časopis tehničkih fakulteta Sveučilišta u Osijeku, 26 (2019) 3., str. 662-667, ISSN 1330-3651
- [17] Bolanča Mirković, I.; Klemenčić, M. & Bolf, N.; Karakterizacija čestica na recikliranim listovima papira dobivenim od otisnute kartonske ambalaže za lijekove, HDMT – Hrvatsko Društvo za Materijale i Tribologiju, (2019)
- [18] Bolanča, Z.; Medek, G. & Bolanča Mirković, I.: Material Recovering from Offset Prints on Paper with Alternative Fibers, Jubilee Annual 2017-2018 of the Croatian Academy of Engineering, 1 (2018), str. 205-216, ISBN 1332-3482
- [19] Čanđija, B.; Oporaba kartonske ambalaže, diplomski rad, preddiplomski, Grafički fakultet, Zagreb, (2017)
- [20] Veličković, M.; Ambalažni proizvodi i održivost, diplomski rad, preddiplomski, Grafički fakultet, Zagreb, (2017)
- [21] Bolanča Mirković, I.; Medek, G. & Bolanča, Z.: Cardboard packaging from algae for environment sustainability, Book of proceedings, 4th International Symposium of Environmental Management – Towards Circular Economy, SEM 2016, Katančić, Zvonimir ; Koprivanac, Natalija ; Lončarić Božić, Ana ; Kušić, Hrvoje ; Hrnjak-Murgić, Zlata, str. 100-105, Zagreb, prosinac 2016, University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, (2016)
- [22] INGEDE 11 Method, Assessment of print product recyclability – Deinkability
- [23] Gregor-Svetec, D.; Muck, T.; Pivar, M.; Ravnjak, D.; Bolanča Mirković, I.; Recyclability of label papers with integrated UHF RFID printed antenna, PTS Innovative Packaging Symposium 2016, str. 127-140, Munchen, Njemačka, (2016)
- [24] Ranogajec, E.; Karakteristike celuloznih vlakanca dobivenih reciklažom igračih karti, diplomski rad, preddiplomski, Grafički fakultet, Zagreb, (2019)