

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»

На правах рукописи

МИДУКОВА МАРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
МАКУЛАТУРЫ ИЗ ОФИСНОЙ БУМАГИ С ПЕЧАТЬЮ**

4.3.4. «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
Смирнова Екатерина Григорьевна

Санкт-Петербург – 2023

Оглавление

Введение.....	4
1. Аналитический обзор литературы.....	9
1.1 Анализ рынка макулатуры из белых сортов бумаги.....	9
1.2 Механизм нанесения тонера на целлюлозные волокна.....	13
1.3 Обзор способов отделения краски, чернил и тонера от волокна.....	21
1.4 Ферментативная обработка офисной бумаги с печатью с целью её очистки от тонера.....	25
1.5 Анализ промышленных способов очистки макулатуры... ..	30
1.6 Выводы по литературному обзору и постановка цели и задач исследований.....	39
2. Методическая часть.....	40
2.1 Объект исследования.....	40
2.2 Методы испытаний	42
2.2.1 Стандартные методы испытаний.....	42
2.2.2 Нестандартные методы исследования.....	42
3. Экспериментальная часть	51
3.1 Исследование запечатанности офисной бумаги с печатью и прогнозирование оптических свойств	51
3.2 Влияние сухого диспергирования на очистку макулатуры от тонера методом флотации	54
3.3 Исследование морфологических характеристик волокон белых сортов макулатуры.....	57
3.4 Влияние сухого диспергирования перед флотацией макулатуры на механические свойства бумаги.....	63
3.5 Влияние сухого диспергирования перед флотацией на оптические свойства офисной бумаги с печатью	65
3.6 Ферментативная обработка офисной бумаги с печатью.....	67
3.6.1 Роль ферментов при очистке офисной бумаги с печатью от тонера	67

3.6.2 Ферментативная обработка с сухим диспергированием для повышения эффективности флотации офисной бумаги с печатью.....	69
3.6.3 Влияние ферментативной обработки на механические свойства бумаги	71
3.6.4 Влияние ферментативной обработки на оптические свойства бумаги.....	74
3.7 Оценка количества вкраплений тонера при различных способах подготовки макулатурной массы.....	75
3.8 Оценка эффективности флотации по оптическим показателям и уровню запечатанности тонером.....	78
3.9 Рециклинг бумаги SvetoCopy ECO.....	82
4. Промышленные испытания разработанной технологии очистки офисной бумаги с печатью рекомендованным способом.....	91
4.1 Описание технологической линии массоподготовительного отдела производства бумажной продукции на основе офисной бумаги с печатью.....	91
4.2 Расчёт экономической целесообразности использования предлагаемой технологии очистки офисной бумаги с печатью.....	95
Выводы.....	103
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	104
Библиографический список.....	105
Приложение 1. Акт внедрения.....	119

Введение

Актуальность темы

Циклическая экономика является актуальным направлением в ряде европейских стран. Наиболее важным документом для потенциального развития циркулярной экономики в России можно назвать «Стратегию научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2035 года». Задача циклической экономики — как можно более широко использовать возобновляемые ресурсы и в конечном счете перейти на безотходное производство. Многократное использование одного и того же материала как сырья вносит вклад в повышение доли промышленных ресурсов и позволяет минимизировать ущерб окружающей среде. В связи с этим актуальной задачей в ЦБП является переработка документов краткосрочного хранения, к которым относится макулатура марки – МС-7Б. Для производства белых сортов бумаги из этой марки макулатуры в технологии предусмотрены процессы облагораживания, которые позволяют удалять печатные краски. Наиболее эффективной является технология удаления печатной краски методом флотации. В технологии флотации используются дорогостоящие химикаты, расходуется значительное количество воды и энергоресурсов. Самой большой проблемой в этом процессе является очистка офисной бумаги с печатью, которая имеет высокое содержание тонера, создающего прочные связи с волокнами целлюлозы, что увеличивает потребность в химикатах, повышает стоимость процесса и негативные последствия для окружающей среды. Одним из эффективных подходов к снижению расхода реагентов при флотации является увеличение площади контакта реагентов с тонером. Автором диссертации предлагается достигать этого сухим диспергированием макулатуры, в результате которого бумага разделяется на отдельные волокна с закрепленными на них частичками тонера. Другим эффективным подходом для повышения эффективности облагораживания макулатурной массы является применение ферментных технологий.

Кроме того, переработка возобновляемого сырья для производства бумаги и картона снижает долю использования первичного волокнистого полуфабриката, в том числе при производстве биоразлагаемой упаковки. Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Развитие производства биоразлагаемой упаковки на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП)» по программе «Приоритет 2030».

Цель работы совершенствование процесса очистки офисной бумаги с печатью от тонера методом флотации.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние сухого диспергирования макулатуры перед флотацией на морфологические свойства вторичных волокон;
2. Исследовать влияние сухого диспергирования перед флотацией макулатуры из офисной бумаги, запечатанной тонером, на оптические и механические свойства бумаги из макулатурной массы;
3. Исследовать применение отечественных ферментов в технологии флотационной очистки макулатуры и их влияние на свойства макулатурной массы.
4. Разработать цифровой метод оценки уровня запечатанности офисной бумаги с печатью и прогнозирования оптических свойств.

Научная новизна

Получены новые данные по влиянию сухого диспергирования на морфологические свойства вторичных волокон бумаги марки SvetoCopy Classic и SvetoCopy ECO с нанесенной на принтере с печатью. Установлено, что сухое диспергирование практически не влияет на среднюю длину волокна, которая во многом определяет бумагообразующие свойства.

С применением современных методов анализа получены данные влияния сухого диспергирования на оптические и физико-механические характеристики. Установлено, что сухое диспергирование приводит к равномерному распределению тонера, удаляя видимые вкрапления на бумаге, при этом физико-механические показатели снизились незначительно.

Установлено взаимодействие вторичных волокон в присутствии ферментов отечественного производства и химикатов после сухого диспергирования. Согласно полученным данным сравнения ферментов отечественного производства, α -амилаза в большей степени повышает оптические свойства вторичных волокон с 95 до 98 %.

Была предложена новая цифровая модель для оценки уровня запечатанности офисной бумаги с тонером до сухого диспергирования и оценки изменения оптических свойств бумаги после облагораживания методом флотации.

Практическая значимость работы

Получены сравнительные данные о бумагообразующих свойствах вторичных волокон из офисной бумаги, прошедших сухое диспергирование и мокрый роспуск.

Разработаны практические рекомендации по совершенствованию процесса удаления тонера от вторичных волокон путем сухого диспергирования в присутствии ферментов отечественного производства.

Разработанные рекомендации на практике впервые были использованы при очистке макулатуры из бумаги SvetoCopy ECO, которые позволили получить материал, обладающий прочностными и оптическими свойствами, сопоставимыми с промышленными образцами офисной бумаги.

Предложенная цифровая модель позволяет оценить эффективность различных способов флотации, а также спрогнозировать оптические свойства по уровню запечатанности офисной бумаги с печатью, что может использоваться на практике предприятиями, собирающими и сортирующими макулатуру, а также предприятиями производителями на стадии входного контроля качества сырья.

Объекты исследования

Макулатура, относящаяся к марке МС-7Б: офисная бумага SvetoCopy Classic и SvetoCopy ECO (ПАО Светогорский ЦБК) с черно-белой печатью, нанесенной на лазерном принтере «Canon image runner 3520i».

Методы исследования

При оценке запечатанности офисной бумаги с печатью и последующего влияния на оптические свойства образцов бумаги использовались цифровые методы и современные аналитические программы. Получены данные в ходе проведения экспериментальных исследований, обоснованность и достоверность которых подтверждается использованием международных и российских стандартов по подготовке бумажной массы, флотации макулатуры, контролю качества образцов (оптических и механических свойств бумаги).

Положения, выносимые на защиту:

1. Технология эффективного удаления тонера от офисной бумаги с печатью методом флотации с применением сухого диспергирования;
2. Оценка эффективности флотации офисной бумаги с печатью с применением ферментов отечественного производства с предполагаемыми результатами промышленной апробации;
3. Цифровая модель прогнозирования оптических свойств образцов бумаги в зависимости от степени запечатанности макулатуры из офисной бумаги с печатью.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на научно-практических конференциях в виде докладов: «Проблемы и пути решения в технологии гофропродукции» и конференция «Гофроиндустрия на современном этапе развития», Санкт-Петербург, 2019; Материалы II Междунар. науч.-практ. конф. «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения», Санкт-Петербург, 2020; XXV Международный БИОС-форум. Молодежная БИОС-олимпиада 2020. Санкт-Петербург, 2020., Dialogue of generations, SPb, 2020; IV Международная научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов ЦБП «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения», Санкт-Петербург, 2022 г; VIII Всероссийская

научно-техническая конференция «Леса России: политика, промышленность, наука, образование», Санкт-Петербург, 2023 г; IV Всероссийская научно-практическая конференция с участием молодых ученых «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности», Санкт-Петербург, 2023 г.; VII Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти профессора В.И. Комарова «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов», г. Архангельск, 2023 г.

Публикации

Опубликовано 10 печатных работ по теме диссертации, в том числе две статьи в изданиях, входящих в перечень, утвержденный ВАК РФ по специальности 4.3.4. «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины», 1 патент РФ.

Личный вклад автора

Заключается в определении цели и задач работы, постановке и проведении экспериментальной работы, обработке полученных результатов, их обобщении и формулировке выводов, а также в подготовке к публикации полученных результатов. А также в совершенствовании технологии очистки офисной бумаги с печатью от тонера с помощью флотации. В разработке цифровой модели, позволяющей оценить эффективность облагораживания и прогнозирования оптических свойств получаемой продукции.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, библиографического списка и приложения. Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста и содержит 42 рисунка, 21 таблицу, 131 наименование использованных источников литературы.

Аспирант и научный руководитель выражают благодарность д.т.н., проф. Смолину Александру Семёновичу за его руководство и наставничество на протяжении первого года работы над диссертацией.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Анализ рынка макулатуры из белых сортов бумаги

Макулатура – это вторичное сырьё для производства бумаги и картона, а также изделий, получаемых литьём в формы. Макулатура также может быть использована в качестве наполнителя для строительных материалов. Различают различные виды марок макулатуры [1]. Наиболее собираемой и перерабатываемой является макулатура марки МС–5Б. Анализ её объёмов производства, цен на неё широко изучены на рынке вторичных волокнистых полуфабрикатов [2]. Сложнее обстоит ситуация с белыми сортами макулатуры, которые образуются от использования офисной, писче-печатной, книжно-журнальной и относятся к марке МС–7Б.

Рынок бумаги для печати в России растёт, а значит, и увеличивается количество образующейся офисной бумаги с печатью. За последние годы отечественные производители существенно нарастили темпы производства ее на территории страны [3].

Актуальность переработки макулатуры белых сортов бумаги не снизилась. Причиной тому повышение цен на макулатуру. Использование макулатуры для производства санитарно-гигиенических видов бумаги и картона является высокорентабельным занятием за счет экономии материальных и энергетических ресурсов, а также снижения затрат на утилизацию отходов.

За несколько лет цена на макулатуру белых сортов бумаги увеличилась с 10–12 руб/кг до 22–25 руб/кг. Практически в два раза стала дороже, но по-прежнему на много дешевле, чем первичный белёный полуфабрикат, стоимость которого находится в диапазоне от 45 – 60 руб/кг [4].

Основными потребителями офисной бумаги по-прежнему остаются крупнейшие мегаполисы страны, такие как Москва, Санкт-Петербург, Нижний Новгород (рисунок 1.1).

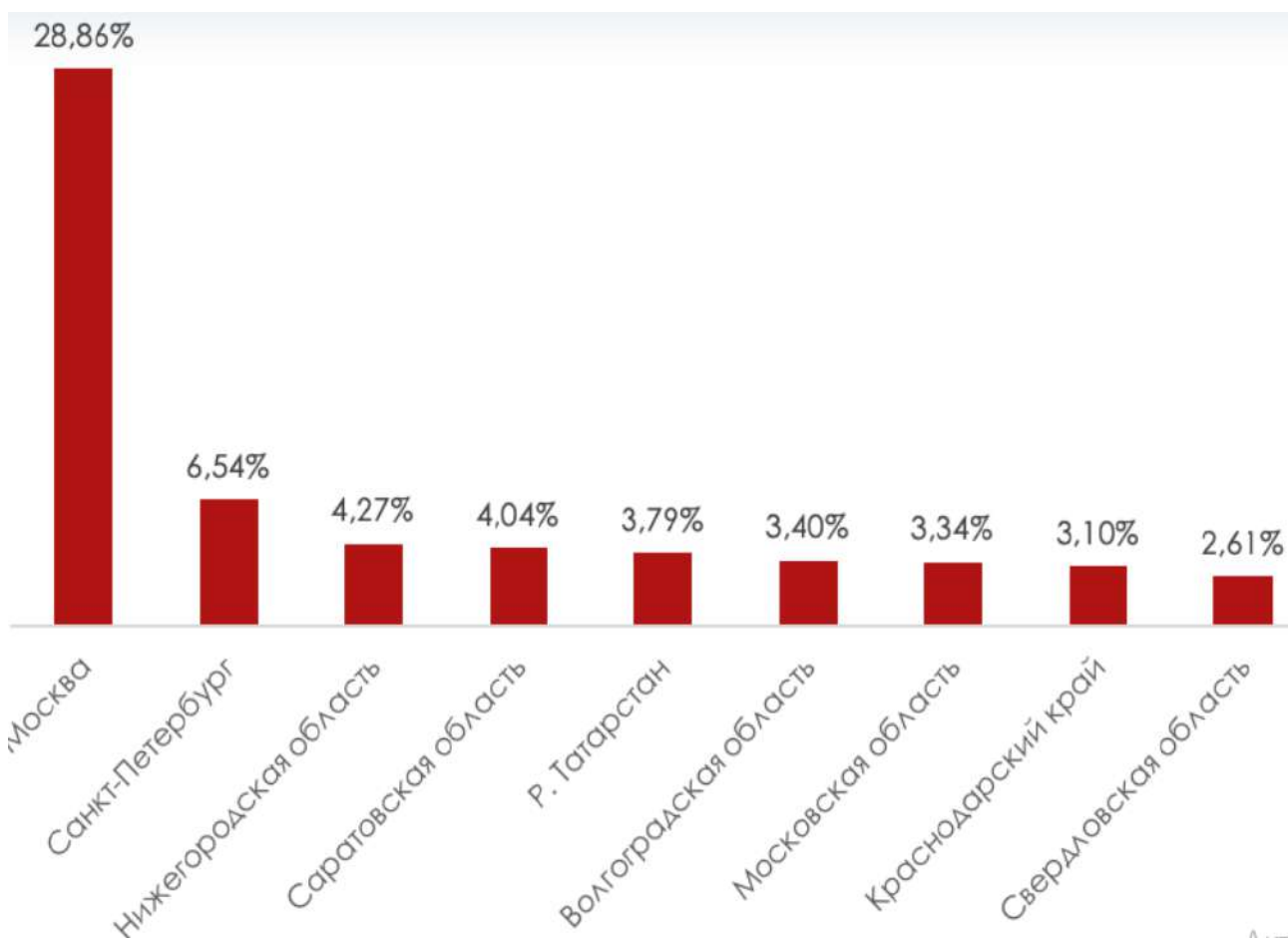


Рисунок 1.1 – Регионы-лидеры закупок офисной бумаги в РФ [5]

В России многочисленные малые производства в инфраструктурно развитых регионах перерабатывают менее 20 тысяч тонн макулатуры ежегодно, что составляет примерно 5% от общего объема перерабатываемой макулатуры страны. Кроме того, существуют средние предприятия, такие как Алексинская БКФ в Тульской области и АО «Картонтара» в Краснодарском крае, которые ежегодно перерабатывают от 50 000 до 100 000 тонн макулатуры. Большинство предприятий-потребителей и поставщиков макулатуры расположены в Центральном и Северо-Западном федеральных округах. Среди крупных производителей, потребляющих более 100 тыс. тонн макулатуры ежегодно, следует отметить АО «Кнауф Петроборд» в Санкт-Петербурге, Набережно-Челнинский КБК в Республике Татарстан, Каменский

БКФ в Тверской области, ГП «Пермский ЦБК». в Пермском крае и ЗАО «Пролетарий». [6, 7].

Цены на цветную бумагу, бумажные гильзы и втулки начинаются от 8 руб. за 1 кг этого сырья. За офисную бумагу без скоросшивателей заплатят от 20 руб. В таблице 1.1 представлены приблизительные данные цен на макулатуру различных сортов. Данные по стоимости макулатуры могут меняться в зависимости от ситуации в стране.

Таблица 1.1 – Стоимость макулатуры за 1 кг в зависимости от ее типа [8]

Категория и тип	Цена за 1 кг (розница)
Офисная бумага	15 – 25 руб.
Офисная бумага с файлами и скоросшивателями	13 – 18 руб.
Отходы белой бумаги	17 – 24 руб.
Смешанная макулатура	10 – 14 руб.
Газеты	11 – 16 руб.
Литые бумажные изделия	8 – 13 руб.

Основной стадией переработки белых сортов макулатуры является удаление печатной краски, после которой макулатура может использоваться для производства различных видов бумаги или картона. Санитарно-гигиенические виды бумаги, газетная бумага и т.д. могут производиться из вторичного сырья.

Эта группа макулатуры выделяется тем, что включает в себя отходы как производства, так и потребления белой бумажной продукции. В его состав входят проклеивающие вещества, наполнители, пасты для мелования, различные красители и упрочнители. Этот вид макулатуры используется при производстве продукции санитарно-гигиенического назначения, письменных принадлежностей, бумаги для печати и других товаров домашнего обихода. Обычно он проходит предварительную обработку, размол, облагораживание.

Благодаря достижениям в технологиях флотации, облагораживания «деинкинга» переработанные волокна теперь широко используются в производстве газетной, санитарно-гигиенической и печатной бумаги по всему миру.

Классифицируют бумажные отходы с целью определения ценности и рентабельности повторного использования. Определённые марки характеризуются высоким уровнем загрязнения макулатуры, на которую необходимо затратить больше ресурсов, а, следовательно, возрастает и цена готовой продукции. В таблице 1.2 приведены марки макулатуры, которые подвергаются облагораживанию в России [9]. В Европе каждая марка может разделяться на несколько подвидов [10].

Таблица 1.2 – Марки макулатуры, которые подвергаются облагораживанию

п/п	Марка макулатуры	Состав
1	МС–7Б	Использованные книги, журналы, брошюры, проспекты, каталоги, блокноты, тетради, записные книжки, плакаты и другие виды продукции полиграфической промышленности и бумажно-беловых товаров с однокрасочной и цветной печатью без переплетов, обложек и корешков, изданные на белой бумаге
2	МС–8В	Отходы производства и потребления газет и газетной бумаги

Важно отметить, что и собираемость макулатуры в России также растёт. В работе [11] отмечено, что российский уровень собираемости макулатуры

уже составляет порядка 50 % в то время, как Европейский совет по переработке бумаги (European Paper Recycling Council – EPRC) определяет уровень рециклинга в Евросоюзе в 2021 году в размере 72 %. В свою очередь макулатура из офисной бумаги, в отличие от, например, макулатуры из преимущественно гофрокартона, собирается и возвращается в производство практически вся. Известно, что очищенная от тонера макулатура, становится дорогим сырьём для производства бумаги. Разница цен между макулатурой, содержащей тонер и макулатурой, отходом производства офисной бумаги весьма существенна. В среднем эта разница составляет 10–12 тыс.руб/т.

В 2022 году в России появился новый вид офисной бумаги «SvetoCopy ECO», который занял свою нишу в сегменте бумажного производства. Продукция применяется в основном для документов краткосрочного хранения, а значит может быть возвращена на повторное производство.

Отличие экобумаги от бумаги белых сортов в том, что она изготавливается из полубеленой целлюлозы и имеет естественную белизну 60 % (у SvetoCopy CLASSIC этот показатель равен 96 %). Натуральный оттенок бумаги обусловлен тем, что при ее производстве применяется безхлорная кислородно-щелочная отбелка. А главное – SvetoCopy ECO производится из 100 % лиственной целлюлозы, что обеспечивает рациональное использование лесных ресурсов [12–14].

1.2 Механизм нанесения тонера на целлюлозные волокна

Большая часть макулатуры из офисной бумаги сегодня образуется в результате работы лазерных принтеров.

Создателем лазерной печати является Честер Карлсон (США). В 1942 году он защитил своё изобретение, назвав его электрофотографией [15]. С развитием цифровых технологий лазерная печать занимает лидирующее место. Рынок лазерных монохромных печатных устройств показал последовательный рост на 1,6 %, за II квартал 2021 г. было отгружено 5,9 млн

единиц. В России объёмы продаж лазерных принтеров повысились на 16 % [16].

Технология нанесения печати лазерным принтером, в отличие от струйной печати усложняет процесс очистки макулатуры. Причина в том, что лазерная печать наносится при высокой температуре (180 – 220 °С) при этом расплавленный тонер вдавливается в бумагу между двумя валами (рисунок 1.2).

Печать на бумагу с помощью лазерного принтера наноситься в несколько этапов:

- Зарядка фотобарабана.
- Засвечивание.
- Нанесение тонера на фотобарабан.
- Перенос тонера на бумагу.
- Фиксирование изображения.
- Очистка фотобарабана.

Когда отрицательно заряженный фотобарабан вращается, на него воздействует лазерный луч, что приводит к засвечиванию. Этот процесс возникает исключительно в тех местах, где предполагается фиксация тонера. По сути, лазерный луч очерчивает рельеф будущего изображения на поверхности фотобарабана.

Области фотобарабана, подвергающиеся воздействию лазерного луча, частично теряют отрицательный заряд и становятся способными притягивать тонер. В процессе печати задействован магнитный валик, который притягивает к своей поверхности необходимое количество частиц тонера и затем переносит их на фотобарабан. Тонер, нанесенный на магнитный вал, приобретает отрицательный заряд, в результате чего он фиксируется исключительно к засвеченным лазером участкам фотобарабана с уменьшенным отрицательным зарядом, а не фиксируется ко всей поверхности.

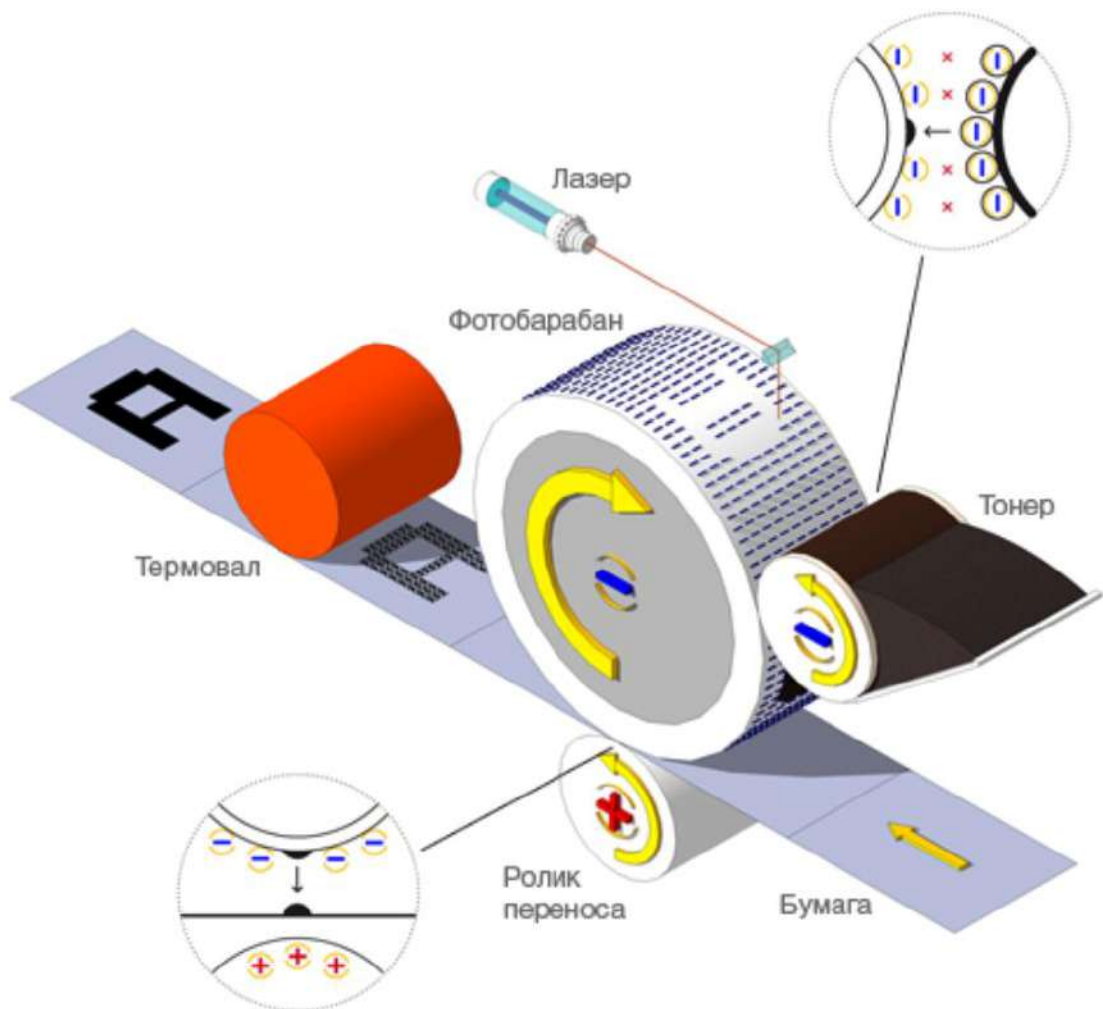


Рисунок 1.2 – Технология нанесения тонера в лазерном принтере [17]

Незасвеченные участки фотобарабана отталкивают тонер, что в конечном итоге приводит к переносу изображения на поверхность фотобарабана.

Далее лист бумаги подается в картриджный механизм. Затем он втягивается в зазор между отрицательно заряженным фотобарабаном и положительно заряженным роликом переноса. Ролик эффективно переносит частицы тонера из барабана на бумагу, создавая скрытое изображение. Однако на этом этапе изображение склонно к размазыванию из-за трения. Чтобы решить эту проблему, лист подается во фюзер, также известный как печь, где изображение навсегда фиксируется на бумаге.

Фиксация изображения включает в себя процесс, известный как «закрепление», при котором тонер нагревается до температуры от 180 до 220 °С. Узел термофиксатора состоит из резинового и нагревательного валиков,

находящихся в прямом контакте. Когда эти валы вращаются, они протягивают бумагу, позволяя ей проходить под нагревательным элементом. Во время этого прохождения тонер плавится и фиксируется к поверхностному слою бумаги.

В процессе переноса изображения на бумагу остатки тонера скапливаются на фотобарабане. При вращении фотобарабана ракель аккуратно удаляет с его поверхности прилипшие частицы тонера. В некоторых моделях принтеров вместо лезвия используется чистящий валик. Частицы тонера, удаленные с поверхности барабана, затем собираются в контейнер для отработанного тонера. Высокая температура нанесения тонера повышает скорость и качество печати, вместе с тем возникают трудности с возвращением целлюлозных волокон в производство, так как усложняется процесс очистки от тонера.

Для понимания явлений происходящих на поверхности целлюлозных волокон при взаимодействии с тонером, расплавленным при высокой температуре, рассмотрим структуру частицы тонера [18]. Размер частицы тонера составляет 3–4 мкм. Химический состав тонера многокомпонентный и сложный. Каждый компонент выполняет определённую функцию (рисунок 1.3).

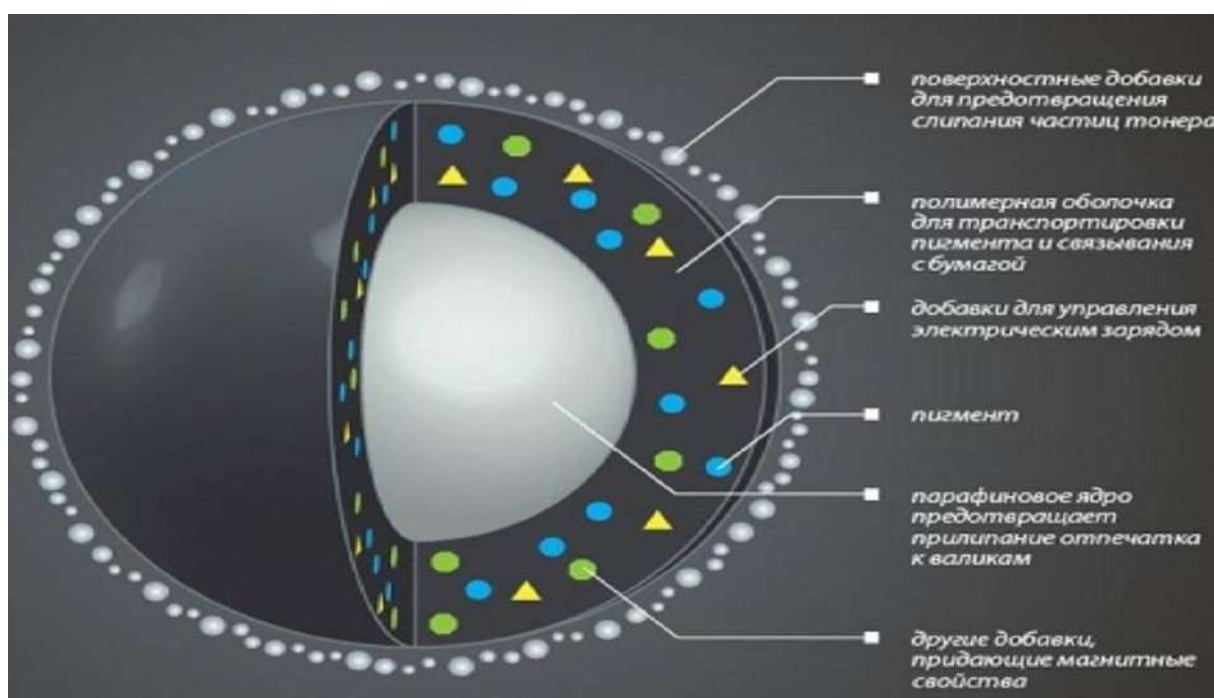


Рисунок 1.3 – Структура тонера и состав частицы тонера [18]

Состав химикатов в тонере и их массовое соотношение может быть различным [19 – 23]. В таблице 1.3 представлены основные компоненты тонера, их назначение и природа.

Таблица 1.3 – Химический состав тонера

№ п/п	Наименование компонента	Назначение	Природа материала	Доля, %
1	Парафиновое ядро	Предотвращает прилипание отпечатки к волокнам	Парафин	
2	Полимерная оболочка	Транспортировка пигмента и связывание с волокнами	Полиэстер, стирен-акриловые полимеры, диоксид кремния, сополимеры стирола	
3	Добавка «Charge Control Agent»	Управление электрическим зарядом	«-» - азотные красители, органические кислоты; «+» - нигрозиновые красители, четвертичные соли	
4	Пигмент	Придание окраски	Магнетид, сажа,	До 10 %
5	Добавка	Придание магнитных свойств	Окись железа	
6	Поверхностная оболочка	Предотвращение слипания частиц тонера	Полипропилен, полиэтилен, воск	
7	Специальные добавки	Придание глянца, термическое закрепление на бумаге		

Тонер – это полимерная основа, которая объединяет все элементы в единое целое, определяя базовые свойства, позволяющие частицам приобретать электрические заряды и, таким образом, прикреплять их к бумаге. В настоящее время основными используемыми полимерами являются стирен-акриловый сополимер и полиэстер. Для достижения желаемой полярности и удельного заряда в полимерную основу обычно вводят добавку, регулирующую заряд (ССА – Charge Control Agent, контролирующий

заряд). Обычно используемые агенты контроля заряда (ССА), такие как азокрасители и органические кислоты, используются для отрицательного заряда частиц тонера. С другой стороны, в качестве однокомпонентных проявителей используют четвертичные соли и нигрозиновые красители, чтобы при этом придать тонеру положительный заряд. Магнитные свойства, необходимые для функциональности тонера, гарантируются за счет включения в его состав магнетита (оксида железа). В однокомпонентной магнитной системе проявления магнетит необходим для создания силы, действующей на частицы тонера, тогда как в немагнитной системе проявления его присутствие не является обязательным, приводящим к «запыленности» тонера. Кроме того, магнетит дает дополнительное преимущество, позволяя считывателям магнитной информации распознавать напечатанные коды.

Полимер, используемый в тонере, по своей природе прозрачен. Поэтому для придания цвета тонеру используются различные пигменты. Например, магнетит может использоваться в качестве пигмента для черного магнитного тонера, тогда как углеродная сажа часто используется для производства немагнитного черного тонера. В цветном тонере, как правило, используется краситель для достижения желаемого цвета.

Модификаторы же используются для придания тонеру определенных свойств для термической фиксации, в том числе включая температуру размягчения, адгезию фиксирующего узла к подложке, а также глянецовость полученного изображения. Такие материалы, как воск, полипропилен и полиэтилен, служат жизнеспособными базовыми материалами с универсальным потенциалом применения.

Следует отметить, что поверхностные добавки придают тонеру важные свойства, в частности, связанные с трением между частицами и механическим взаимодействием. Кроме того, эти добавки контролируют текучесть тонера в расплавленном виде, заряд при трении частиц, связывающую способность и эффективность очистки. Обычные поверхностные добавки, чаще всего, включают аморфный диоксид кремния и полимеры.

В отличие от струйных принтеров, где чернила на водной основе, впитываются в волокна целлюлозы (рисунок 1.4 а), тонер наносится в сухом состоянии на поверхность волокон (рисунок 1.4 б). Процесс нанесения чернил связан со способностью бумаги, пористого материала поглощать чернила. Как правило, качество печати при этом зависит от природы и морфологии волокон [24, 25]. Поэтому в некоторых случаях он может быть удалён с поверхности листа, в особенности это касается бумаги с покрытием. Теоретические основы поглощения целлюлозными волокнами краски на жидкой основе были описаны многими авторами в обзоре Мартина Хьюббе [26].

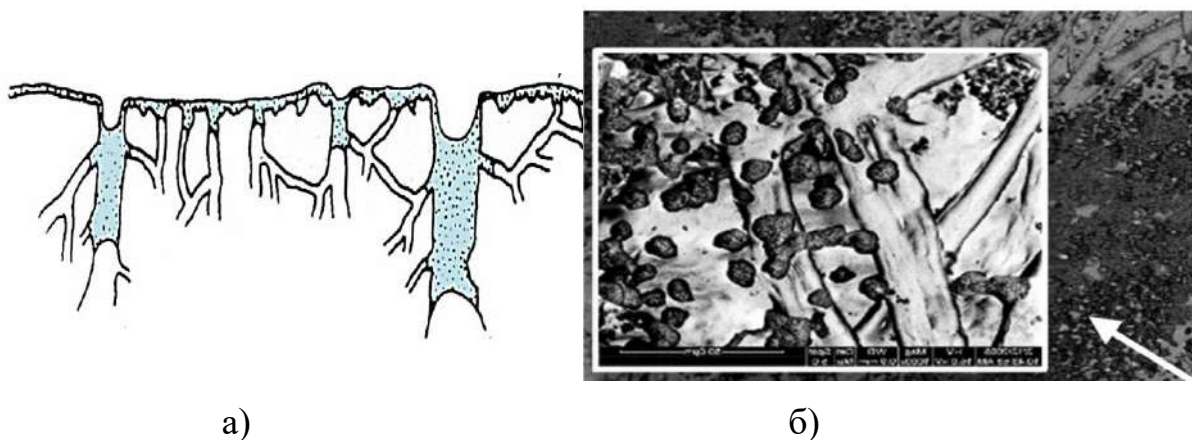


Рисунок 1.4 – Механизм соединения краски и тонера с волокнами целлюлозы: а – печатная краска на водной основе; б - частицы тонера на поверхности бумаги [27, 28]

Процесс проникновения краски в волокнистую структуру был исследован подробно, так как это определяло качество нанесения струйной печати. Немаловажную роль при этом уделяли равномерности бумаги основы, которая вызвана присутствием сгустков волокон и промоин в офисной бумаге [29–31]. Несмотря на более глубокое проникновение чернил или печатной краски, они удаляются при флотации легче, чем тонер.

При удалении тонера необходимо более сложное воздействие, чем при отделении чернил от волокон. Существуют «анти-принтеры», которые способны удалять поверхность, на которую была нанесена лазерная печать (рисунок 1.5) [32]. Принцип действия анти-принтера заключается в испарении тонера, нанесенного на бумажный лист. Однако представленный в

этой работе способ не подходит для очистки больших объёмов макулатуры, в которой могут содержаться и чернила, проникающие глубоко в волокнистую структуру бумаги.

Преимуществом способа анти-печати является отсутствие воды для отделения тонера от поверхности листа, однако рассмотренный способ не нашёл широкого применения в технологии очистки макулатуры. На рисунке 1.5 можно рассмотреть поверхность, содержащую тонер и после его снятия.

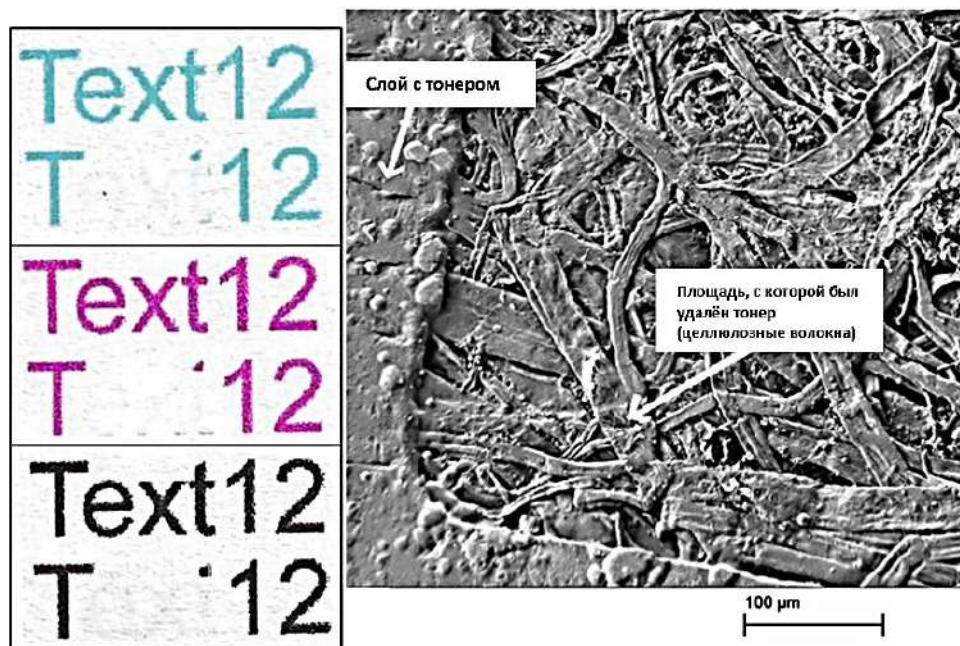


Рисунок 1.5 – Снятие области печати с поверхности бумаги

В данном случае механизмом очистки является снятие покровного слоя бумаги вместе с нанесённым слоем. Известно, что покрытие может наноситься в несколько слоёв общей толщиной до 25 мкм, как представлено на рисунке 1.6 [32].

Из рисунков 1.5, 1.6 можно предположить, что лазерный принтер вдавливают расплавленный тонер на глубину не более чем 25 мкм, что согласуется с данными, представленными в работе [31]. Отделять тонер от целлюлозного волокна с поверхности материала в промышленных масштабах без флотации пока ещё не научились, несмотря на то, что экспериментальные исследования в области сухой очистки макулатуры проводились в различных странах [33–36].

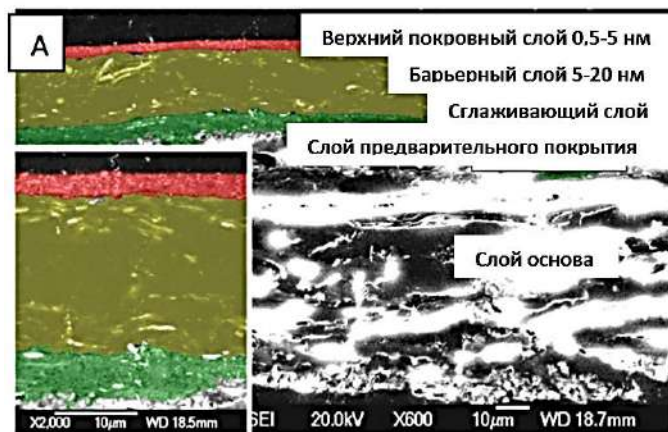


Рисунок 1.6 – Толщина покровного слоя [31]

1.3 Обзор способов отделения краски, чернил и тонера от волокна

Очистка макулатуры офисной бумаги осуществляется с помощью набора химических реагентов, с последующим барботированием частиц краски и удалением её в виде пены с поверхности волокнистой суспензии [37–54].

Наиболее распространённым способом очистки бумаги от чернил, печатной краски и тонера является флотация, при которой макулатура поступает в массоподготовительный отдел производства и очищается в воде с помощью химикатов и пропускания воздуха через жидкость.

Очистка бумаги методом флотации состоит из нескольких стадий: взаимодействие волокон с водой (набухание, роспуск); подача химических добавок для ослабления связей между тонером и целлюлозным волокном; подача воздуха через барботёр; образование пены, содержащей тонер; отделение пены от бумажной массы.

Наиболее передовые технологии в области очистки макулатуры от печатной краски, принадлежат странам, которые использовали макулатуру по причине дефицита первичных волокон. Новейшие разработки, которые много лет использовались на производстве, стали основой для создания стандартов INGEDE (International association of the deinking industry) очистки макулатуры от чернил, краски, тонера [50–53]. Методы INGEDE нашли развитие в оптимизации химикатов, например, в работе [37] оптимизирован расход

химикатов, в частности, олеиновой кислоты, которая нашла широкое практическое применение для очистки бумаги от тонера [37, 38, 51].

Механизм отделения краски при флотации широко изучен ещё в середине XX века, в это время сформировался основной перечень химикатов для очистки макулатуры белых сортов: гидроксид натрия, силикат натрия, жирные кислоты и пероксид водорода.

Наглядно механизм отделения типографской краски при классической флотации макулатуры представлен в работах [54, 55] (рисунок 1.7). Комплекс химикатов для деинкинга использован тот же, что применяется в методах INGEDE.

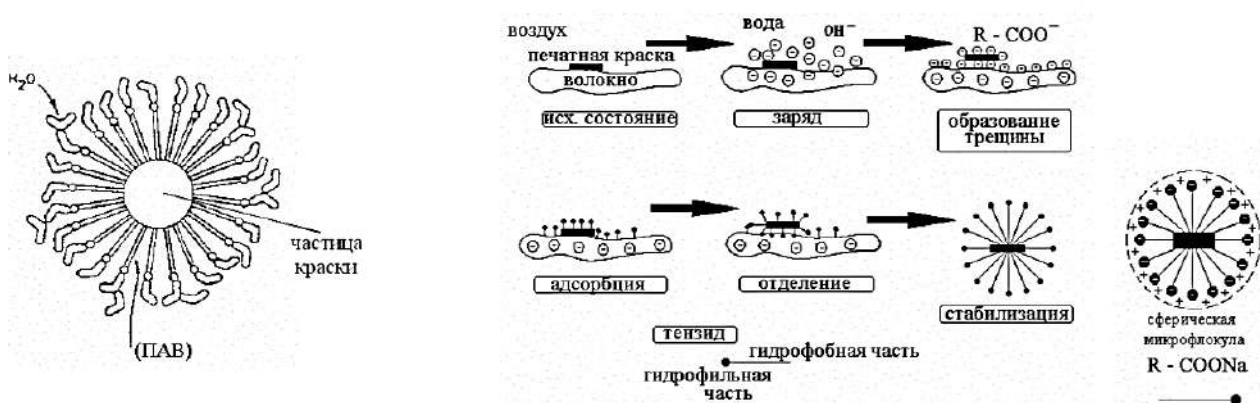


Рисунок 1.7 – Стабилизация частиц краски ионами натрия [54]

Автор базируется на работах зарубежных учёных, выстраивая свою теорию [54], согласно которой ключевым элементом улавливания и стабилизации частицы краски являются ионы натрия. Представленный на рисунке 1.7 механизм разделения не рассматривает вариант отделения именно тонера от целлюлозных волокон. Также данная теория не подходит для отделения тонера при сухой подготовке макулатуры.

Подобное описание механизма отделения краски от волокна рассматривается в диссертации З. Эмерсона, защищённой в 2007 году [40]. В отличие от предыдущей работы, автор представил вариант, где стабилизация агломератов краски осуществляется за счёт ионов кальция, сославшись на первоисточник, датированный 1999 годом. Несмотря на использование различных ионов металла, в данном механизме разделения также используется

стандартная флотационная система отделения типографской краски от целлюлозных волокон. Рассмотренный механизм воздействия не предполагает использование первоначальной сухой обработки макулатуры, также он не учитывает использование ферментативной обработки перед отделением частиц краски от волокон.

После образования мицелл (агломератов из частиц краски) и их стабилизации организуется следующая стадия, связанная с подачей газа. На этом этапе механизм описывается законами гидромеханики. Известны математические формы описания процесса флотации, в которых объясняется механизм улавливания пузырьком газа мицелл (рисунок 1.8 [40]).

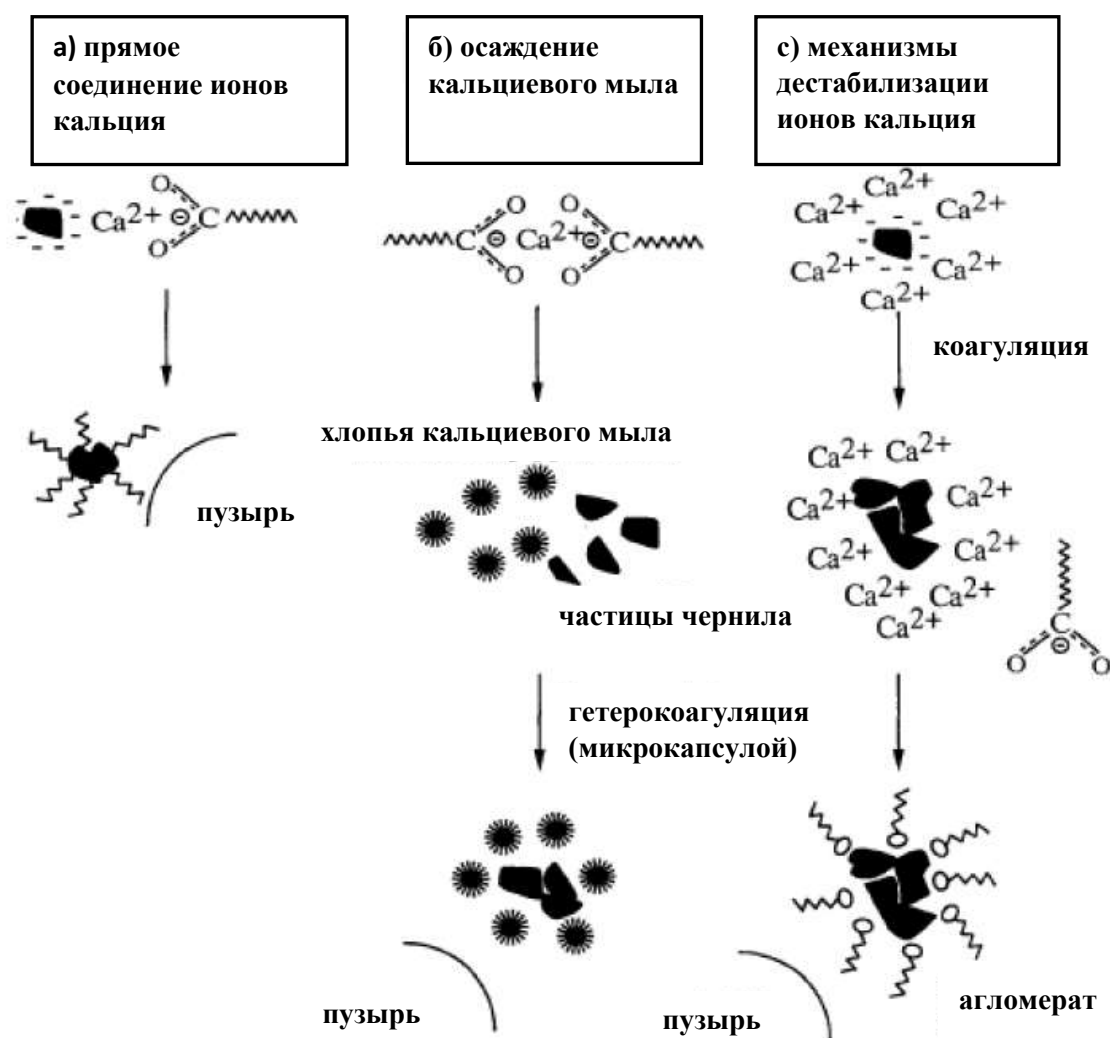


Рисунок 1.8 – Стабилизация частиц краски ионами кальция [40]

В представленной работе [40] рассматриваются силы, которые действуют на пузырь воздуха в жидкой среде и частицу, которая увлекается вместе с ним. Расчёты основаны на известном законе Стокса, на котором базируются расчёты процессов отстаивания.

3. Эмерсон в своей работе дополнил существующие работы тем, что рассматривал явления захвата частиц краски пузырьками воздуха, уделяя большее внимание гидродинамическому режиму, созданному восходящим потоком газа, поэтому в его теории большое внимание уделяется и жидкой, и газообразной фазе, находящейся между частицей тонера (рисунок 1.9).

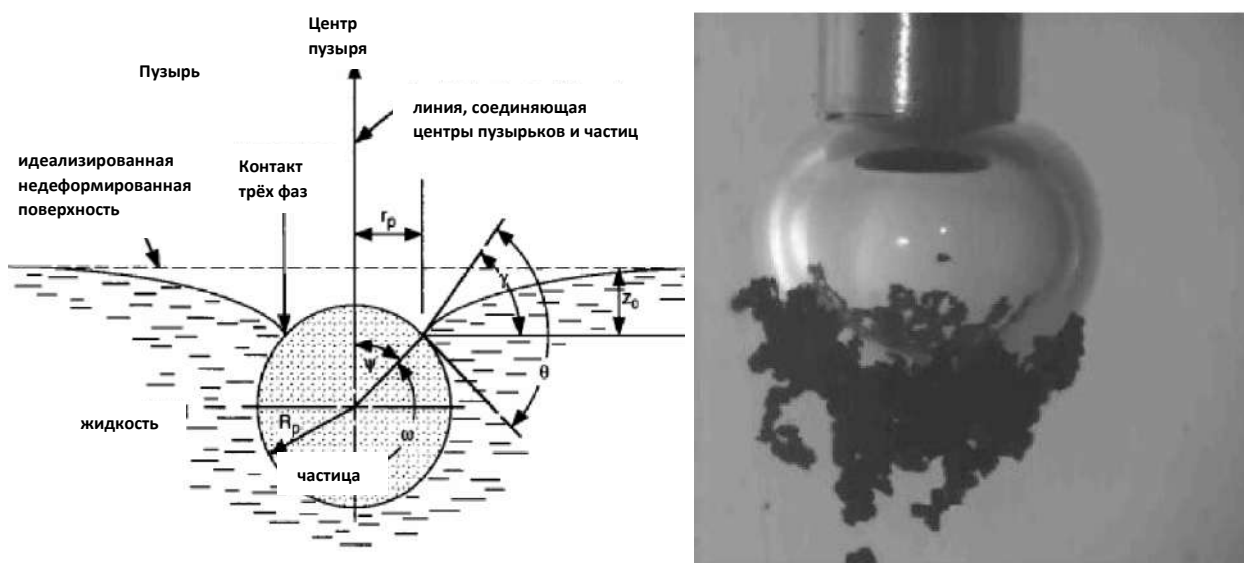


Рисунок 1.9 – Условия стабилизации частицы на границе раздела жидкой и газовой фазы

Теоретическая часть исследований нашла логичное подтверждение в многочисленных экспериментальных исследованиях с различными гидродинамическими режимами подачи потоков восходящего газа (один из результатов экспериментальных исследований представлен на рисунке 1.9 слева). В том же университете Атланты в 1998 году была представлена одна из первых работ, в которой большое внимание уделялось отделению методом флотации тонера [39].

Более подробное математическое описание процесса флотации с применением компьютерных программ было представлено в работе [40].

Одним из главных недостатков традиционной флотации является высокий расход воды, так как концентрация волокнистого материала в суспензии составляет примерно 1 % [33, 56]. Результатом адсорбционного деинкинга макулатуры стало повышение концентрации процесса очистки до 15 % [33, 34]. Положительный эффект достигается за счёт предварительной обработки полимерами, адсорбирующими на себя часть краски. Недостатком такого способа является необходимость дальнейшей переработки полимерных частиц. Кроме того, адсорбционный деинкинг позволяет удалить только часть краски, и дальнейшей финальной стадией является флотация.

1.4 Ферментативная обработка офисной бумаги с печатью с целью её очистки от тонера

Наиболее перспективный и эффективный способ снижения химикатов при очистке макулатуры на сегодняшний день является ферментативная обработка. Ферментная обработка осуществляется совместно с флотацией, она позволяет существенно сократить расходы химикатов и энергозатраты [57–59]. На сегодняшний день известно применением ферментов в целлюлозно-бумажной промышленности: амилазы (для улучшения процесса роспуска бумажной массы, деинкинга); ксиланазы (при отбелке целлюлозных волокон, а также для улучшения процесса роспуска бумажной массы); целлюлазы (деинкинг, при обезвоживании волокнистого материала, модификация поверхности, повышение эффективности размола волокнистой суспензии); липазы (при удалении смоляных затруднений, очистка); эстеразы (блокирует процессы налипания); протеазы (удаление слизи) [58]. Далее в работе будет уделено внимание двум ферментам, а именно, α -амилаза и целлюлаза по причине того, что они нацелены на удаление тонера от волокон макулатурной массы. В составе офисной бумаги с печатью содержится целлюлоза, при взаимодействии с ферментами происходит частичная деструкция макромолекулы целлюлозы до целлобиазы, а в дальнейшем до глюкозы. Для

того чтобы понять химическое взаимодействие целлюлозы с ферментами, нужно рассмотреть строение самой целлюлозы.

Целлюлоза – это линейный полисахарид, макромолекулы которой представляют собой длинные, не имеющие разветвлений цепи. Макромолекулы построены из мономерных звеньев ангидро β-D глюкопиранозы (остатков β-D-глюкозы), соединенных гликозидными связями 1 – 4 (рисунок 1.10).

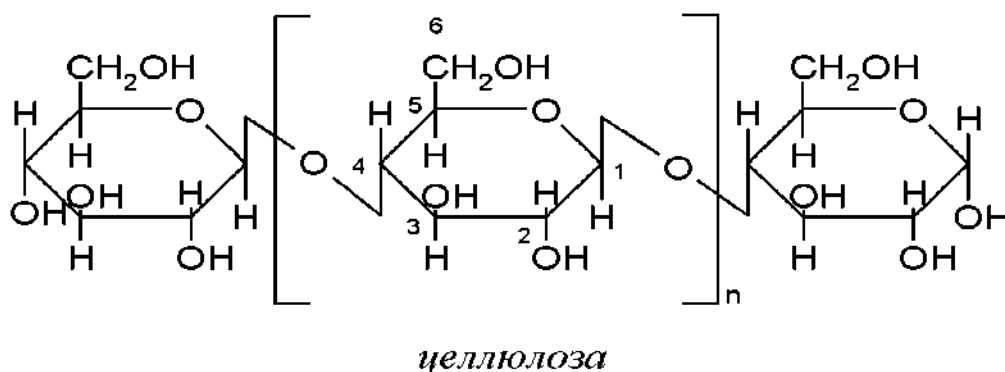


Рисунок 1.10 – Строение макромолекулы целлюлозы [60]

Разрушающие целлюлозу ферменты (целлюлазы) образуются в результате биосинтеза микроорганизмов. К целлюлазам относится целый комплекс ферментов, которые поэтапно гидролизуют целлюлозу до глюкозы (рисунок 1.11).

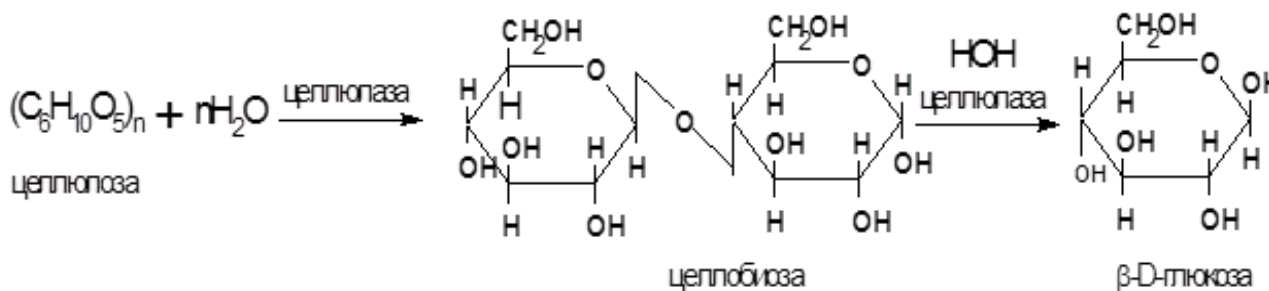


Рисунок 1.11 – Гидролиз целлюлозы до глюкозы под действием фермента

Ферментативный гидролиз целлюлозы постоянно осуществляется в природе при разложении растительных остатков микроорганизмами. Но этот процесс идет медленно, что объясняется прежде всего сложностью строения

целлюлозы. В отличие от других типов ферментативных реакций, которые протекают в растворе, целлюлазы действуют на разделе фаз раствора ферментов и нерастворимой поверхности субстрата. На скорость ферментативного гидролиза целлюлозы оказывают прямо пропорциональную зависимость концентрация фермента, сорбированного на субстрате, и площадь поверхности субстрата.

В настоящее время ферментативный гидролиз древесного растительного сырья в промышленном масштабе пока не проводится. Это объясняется отсутствием высокоактивных препаратов, способных превращать нативную целлюлозу в реакционноспособный продукт, доступный для действия гидролитических ферментов.

Ферментативная обработка – это еще одно направление в области очистки целлюлозных волокон от тонера, которое сегодня используется на промышленных предприятиях Европы и Америки.

В нашей стране ферментативная обработка была опробована на одном из крупных предприятий, а именно на ОАО «Сыктывкар тисью групп». С недавнего времени европейские страны прекратили поставку ферментов, и развитие системы очистки вторичных волокон с использованием ферментов в России остановилось на стадиях предварительных опытно-промышленных испытаний. Однако появились ферменты отечественного производства, которые требуют исследования, оценки их влияния на оптические и механические свойства производимой продукции.

Использование ферментов в большинстве случаев уменьшает продолжительность гидролиза целлюлозы в макулатуре. Следовательно, быстрое и обширное расщепление макулатуры достигается за сравнительно короткий промежуток времени при использовании специальных ферментов в концентрации 0,5 % по массе [61-63].

Внедрение ферментативной обработки при роспуске макулатуры в большинстве случаев снижает потребность в перекиси водорода в процессе отбеливания, что в конечном итоге приводит к экономии затрат, связанных с

использованием гидроксида натрия, силикатов, ПАВ и комплексообразователей, которая может варьироваться в диапазоне от 20 до 35 % в расчете на текущие расходы.

В целом ферменты имеют ряд преимуществ перед обычными химическими реагентами:

- Ускоренный роспуск макулатуры
- Отказ от традиционных химикатов.
- Лучшее обезвоживание макулатурной массы.
- Повышение механической прочности бумаги
- Снижение эксплуатационных расходов
- Снижение затрат на очистку оборотной воды за счет снижения потребления небiorазлагаемых химикатов и поверхностно-активных веществ.

Следует отметить, что добавление небольшого количества поверхностно-активного вещества может повысить эффективность работы фермента. Например, сочетание амилазы с поверхностно-активными веществами приводит к повышению белизны, а также уменьшению загрязнения и снижению затрат на средства для удаления и отбеливания вторичных волокон [64].

Согласно проведенным ранее исследованиям в работах [48-56] некоторые ферменты позволяют повысить оптические свойства волокнистого материала, за счёт удаления тонера вместе с фибриллами либо путём делигнификации целлюлозных волокон [65 – 69]. Такие механизмы воздействия ферментов на целлюлозные волокна снижают механические свойства, так как прочные водородные связи между целлюлозными волокнами в большинстве случаев возникают между фибриллами, количество которых заметно снижается при ферментативной обработке.

Одними из наиболее распространённых ферментов, которые используются при флотации являются целлюлазы и α -амилазы. Механизм воздействия связан с разрушением фибрилл, которое осуществляется при

взаимодействии с ферментом. Печатная краска при этом удаляется вместе с фибриллами (рисунок 1.12).

После обработки ферментами волокна претерпевают значительные изменения в своей морфологии, в частности уменьшение фибрилляции (как показано на рисунке 1.13). Важно отметить, что, хотя удаление фибрилл с частицами краски может повысить белизну, это также может привести к значительному снижению механических параметров.

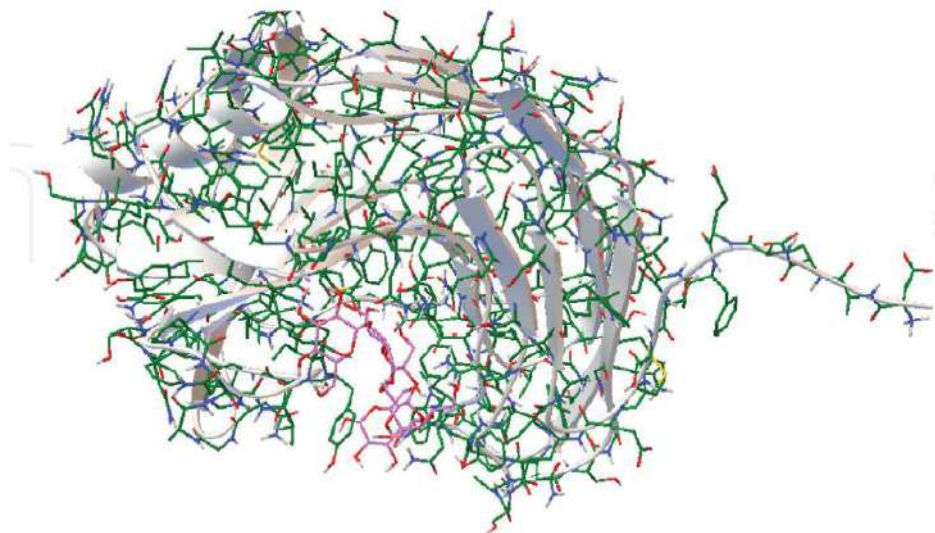


Рисунок 1.12 – Образование комплекса фермент-целлюлоза [70]

Поэтому в большинстве исследований, связанных с переработкой макулатуры ферментами, анализируются механические параметры получаемых образцов [71 – 74].

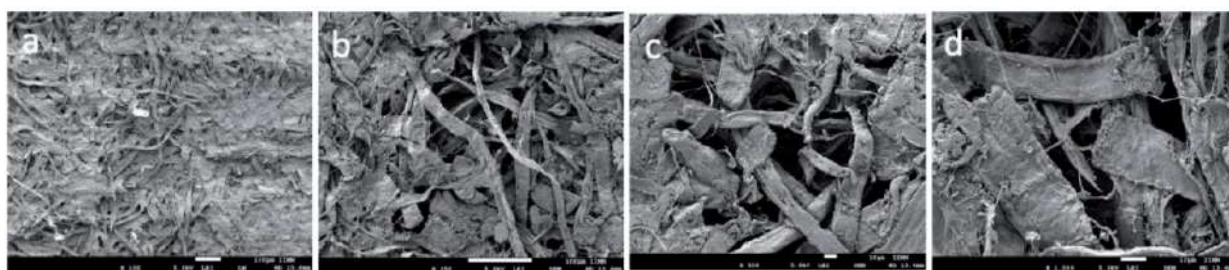


Рисунок 1.13 – Влияние фермента на фибрилляцию волокон

Использование ферментов при очистке макулатуры вызывает интерес, несмотря на то, что это направление достаточно новое. В нашей стране исследование физико-химических явлений, связанных с ферментативной обработкой макулатуры, не так много, и они касаются решения конкретных

научно-технических задач. Практически все научные разработки, связанные с влиянием ферментов на обработку целлюлозного материала, проводятся на зарубежном материале и целью исследования является их влияние на организованные у нас технологические условия. Эффективность использования ферментов зависит во многом от технологии производства.

Как показывает практика использования ферментов на предприятии, результаты научных испытаний в лаборатории могут существенно отличаться от производственных. Поэтому, прежде чем, приступить к использованию ферментов, необходимо рассмотреть существующие технологии очистки макулатуры от тонера в условиях наших предприятий.

1.5 Анализ промышленных способов очистки макулатуры

Макулатура белых сортов является ценным сырьем для производства различных видов бумаги и картона [45, 46, 75]. Удаление печатной краски является основной стадией при подготовке бумажной массы из вторичных волокон при производстве бумаги и картона с высокой белизной. Технологическая схема подготовки макулатуры с использованием флотации реализуется с применением рассмотренного ранее набора химикатов. Подача ферментов при флотации также осуществляется без изменений аппаратного оформления процесса.

Технологические линии подготовки массы из макулатуры с использованием технологии флотации широко изучены и успешно применяются на отечественных предприятиях страны [43–46, 76]. Оборудование для подготовки макулатуры с использованием технологии флотации практически всё зарубежное. Например, ООО «Архбумпром тисью Групп», производящий санитарно-бытовую бумагу, оснащён массоподготовкой компании Andritz. Еще один крупнейший производитель в России санитарно-гигиенической бумаги ОАО «Сыктывкар тисью групп» оснащён французской системой очистки макулатуры компании «Kadant-

Lamort» [77]. Флотационные установки для подготовки макулатуры также поставляют такие зарубежные компании, как «Voith» и «Valmet» [78].

Флотация макулатуры может быть успешно применена в России для производства многих видов бумажной продукции, по аналогии с зарубежными предприятиями, производящими упаковку из картона [79 – 82].

Процесс флотации макулатуры связан с большими затратами воды. На 0,5 – 1 кг волокна приходится 100 кг воды, химикатов, ПАВ, много энергии расходуется на транспортировку воды. В связи с высокими затратами воды и энергии в мире рассматриваются разные способы удаления тонера наряду с флотацией.

Одним из способов снижения расхода воды является адсорбционный деинкинг. На рисунке 1.14 представлен способ использования полимеров для адсорбционного деинкинга макулатурной массы. Преимуществом данного способа является повышение концентрации до 15 %. Недостатками являются сложность отделения полимеров из массы и низкая белизна.

Классическая флотация, проходящая с использованием Na_2SiO_3 , H_2O_2 , NaOH и олеиновой кислоты позволяет получить белизну до 80 %. Однако данный способ является энергозатратным.



Рисунок 1.14 – Использование полимеров для адсорбционного деинкинга макулатурной массы [33, 83]

Альтернативой классическому способу облагораживания макулатуры может служить использование комплекса ферментов [57, 59, 84]. При ферментативной обработке макулатурной массы в работе [57] различные подходы к удалению типографской краски:

1. Действие ферментов на компоненты краски;
2. Действие ферментов на волокно, содержащее краску, с целью разрушения связей между частицами краски и поверхностью волокна;
3. Действие ферментов на покрытие мелованных видов бумаги, содержащее основное количество краски и крахмал как связующее вещество покровного слоя;
4. Действие ферментов окислительного типа на остаточный лигнин механической массы.

Из представленных механизмов действия практическое применение на производстве при очистке макулатуры от тонера нашёл второй вариант. Первый вариант не нашёл практического применения, так как тонер является многокомпонентным (частица размером 4 мкм может содержать более пяти различных структурных соединений). Третий и четвёртый варианты не эффективно использовать для очистки макулатуры преимущественно офисной бумаги, так как в ней практически нет лигнина и содержание крахмала существенно ниже, чем в макулатуре, преимущественно из гофрокартона.

При использовании α -амилазы белизна увеличивается с 82 до 87 %. В то же время существует мнение, что уменьшение частиц краски при ферментативном облагораживании до размеров меньших, чем при других освоенных (химических) методах – это отрицательный фактор, так как затем снижается эффективность удаления частиц краски методом флотации. Считается, что ферменты применимы, когда допустимо низкоостаточное содержание краски. Вне зависимости от механизма воздействия ферментов важную роль в очистке играет технология подготовки бумажной массы из вторичных волокон.

В качестве примера можно выделить способ очистки от краски перерабатываемой целлюлозной бумаги, при котором используется центрифугирование [85], включающее стадии роспуска макулатуры в воде. Разделение печатной краски и агломерирующего агента осуществляют через отверстия фильтра за счёт центробежной силы, которая создаётся центрифугированием. Использование такого способа позволяет существенно упростить технологию процесса очистки от тонера и краски волокон вторичного использования. Однако фильтровальные перегородки обладают высоким гидравлическим сопротивлением и требуют перепада давлений, на которое затрачивается энергия. К недостаткам центрифугирования через фильтрующие элементы можно отнести небольшой выход очищенных волокон, так как вместе с краской и агломерирующим агентом удаляется большое количество волокон. Также есть метод увеличения выхода очищенных волокон при флотации [86]. Метод включает в себя стадии перевода макулатуры с печатной краской из сухого состояния в волокнистую суспензию, затем макулатурная масса флотируется при этом удаляются вкрапления тонера. Флотацию осуществляют, как правило, с добавлением модифицированного диоксида кремния. Техническим результатом изобретения является высокий выход волокна после флотации, при этом контролируется образование пены. Предложенный способ нежелателен для флотирования макулатуры из офисных бумаг, так как тонер, нанесённый при высоких температурах, сложно отделить от волокон. Поэтому для высокой степени очистки потребуется много времени и, следовательно, затратится большое количество энергии.

Известен также метод удаления типографской краски из макулатуры печатных видов бумаг [87], включающий следующие стадии: роспуск макулатуры с использованием H_2O_2 , а также $NaOH$ и Na_2SO_4 и выдержка бумажной массы в течении часа при температуре примерно $60\text{ }^{\circ}C$. После чего масса флотируется с применением сульфатного мыла, в затем, согласно методу, масса отбеливается формамидинсульфиновой кислотой. Ключевой

стадией является применение формамидинсульфиновой кислоты на стадии выдержки бумажной массы из вторичных волокон в течение часа, которая в последствии повысила белизну бумаги. Недостатком такого способа является, конечно же, является повышение энергозатрат, связанное с длительной выдержкой вторичных волокон в водной среде вместе с химикатами. На практике для производства бумаги и картона по этому способу потребуются большие затраты энергии, связанные с длительной выдержкой и обработкой флотированной массы. Поэтому данный способ не нашёл практического применения при производстве бумаги и картона.

Еще одним способом удаления печатной краски от макулатуры является метод INGEDE Method 11 [51], согласно которому макулатуру подготавливают в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 72 часов. Затем она поступает на следующую стадию – роспуск. Данный способ позволяет очистить макулатуру от печатной краски, добиться высокой белизны и механических показателей. Однако этот метод применим только для проведения лабораторных работ по очистке бумаги от печати и тонера. В промышленных условиях типы химических реагентов идентичны тем, которые используются в INGEDE Method 11. Например, технологическая линия очистки макулатуры на ОАО «Сыктывкар тисью групп» оснащена французской системой очистки макулатуры компании «Kadant-Lamort». По их технологии процесс подготовки вторичных волокон включает следующие стадии: роспуск макулатуры в гидроразбивателе; дороспуск во вторичном гидроразбивателе; аккумуляция макулатурной массы в приемном бассейне; очистка на очистителе высокой концентрации; сортирование на трехступенчатой напорной сортировке; флотация; аккумуляция массы в бассейне деаэрации; очистка в 4-й степени на вихревых конических очистителях; промывка массы на промывной установке сеточного типа с последующим сгущением; аккумуляция массы в бассейне сгущенной массы; отвод, обезвоживание и сбор отходов для вывода из технологии;

очистка избыточной оборотной воды с последующим использованием осветленной воды в технологическом процессе [46, 83].

Макулатура в виде кип поступает на склад, где хранится перед подачей на производство бумаги-основы. Подробное описание технологического процесса производства представлено в работах [77, 88, 89]. Масса с концентрацией 1,1–1,3 % подается через верхний патрубок насосом во флотационную установку «MakCell», очищенная насосом через выходной патрубок направляется на следующую стадию, и так для каждой ступени. На каждой стадии (их пять) с нижней части барбатируется воздух. Отходы (пена) отводятся в бассейн шлама. Многостадийная флотация макулатурной массы характерна практически для всех флотаторов. Например, компания Voith представила флотационную установку на одно из предприятий. Процесс флотации проводится при концентрации волокнистой суспензии до 1 %.

Нашел применение способ очистки и обесцвечивания массы в несколько стадий с применением пероксида водорода и дитионита натрия (ОАО «Сыктывкар тисью групп»). При расходе дитионита натрия в 10 кг/т а.с.в. удалось повысить белизну в несколько процентов при равной температуре и времени обесцвечивания [89, 90]. В данном варианте многостадийной очистки технологическая линия осталась прежней, изменился химический реагент, место подачи, а температурный режим остался прежним.

Помимо вышеперечисленных способов, используется очистка макулатуры с применением сухого роспуска. Измельчённая офисная бумага с печатью подавалась в диспергатор, где разделялась на отдельные волокна. Диспергатор представляет собой мельницу роторного типа (роторно-вихревая). Измельчённая макулатура попадает в зазор между ножами, установленными на роторе и цилиндрическом корпусе статора. Между ножами ротора и статора есть пространство для воздушного потока, который увлекает за собой отделённые волокна. Волокна отделяются от измельчённой макулатуры за счёт механического воздействия, которое сдавливает и истирает макулатуру при совмещении зубьев ротора и статора. Также при

вращении ротора создаётся центробежная сила, которая отбрасывает частицы макулатуры к периферии корпуса, создавая при этом ударное воздействие и повышая давление воздушной среды. Воздушный поток из периферии корпуса закручивается и создаёт область низкого давления в центре диспергатора, куда увлекаются разделённые волокна. В центральной части диспергатора находится воздуховод, откуда отделённые волокна поступают в аэродинамическую трубу. Под действием разности давлений, которая создаётся вентилятором, воздушный поток проходит через сетку (фильтровальную перегородку). Разделённые волокна скапливаются над фильтровальной перегородкой. Периодически установка останавливалась для снятия слоя из разделённых волокон. Установка может работать в непрерывном режиме, но при небольших объёмах волокнистого материала не было необходимости запускать привод движения сетки и прессования волокнистого материала [91]. Лабораторная установка (листоотливной аппарат) периодического действия позволяет сформовать образцы бумаги и картона площадью $0,314 \text{ м}^2$ со скоростью $0,15 \text{ г/с}$. Возможная масса, согласно информации, прописанной в характеристике установки, формуемых образцов находится в диапазоне от 20 до 200 г/м^2 , при этом масса квадратного метра зависит от времени формования [92,93].

Современные технологические линии для подготовки макулатуры с использованием флотации включают гидродинамические процессы, влияющие на оптические свойства и наличие вкраплений тонера. Низкая эффективность очистки стандартной флотацией может быть связана с плохой подготовкой макулатуры, в результате чего на конечном продукте появляются области загрязнений небелого цвета. Роспуск этих вкраплений приводит к незначительному снижению белизны макулатурной массы, но площадь поверхности сгустков загрязняющих веществ уменьшается из-за их малого размера. Площадь поверхности вкраплений тонера обычно измеряют в мм^2 на 1 м^2 поверхности образца бумаги или на 1 г бумажной массы. Как правило, включения тонера незначительно влияют на белизну волокнистого

полуфабриката, но увеличивают оптическую неоднородность как макулатуры, так и получаемой из нее бумаги. Каждая стадия подготовки макулатурной массы по-разному влияет на вкрапления тонера и оптические свойства. На рисунке 1.15 представлена закономерность изменения белизны и площади поверхности сгустков загрязнений при удалении печатной краски. В зависимости от технологии подготовки (от эффективности работы каждой стадии: роспуска, грубого сортирования, флотации, размола и т.д.), от качества и вида макулатуры, от объёмов производства от выбора химикатов и т.д. Графики зависимостей (рисунок 1.15) могут отличаться для каждого массоподготовительного отдела. Появление нового способа очистки сказывается на закономерности изменения белизны и площади поверхности частиц.

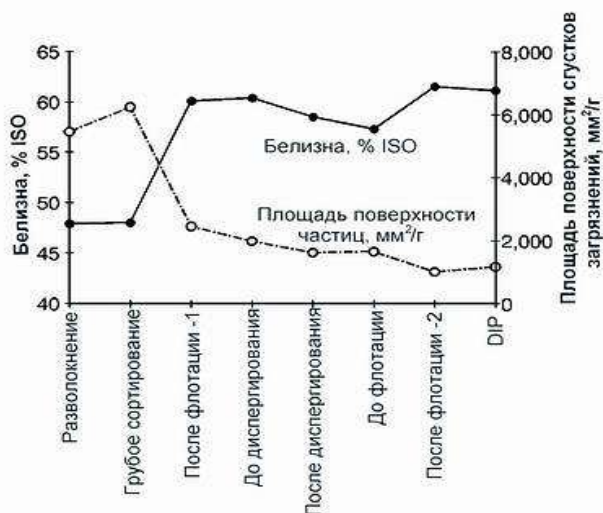


Рисунок 1.15 – Изменение белизны макулатурной массы и площади поверхности сгустков загрязнений при удалении печатной краски

Из рисунка 1.15 видно, что до флотации распределение частиц, отличных от белого цвета, приводит к небольшому снижению белизны, так как типографская краска, растворяясь, распределяется в волокнистом материале. Однако после проведённой флотации белизна повышается вместе со снижением площади сгустков волокон, содержащих краску. Важно отметить, что в отличие от типографской краски, тонер может остаться в макулатуре в виде вкраплений, из-за своего сложного состава (см. таблицу 1.3). Если типографская краска не препятствует роспуску волокон макулатуры, то тонер,

нанесённый при высокой температуре, может способствовать возникновению прочных связей (рисунок 1.16). В результате при переработке макулатуры необходимы дополнительные стадии дороспуска сгустков волокон и фракционирования волокон, для чего необходимо приобрести дополнительное массоподготовительное оборудование [94–96].

Поэтому динамика изменений оптических свойств и площади поверхности сгустков загрязнений при очистке макулатуры от тонера может отличаться от результатов, представленных на рисунке 1.15. Теоретические исследования, которые могли бы прогнозировать взаимосвязь между оптическими свойствами и площадью поверхности вкраплений тонера, в настоящее время отсутствуют, несмотря на то, что этот вопрос имеет важное практическое значение.

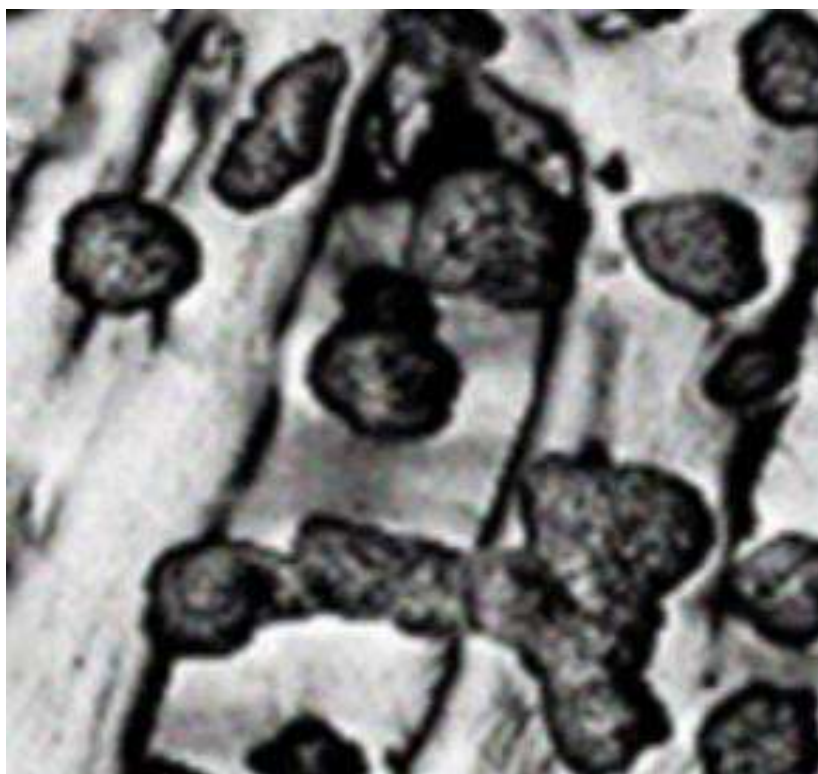


Рисунок 1.16 – Вплавленные частицы тонера в целлюлозные волокна [28]

Кроме того, необходимо учитывать, что любое изменение в технологии подготовки макулатурной массы может существенно повлиять не только на оптические, но и механические характеристики готовой продукции [97, 98]. Свойства бумаги и картона во многом определяются морфологическими

характеристиками и, как правило, имеют важное значение для потребителя [99–102].

Поэтому исследование морфологических характеристик волокон при разработке новой технологии является одной из задач исследований.

1.6 Выводы по литературному обзору и постановка цели и задач исследований

Как видно из обзора литературы, не прекращаются исследования по совершенствованию существующих и разработке новых способов очистки макулатуры от печатной краски и тонера, направленных на ресурсосбережение, энергоэффективность и экологическую безопасность.

Целью данной работы является совершенствование процесса очистки офисной бумаги с печатью от тонера методом флотации.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Исследовать влияние сухого диспергирования макулатуры перед флотацией на морфологические свойства вторичных волокон;
2. Исследовать влияние сухого диспергирования перед флотацией макулатуры из офисной бумаги, запечатанной тонером, на оптические и механические свойства бумаги из макулатурной массы;
3. Исследовать применение отечественных ферментов в технологии флотационной очистки макулатуры и их влияние на свойства макулатурной массы.
4. Разработать цифровой метод оценки уровня запечатанности макулатуры и прогнозирования оптических свойств вторичных волокон.

2 Методическая часть

2.1 Объект исследования

1. Объектом исследований является макулатура из офисных видов бумаги с нанесённым на неё тонером. Для проведения экспериментов использовалась бумага офисная SvetoCopy Classic и SvetoCopy ECO формата А4— 210 x 297 мм, 80 г/м², производство Россия, г. Светогорск. Тонер наносился на листы бумаги с помощью лазерного принтера «Canon image runner 3520i». Свойства бумаги представлены в таблице 2.1. В таблице 2.2 представлена композиционный состав SvetoCopy Classic и SvetoCopy ECO [103].

Таблица 2.1 – Свойства SvetoCopy Classic и SvetoCopy ECO

Показатели	SvetoCopy Classic	SvetoCopy ECO
Масса 1 м ² , г	80±3	80±3
Толщина, мкм	104±2	104±2
Шероховатость, мл/мин	Не более 300	Не более 300
Непрозрачность, %	91	93
Поверхностная впитываемость, г/м ²	20-30	20-30
Жесткость, (МН) мН	105	105
Жесткость, (ПН) мН	45	45
Влажность, %	4,6±0,7	4,6±0,7
Белизна (по ISO), %	96	60
Отбелка целлюлозы	Без элементарного хлора ECF	Свободная от хлора TCF

Таблица 2.2 – Композиционный состав SvetoCopy Classic и SvetoCopy ECO

SvetoCopy Classic	SvetoCopy ECO
Поверхностная проклейка 3-4 г/м ²	Поверхностная проклейка 3-4 г/м ²
30 % ХЦ, 70 % ЛЦ, 0-30 % БХТММ, 22 % РСС	60 % ЛЦ, 40 % БХТММ, 22 % РСС

2. В работе были использованы ферменты α -амилаза и целлюлаза российского производства компании ООО «Торговый дом. Биопрепарат» (Московская область).

Альфа-амилаза – жидкий ферментный препарат, полученный путём культивирования секционированного штамма бактерий *Bacillus subtilis* с последующей очисткой и концентрированием. Характеристики фермента альфа-амилазы представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики фермента альфа-амилазы

Активность	2 000 ед/мл
Температура – (рабочая область)	30 – 80 °С
рН – (рабочий диапазон)	5,0 – 9,0
Упаковка – (бутылка)	1 л
Срок хранения	6 месяцев
Условия хранения	при температуре от 2 до 30 °С

Целлюлаза – жидкий ферментный препарат, получен путём культивирования секционированного штамма гриба *Trichoderma reesei* и последующей очистки и концентрирования. Целлюлаза расщепляет молекулы целлюлозы с образованием целлоолигосахаридов и глюкозы. Характеристики фермента целлюлазы представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Характеристики фермента целлюлазы

Активность	4 000 ед/мл
Температура – (рабочая область)	30 – 75 °С
рН – (рабочий диапазон)	2,0 – 6,5
Упаковка – (бутылка)	1 л
Срок хранения	6 месяцев
Условия хранения	при температуре от 2 до 30 °С

2.2 Методы испытаний

2.2.1 Стандартные методы испытаний

- образцы бумаги изготавливали на аппарате Рапид-Кеттен (ISO 5269-1) [104];
- разрушающее усилие определяли по ISO 1924-1-96 [105];
- структурно-размерные показатели определяли по ISO 534-2012 [106];
- белизна (CIE), белизна (ISO), непрозрачность, флуоресценция в соответствии с методом, описанным в ГОСТ 30113 – 94 [107];
- сопротивление продавливанию выполнялось согласно ISO 2758 [108];
- определение активности α -амилазы проводили по ГОСТ Р 54330-211 [109];
- определение активности целлюлазы проводили по ГОСТ 31662-2012 [110].

2.2.2 Нестандартные методы исследования

Методика оценки уровня запечатанности офисной бумаги с печатью тонером

Определение вкраплений тонера на макулатуре и готовых образцах бумаги основано на цифровом принципе, который позволяет объяснить явления изменения оптических свойств белой бумаги при равномерном распределении частиц чёрного цвета на ней. Для упрощения идеализируем ситуацию, не принимая во внимание, что бумага – объёмный материал и имеет толщину. Для примера используем область исследования площадью 10x10 мм (исследуемая площадь - 100 мм²), которая будет содержать заданное количество вкраплений.

Современные графические программы позволяют смоделировать распределение частицы чёрного цвета с заданной площадью на множество частиц меньшего размера, с тем расчётом, что площадь чёрного цвета останется постоянной величиной. Таким образом, можно идеализировать процессы дороспуска массы или сухого диспергирования макулатуры, приняв, что частицы тонера распределены равномерно по объёму производимых образцов бумажной продукции.

В качестве примера на рисунке 2.1 представлен принцип построения массива из 100 точек площадью $0,01 \text{ мм}^2$. Общая площадь частиц составляет 1 мм^2 . Таким образом, распределив вкрапление тонера площадью в 1 мм^2 на сотню частиц площадью $0,01 \text{ мм}^2$, можно оценить и проанализировать с помощью спектрофотометра белизну исследуемой области.

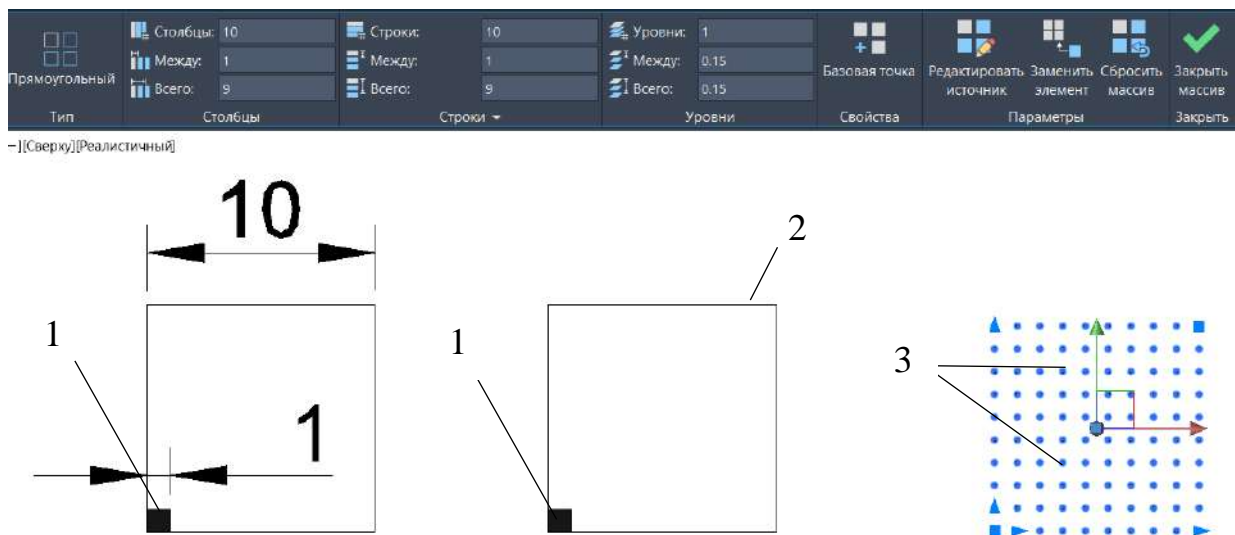


Рисунок 2.1 – Распределение вкраплений тонера площадью в 1 мм^2 в исследуемой области в 10 мм^2 на 100 частиц площадью в $0,01 \text{ мм}^2$: 1 – вкрапление тонера размером 1 мм^2 ; 2 – контур исследуемой области площадью 10 мм^2 ; 3 – выделенные в графической программе 100 частиц тонера размером $0,01 \text{ мм}^2$

Преимуществом разработанной модели прогнозирования является возможность быстрой цифровой оценки показателя степени запечатанности тонером макулатуры до и после диспергирования и флотации. Также разрабатываемая модель позволяет объяснить изменения оптических

показателей бумаги при диспергировании макулатуры по следующему принципу (рисунок 2.2).

Площади вкрапления тонера и исследуемой области определяются в программе AutoCAD (взята для примера) с помощью команды «ИЗМЕРИТЬГЕОМ» (рисунок 2.2, слева), а идеальное распределение моделируется с помощью команды «ПРЯМОУГОЛЬНЫЙ МАССИВ» [111, 112].

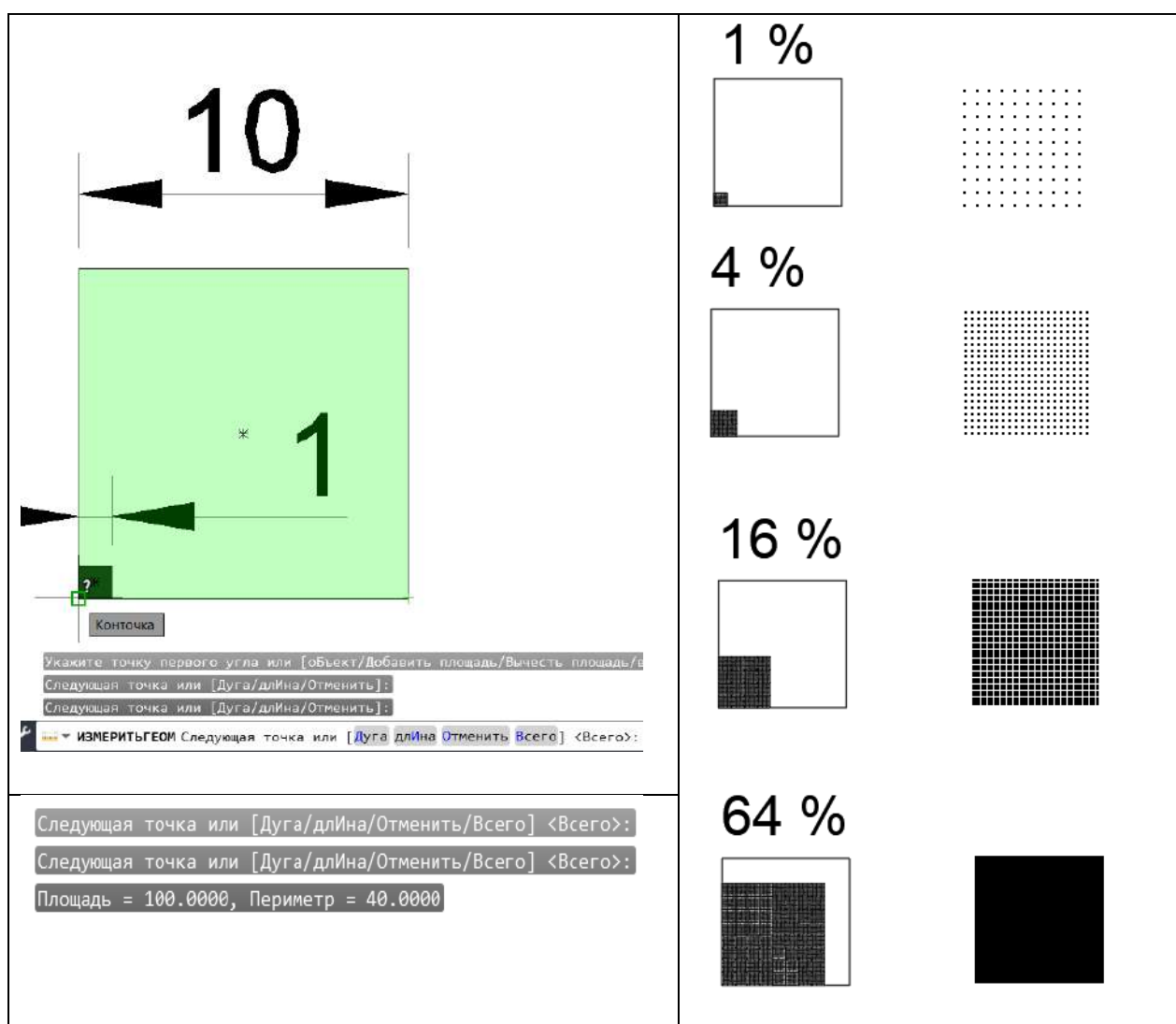


Рисунок 2.2 – Прогнозирование оптических свойств бумаги на основе идеального распределения частиц вкраплений тонера

Очевидно, что оттенок цвета при равномерном распределении частиц будет меняться в соответствии с уровнем запечатанности в исследуемой области.

Наиболее светлый оттенок соответствует наименьшей площади запечатанности бумаги (содержание тонера 1 %). На рисунке 2.2 представлен пример разделения одного участка на частицы площадью в $0,01 \text{ мм}^2$. Если уменьшить размер частиц до $0,01 \text{ мм}^2$, то «пиксели» не будут заметны глазу. Однако при этом наше зрение и спектрофотометр фиксируют оттенок серого цвета.

Еще одним инструментом при практической реализации модели может быть программа, работающая с растровыми изображениями, представляющими собой сетку «пикселей». Лицензионная версия Adobe Photoshop предлагает широкий набор функций для обработки изображений. Он улучшает качество изображения, исправляет проблемы с цветопередачей и позволяет отдельно редактировать каждый слой изображения для естественной передачи глубины цвета и обработки деталей. Кроме того, это облегчает обработку текста, а также создание сложных графических элементов. Кроме того, в программе Adobe Photoshop можно преобразовать цветное изображение в черно-белое [113].

Более простой программой, в сравнении с Adobe Photoshop, является IpSquare. Программа IpSquare предназначена для вычисления площади, периметра, высоты и ширины фигур любой формы. В нашем случае, программа использовалась для вычисления уровня запечатанности по отношению площадей чёрного цвета, соответствующих вкраплениям тонера к общей исследуемой области.

Для начала работы с программой необходимо изображение в формате “.jpg”, которое можно открыть с помощью команды “открыть”.

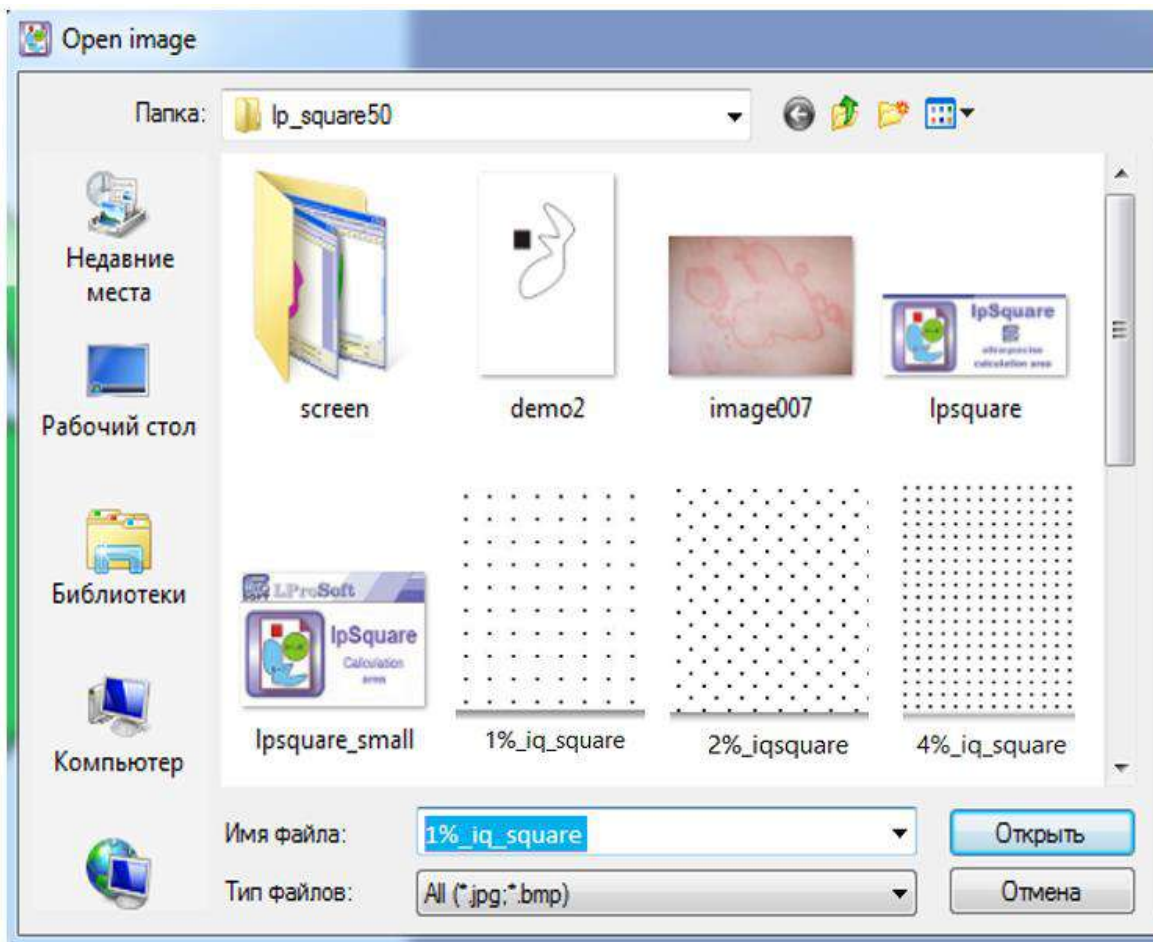


Рисунок 2.3 – Открытие файла в программе IpSquare

В самой программе можно преобразовать открытое изображение в черно-белый вариант с помощью команды «Инструменты» «Фильтры» «Черно-белое».

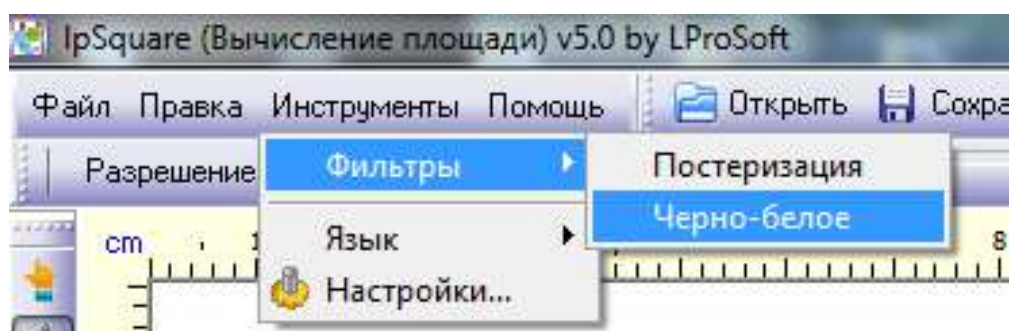


Рисунок 2.4 – Преобразование цветного изображения в черно – белое в программе IpSquare

В программу загружается изображение фигуры известных размеров,

например квадрата 50х50 микрон.

Черный цвет, обозначающий цвет квадрата, используется для определения его площади. Затем программа использует команду «вычисления» для определения площади фигуры.

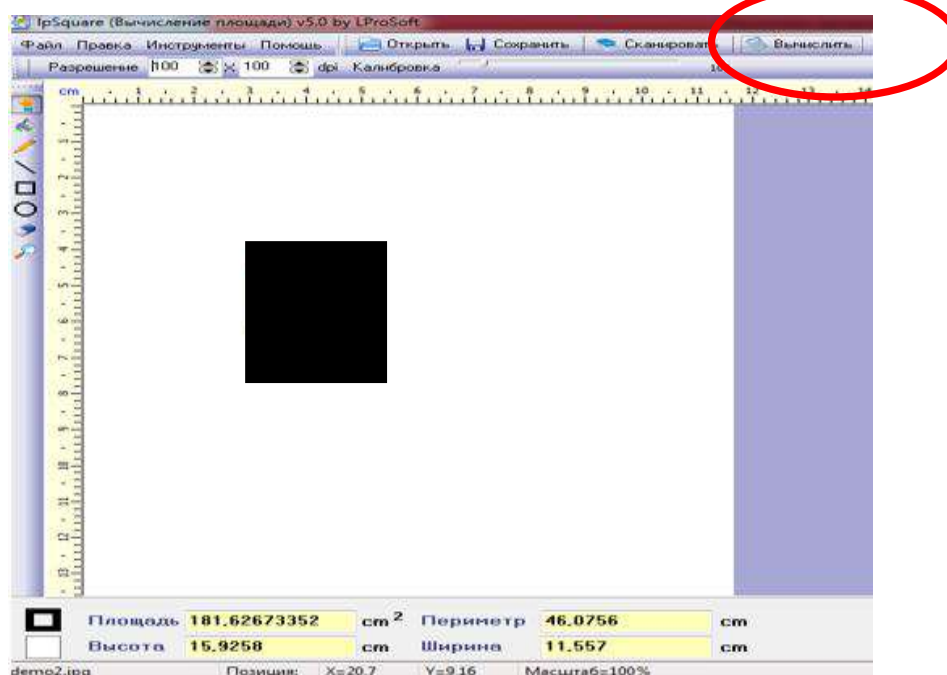


Рисунок 2.5 – Интерфейс программы IpSquare, в том числе команда «Вычислить» [114]

Данные о площади области пересчитываются на основе размеров известной фигуры, пропорционально корректируются. Преимуществом такого подхода является простота, но возможны ошибки определения площади при использовании растрового изображения.

Так же к недостаткам можно отнести то, что программа IpSquare может определять площадь только у файлов формата «.jpg». Помимо перечисленных, также зарекомендовала программа ImageJ, которая используется для анализа микроструктуры офисной бумаги [115–116].

Сухое диспергирование офисной бумаги с печатью

Сухое диспергирование макулатуры проводили при влажности 5 – 15 %. На первой стадии макулатуру измельчают на части размером не более 297×15 мм (на производстве такую задачу выполняет шредер), на второй стадии

осуществляют диспергирование макулатуры до волокон с помощью роторно-вихревой мельницы.

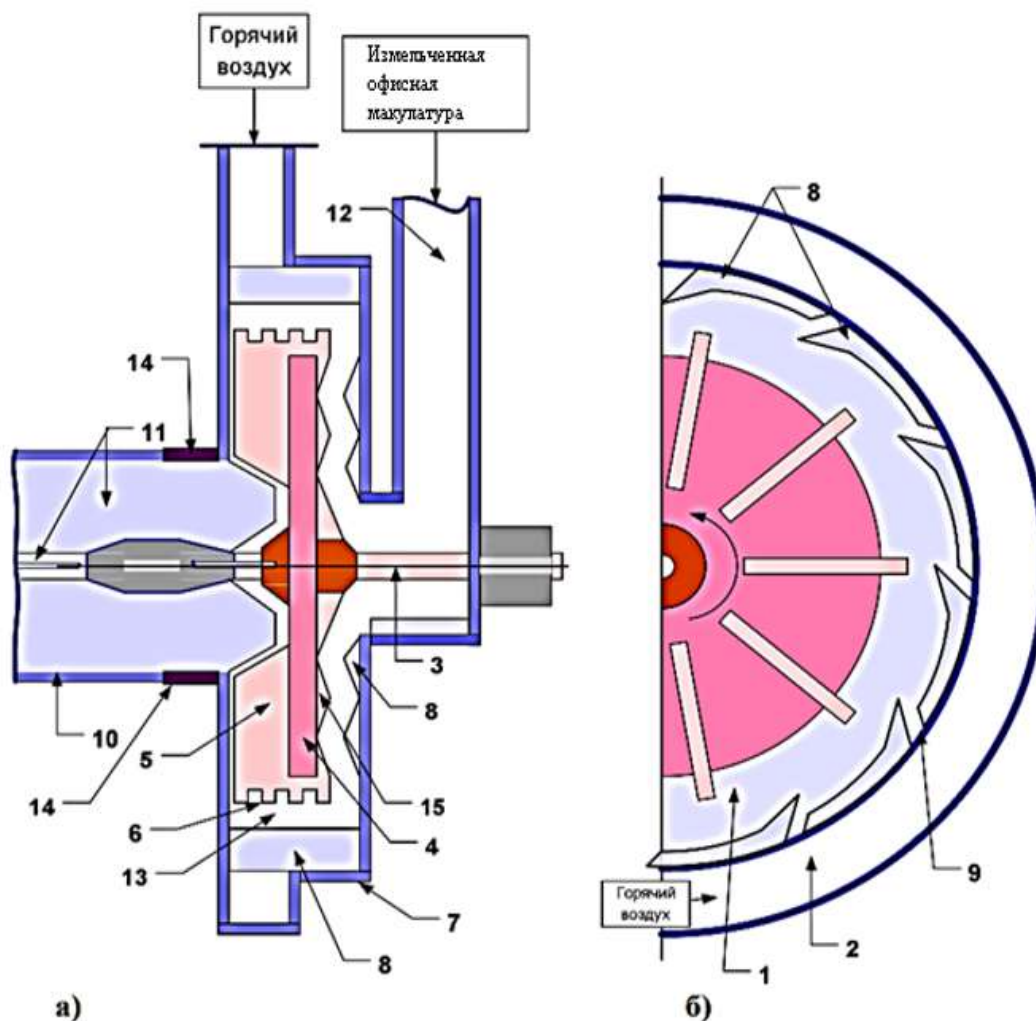


Рисунок 2.6 – Схема диспергатора (а – вид сбоку, б – вид сверху): 1 – ротор; 2 – улитка для подачи воздуха; 3 – вал; 4 – диск; 5 – лопатки ротора; 6 – ножи; 7 – корпус диспергатора; 8 – статорные элементы; 9 – каналы для подачи воздуха; 10,12 – патрубки; 11,15 – лопатки; 13 – зона активного механического воздействия; 14 – теплоизоляционные вставки [117]

Оценка морфологических характеристик волокон макулатуры

Морфологические свойства волокон оценивались с помощью оборудования Morfi Compact (2009 г.), разработанного исследовательским

центром бумаги Франции (СТР) и Французским институтом бумажной и печатной промышленности (EFPG) (рисунок 2.7) [118].



Рисунок 2.7 – Анализатор волокна Morfi Compact [118]

Основным рабочим устройством прибора является измерительная камера, анализирующая волокнистую массу 2-х концентраций: 30 мг или 300 мг/л (по сухому веществу). Оптическая разрешающая способность прибора составляет 10 микрон, но рабочая разрешающая способность составляет 4 микрона благодаря особой обработке изображения. Прибор позволяет измерять с высокой точностью морфологические характеристики волокон. Анализатор MorFi Compact дает следующую информацию о распределении волокон: длина волокон (среднеарифметическая, средневзвешенная по длине или площади) (мм); ширина волокон (мкм); изгиб волокон (градус угла); скручиваемость волокон (%); грубость волокон (мг/м); число волокон на грамм; содержание мелочи (%); длина мелочи, процентное содержание мелочи [119].

Очистка бумажной массы методом флотации в лабораторных условиях

Флотацию проводили с использованием оборудования, изготовленного в соответствии со стандартом DIN54606-1, и методом, аналогичным методу, который описан в международном стандарте INEDE11[120,51].

Процесс заключался в добавлении 1 мл 20%-ного раствора CaCl_2 в 2 л дистиллированной воды и в последующем нагревании ее до 60°C . Затем 800 мл бумажной массы смешивали с 1450 мл дистиллированной воды после чего измеряли рН, доводя рН до $9,5 \pm 0,5$ добавлением гидроксида натрия. Смесь добавляли во флотационное устройство. Перемешивание во флотаторе происходило при 1200 об/мин, в нижнюю часть флотатора подавался воздух через фильтр «ШотПОР40». Флотация проводили в течение 10 минут при непрерывном удалении пены, а недостаток массы компенсировался добавлением теплой воды. Через 10 минут процесс останавливали и очищенную массу сливали в емкость.

3 Экспериментальная часть

3.1 Исследование запечатанности офисной бумаги с печатью и прогнозирование оптических свойств

Способов очистки макулатуры от тонера и печатной краски, на сегодняшний день разработано много, некоторые из которых успешно применяются в целлюлозно-бумажной промышленности. Практически во всех вариантах эффективность удаления тонера или печатной краски оценивается простым и распространённым способом, а именно, анализом оптических свойств получаемой бумаги. С массовым переходом на лазерные принтеры появилась необходимость учитывать вкрапления тонера на бумаге, которые полностью не удаляются в процессе переработки макулатуры. Поэтому в современных условиях необходимо учитывать два показателя эффективности флотации, а именно, содержание вкраплений на образцах и оптические свойства. Эти показатели оцениваются экспериментально, хотя между ними существует явная закономерность, которая может быть описана теоретически с помощью цифровых технологий. Теоретические исследования, позволяющие установить закономерность между уровнем запечатанности вкраплений тонера и оптическими свойствами, позволят в некоторой степени спрогнозировать оптические свойства. Такая цифровая модель обладает практической значимостью, так как может дать оценку эффективности различных технологий флотации, в том числе, разрабатываемой технологии очистки офисной бумаги с печатью от тонера с применением сухого диспергирования макулатуры.

Предлагаемая цифровая модель может быть использована для эффективной оценки содержания тонера до и после очистки макулатурной массы.

Для создания цифровой модели оценки вкрапления тонера и прогнозирования оптических свойств необходима оценка белизны, флуоресценции и непрозрачности образцов с заданным уровнем

запечатанности в идеальном варианте (равномерное распределение области вкрапления на частицы малых размеров). Спектрофотометр фирмы Frank PТI (оптический датчик Conica Minolta, Австрия, 2010 г.) позволяет оценить перечисленные оптические свойства [121].

На рисунке 3.1 (а,б,в,г,д,е) представлены скрины образцов с заданным уровнем запечатанности и с определённым с помощью прибора Frank PТI оптическими показателями. Для проведения лабораторных исследований по оценке эффективности очистки офисной бумаги с печатью от тонера были использованы образцы с заданным уровнем запечатанности. Образцы оценивались двумя способами с помощью программы AutoCAD и IpSquare.

Печать на бумагу наносилась с помощью лазерного принтера «Canon image runner 3520i». Уровень запечатанности офисной бумаги с печатью определяли с помощью перечисленных ранее программ как отношение площади запечатанной области к общей площади листа в процентах (рисунок 3.1(а,б,в,г,д,е)).

По данным оптических свойств (белизна, флуоресценция, непрозрачность), соответствующих идеальному варианту распределения частиц тонера без флотации, в последующем будет оцениваться эффективность флотации.

По предложенной цифровой модели уровня запечатанности был определён процент заполнения текстом листа А4, который соответствовал уровню запечатанности 8,2 % (шрифт 12, Times New Roman, интервал 1, символ 8) и использовался во всех дальнейших экспериментальных исследованиях в качестве макулатуры (рисунок 3.2).

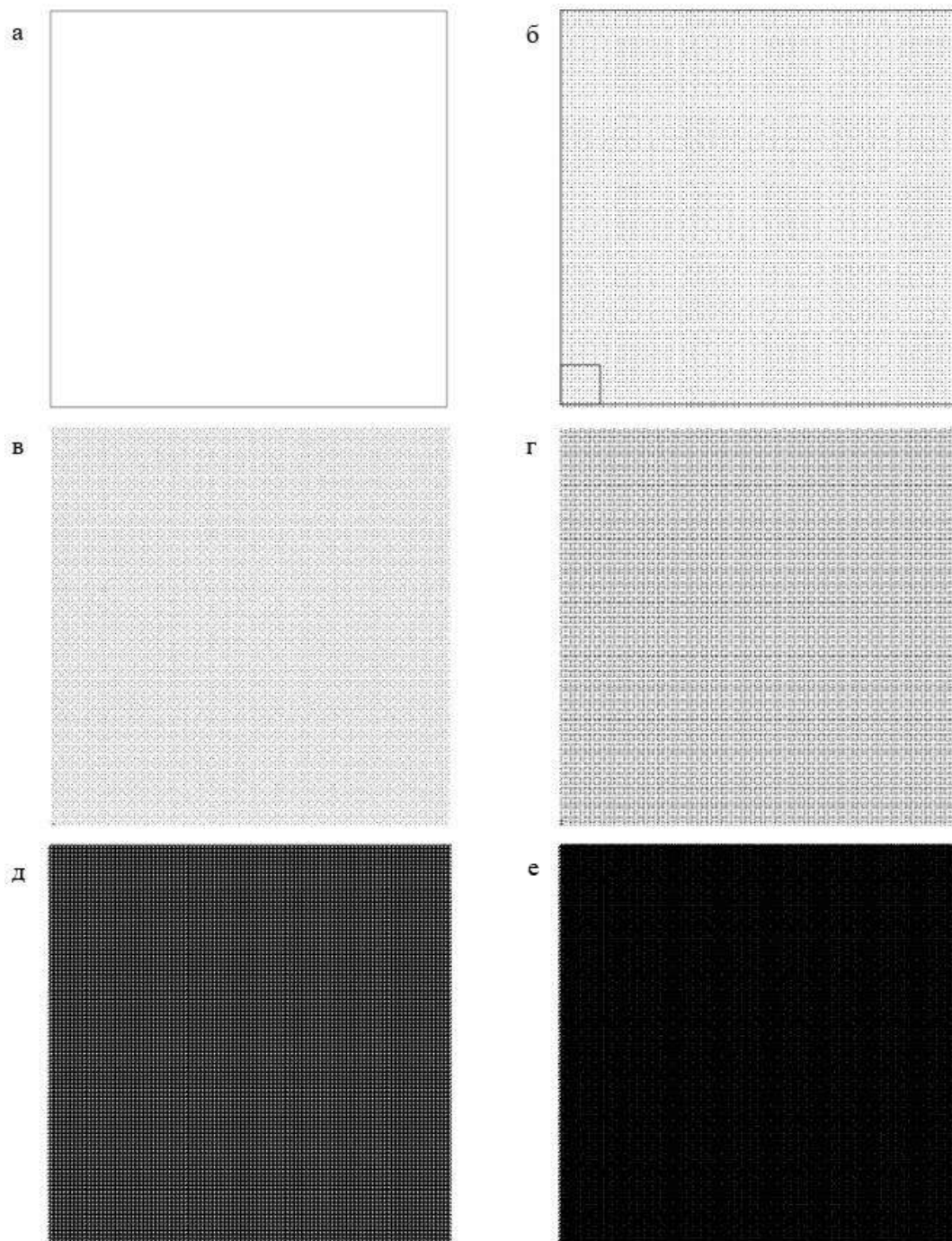


Рисунок 3.1 – Образцы идеального распределения вкраплений тонера с разным уровнем запечатанности:

а – уровень запечатанности 0 % (яркость ISO – 101,24 %; белизна CIE – 136,13 %; флуоресценция – 13,46; белизна ISO C/2 – 94,12 %; непрозрачность – 93,85 %);

б – уровнем запечатанности 2 % (яркость ISO – 85,4 %; белизна CIE – 121,7 %; флуоресценция – 10,9; белизна ISO C/2 – 79,5 %; непрозрачность – 94,6 %);

в – уровень запечатанности 4 % (яркость ISO – 78,17 %; белизна CIE – 114,9 %; флуоресценция – 10,09; белизна ISO C/2 – 72,72 %; непрозрачность – 94,56 %);

г – уровень запечатанности 16 % (яркость ISO – 61,69 %; белизна CIE – 99,56 %; флуоресценция – 7,63; белизна ISO C/2 – 57,54 %; непрозрачность – 95,58 %);

д – уровень запечатанности 32 % (яркость ISO – 12,63 %; белизна CIE – 40,89 %; флуоресценция – 1,08; белизна ISO C/2 – 12,03 %; непрозрачность – 98,57 %);

е – уровень запечатанности 64 % (яркость ISO – 7,28 %; белизна CIE – 27,06 %; флуоресценция – 0,44; белизна ISO C/2 – 12,03 %; непрозрачность – 99,96 %)

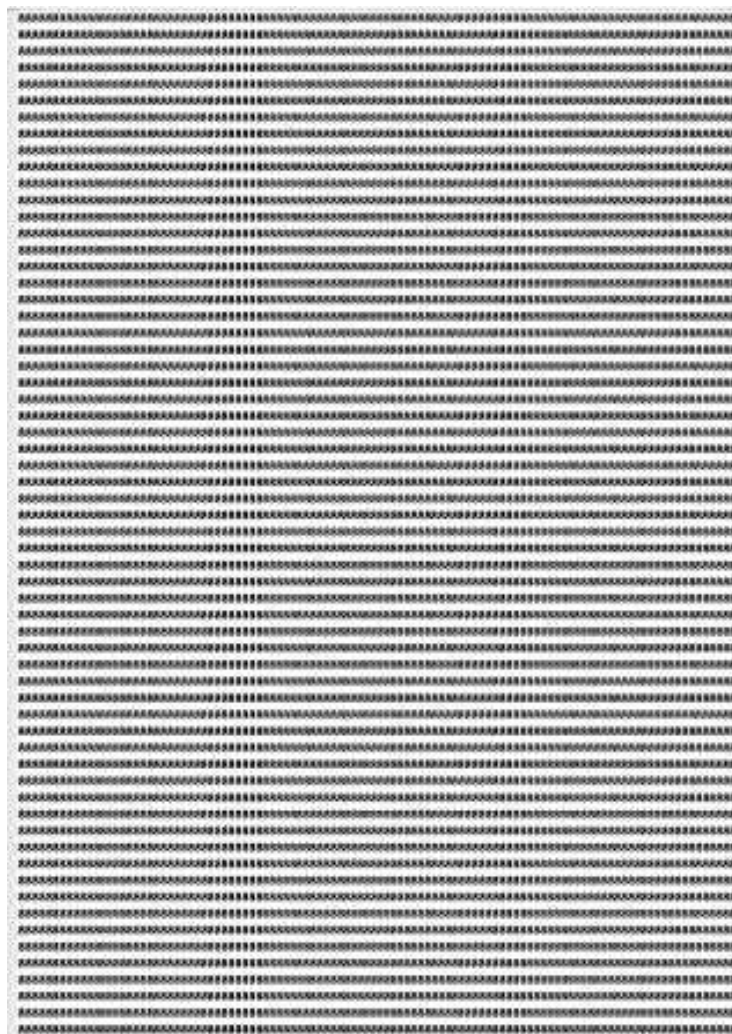


Рисунок 3.2 – Офисная бумага с печатью с уровнем запечатанности 8,2 %

3.2 Влияние сухого диспергирования на очистку макулатуры от тонера методом флотации

При разработке технологии эффективной очистки офисной бумаги с печатью от тонера необходимо последовательно решить две важные задачи.

Задача 1: полностью удалить видимые области вкраплений тонера, а именно вкрапления размером от 0,5 до 1,5 мм², распределив на множество вкраплений на порядок меньшего размера, например, не более 0,01 мм².

Задача 2: с помощью флотации восстановить белизну бумаги, изготавливаемой из офисной бумаги с печатью, которая снижается в результате равномерного распределения тонера в массе за счет сухого диспергирования.

Если вторая задача решается путём использования стандартной флотации, то первая требует организации предварительного диспергирования. Причём решение первой задачи усложняется решением второй, так как при равномерном распределении вкрапления тонера в 1 мм^2 снизятся оптические свойства.

На рисунке 3.3 представлена схема очистки офисной бумаги с печатью от тонера с сухим диспергированием. Сухое диспергирование осуществляется в две стадии: грубое измельчение в промышленном шредере (поз. 2), в котором также удаляют посторонние включения (металлическую проволоку, скотч, веревки и др. На этой стадии листы офисных видов бумаг измельчаются в шредере до размеров не более $50 \times 50 \text{ мм}$. Диспергирование на волокна происходит в роторно-вихревой мельнице (поз. 3). В воздушном потоке роторно-вихревой мельницы фрагменты макулатуры разделяются на волокна, что приводит к удалению 3-5 % тонера. После этого сухие волокна очищают от пыли, мела, песка, фрагментов волокон в циклоне (поз.5). В воздушном фильтре (поз. 4) производят окончательную очистку воздуха, а отделенные волокна макулатуры из циклона подают в массный бассейн (поз.6). На эту стадию подают воду с расчётом, что концентрация волокон составляет 2 – 6 % от массы всей волокнистой суспензии. Также в первую минуту в массный бассейн подают химикаты: гидроксид натрия, силикат натрия, олеиновая кислота, пероксид водорода. Перемешивание при рН раствора 8,0 – 10,0 в течение 2 – 5 минут. Затем макулатурную массу подают на флотацию (поз.7), где разбавляют до концентрации 0,5 – 1,2 %. Время флотации 8 – 10 минут. После очищенная от печатной краски макулатурная масса направляется на дальнейший этап производства бумаги.

При мокром роспуске в лабораторных условиях требуется примерно 20 минут для того, чтобы макулатура распустилась на волокно. А при сухом диспергировании время сокращается до 2 – 5 минут, что позволяет сэкономить энергозатраты.

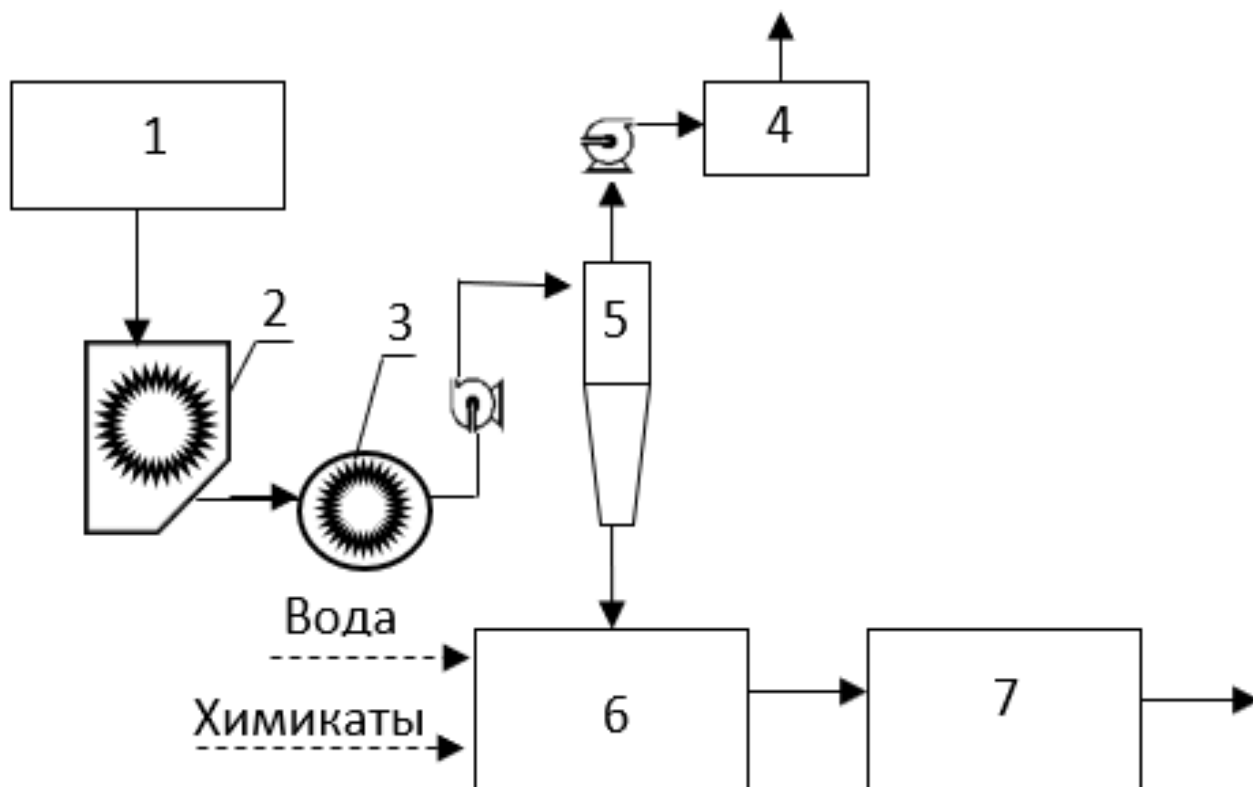


Рисунок 3.3 – Способ удаления тонера от офисной бумаги с печатью

[122]

1 – офисная бумага с печатью; 2 – промышленный shredder; 3 – роторно-вихревая мельница; 4 – воздушный фильтр; 5 – циклон; 6 – массный бассейн; 7 – флотация

В промышленных условиях сухое диспергирование может привести к снижению экономических затрат.

На рисунке 3.4 представлены образцы, полученные с помощью, существующей (рисунок 3.4, а) и предлагаемой методиками с сухим диспергированием (рисунок 3.4, б).

Как видно на рисунке 3.4, а – образец, прошедший очистку существующим методом (мокрый роспуск с флотацией), содержит достаточно крупные вкрапления тонера, а образец с сухим диспергированием имеет равномерный тон и не содержит видимых вкраплений тонера.

Описанный в работе способ удаления тонера влияет на морфологические характеристики волокон, что может привести к изменению механических характеристик бумаги.

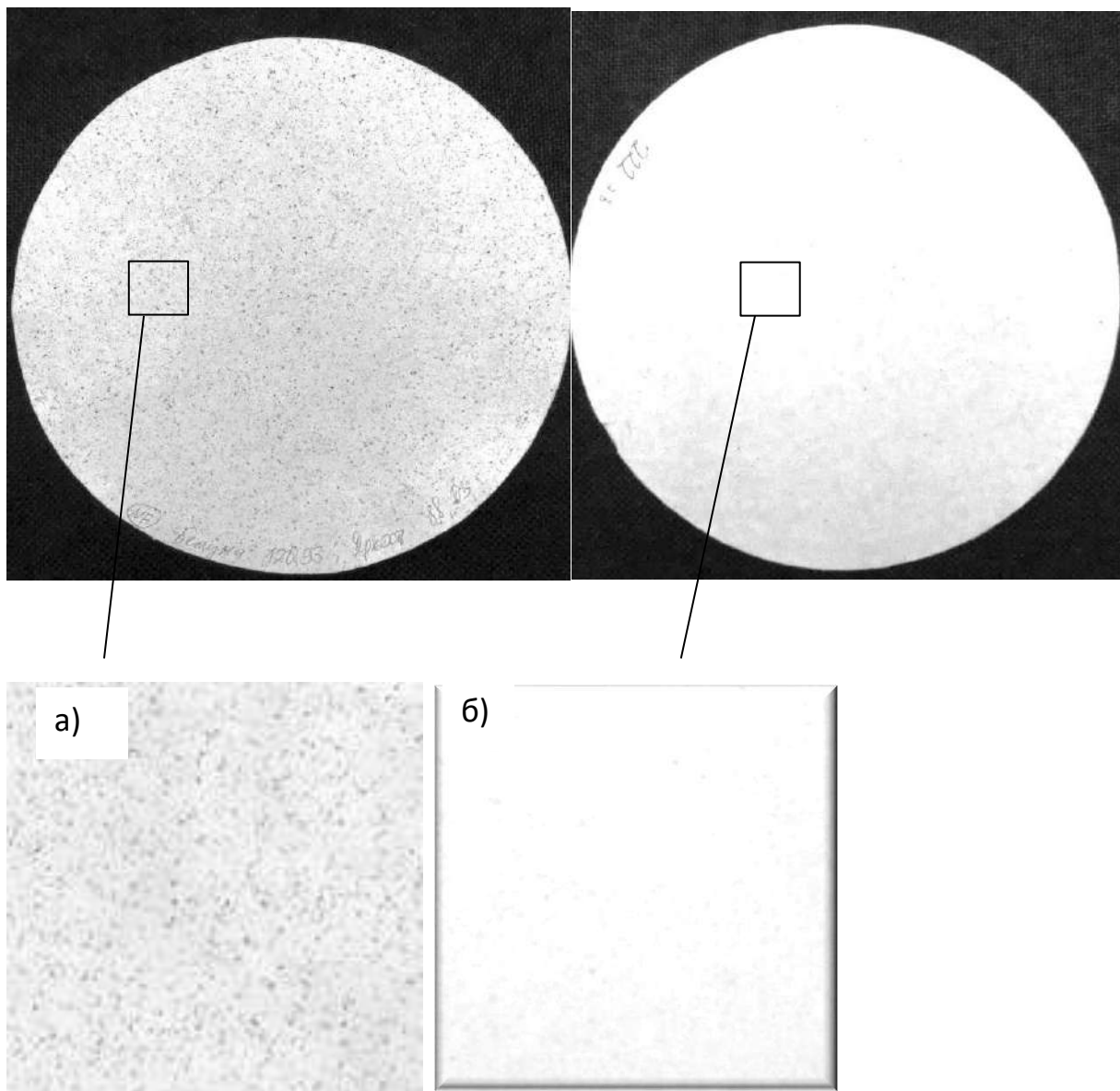


Рисунок 3.4 – Образцы бумаги, полученные из офисной макулатурной массы существующим методом (мокрый роспуск с флотацией) – (а – 4,2 %); с помощью с сухого диспергирования с флотацией (б – 0,34 %) [123]

3.3 Исследование морфологических характеристик волокон белых сортов макулатуры

Использование различных технологий подготовки бумажной массы по-разному влияет на морфологические характеристики волокон, которые впоследствии объясняют изменение физико-механических свойств [119, 124].

Особое внимание морфологическим свойствам волокон необходимо уделять при сухом способе подготовки макулатуры, так как при этом волокна в большей степени разрушаются, образуя больше мелочи, что ухудшает свойства бумаги. Однако этот способ позволяет существенно сократить энергетические затраты и повышает экологическую безопасность производства за счет отсутствия воды. В России макулатура белых сортов в основном состоит из офисной и газетной бумаги. Поэтому одной из целей работы стала оценка морфологических свойств волокон макулатурной массы из газетной и офисной бумаги после флотации с мокрым роспуском и сухим диспергированием макулатуры.

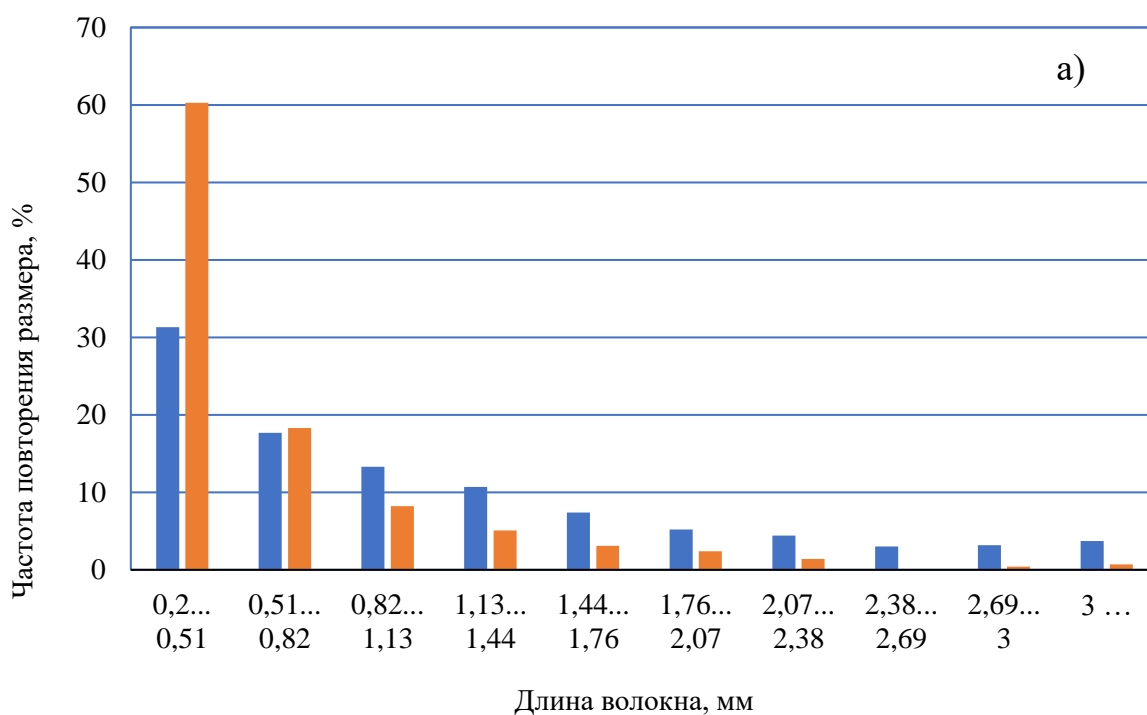
В экспериментальных исследованиях использовалась газетная и офисная бумага с печатью. Газетная макулатура содержала в основе газетную бумагу, произведённую ОАО «Волга». В её составе, согласно технической спецификации ТУ 17.12.11-003-00279278- 2004, содержится 100 % ТММ. Офисная бумага с печатью представляла собой запечатанные тонером листы бумаги А4 «SvetoCopy», произведённые НПАО "СВЕТОГОРСКИЙ ЦБК".

Морфологические свойства волокон оценивались с помощью оборудования Morfi Compact (2009 г.), разработанного исследовательским центром бумаги Франции (СТР) и Французским институтом бумажной и печатной промышленности (EFPG) [118]. Среди представленных показателей морфологических свойств наиболее значимым, определяющим свойства готовой продукции, являются средняя длина волокна, которая косвенно характеризует цикличность использования макулатуры и планируется в качестве индекса, определяющего входной контроль сырья [63, 124]. Ещё один важный показатель – количество мелочи, который также определяет свойства готовой продукции. Повышение количества мелочи снижает физико-механические свойства готовой продукции, усложняет очистку оборотной воды при производстве. Контроль за образованием мелкой фракции имеет важное значение.

Морфологические характеристики волокон во многом определяют свойства бумаги и зависят от технологии подготовки сырья. Представленные данные морфологических характеристик позволят оценить возможность использования волокон белых сортов макулатуры для производства бумажной продукции.

При технологии сухого диспергирования макулатуры практически не происходит фибрилляции волокон. Снижение фибрилляции косвенно объясняет уменьшение физико-механических показателей, так как при недостаточной фибрилляции меньше образуется водородных связей между волокнами. Изогнутость и скрученность волокон при сухом диспергировании приводит к повышению толщины и снижению плотности готовой продукции, неоднозначно влияя на физико-механические показатели.

На рисунке 3.5, а представлены данные средневзвешенной длины волокна для газетной и офисной бумаги с печатью, прошедшей очистку с помощью флотации с предварительным мокрым и сухим диспергированием. После сухого диспергирования в бумажной массе из газетной макулатуры резко увеличивается доля короткого волокна (0,2–0,51 мм) и снижается доля длинного волокна (0,82–3,0 мм).



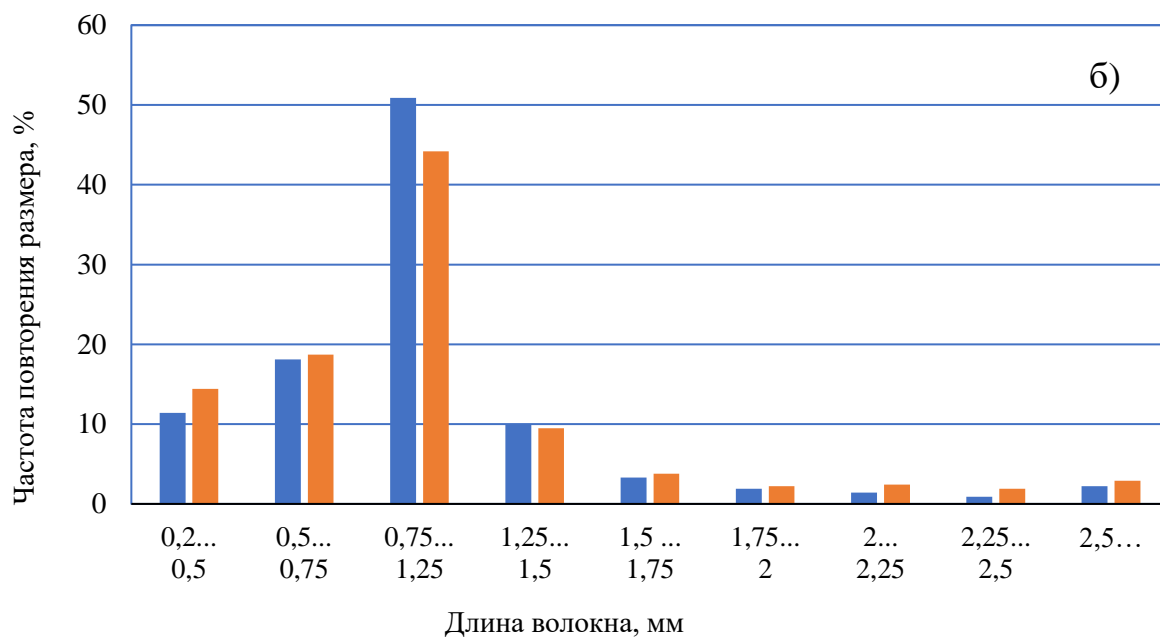


Рисунок 3.5 – Распределение волокон по длине: ■ – после мокрого роспуска; ■ – после сухого диспергирования газетной (а) и офисной (б) бумаги с печатью

При мокром роспуске показатель средней длины волокна составлял 0,92 мм, а при сухом диспергировании средняя длина волокна снизилась до 0,56 мм. Сухое диспергирование газетной макулатуры перед флотацией приводит к существенному снижению длины волокна, поэтому его можно рекомендовать для подготовки макулатурной массы при производстве бумажных изделий методом литья с большим содержанием упрочняющих химикатов. Из рисунка 3.5, б видно, что средняя длина волокна офисной бумаги с печатью при сухом диспергировании практически не изменилась. Распределение волокон по длине при сухом диспергировании практически не отличается от распределения при мокром роспуске. Наибольшее снижение длины волокна произошло в диапазоне 0,75 – 1,25 мм.

Важным показателем морфологических свойств, влияющим на физико-механические характеристики и на экологическую составляющую производства бумаги и картона, является содержание мелочи. Мелочь – это фрагменты волокон, которые не учитываются при расчёте среднеарифметической длины. Это объекты длиной меньше 200 мкм. Прибор

классифицирует фрагменты волокон в отдельную категорию. На рисунке 3.6 представлены данные по длине мелочи, которая образовалась при мокром и сухом диспергировании газетной (рисунок 3.6, а) и офисной (рисунок 3.6, б) макулатуры. Доля самой мелкой фракции (10–30 мкм) как при мокром, так и при сухом диспергировании газетной макулатуры составляет 67–70 %.

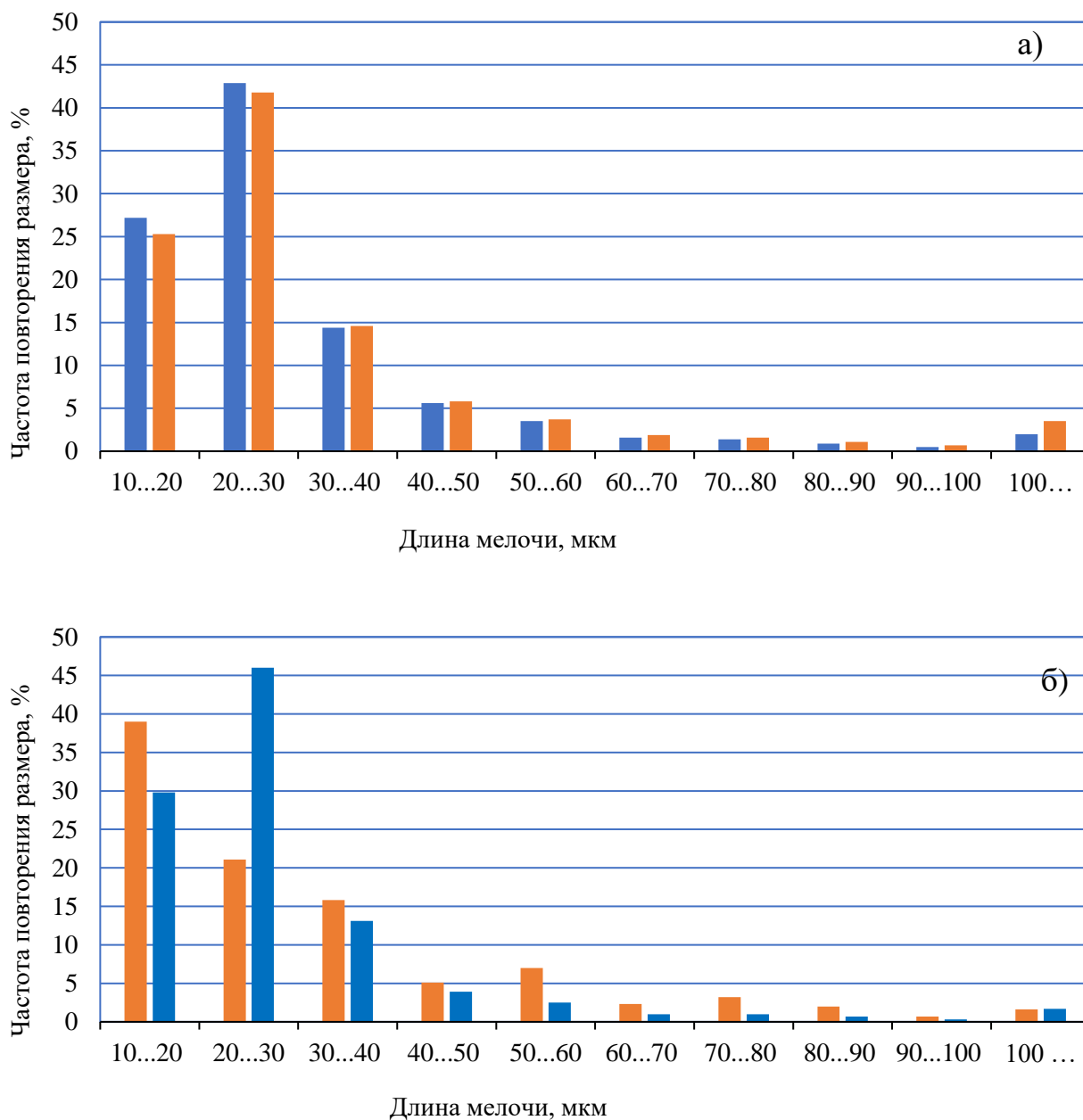


Рисунок 3.6 – Длина мелочи: ■ – после мокрого роспуска; ■ – после сухого роспуска газетной (а) и офисной (б) макулатуры

Избыток мелкой фракции в макулатурной массе приводит к повышению степени помола; затруднению процессов обезвоживания на БДМ (в том числе из-за забивания сеток и сукон); снижению скорости или останову машин; снижению показателей качества продукции, так как у коротких волокон потенциал восстановления бумагообразующих свойств гораздо ниже, чем у длинных.

Содержание мелочи при сухом диспергировании газетной макулатуры, в отличие от мокрого роспуска изменилось с 2,57 до 4,82 %. Показатель морфологических характеристик находится в допустимых пределах, так как содержание мелочи (фрагментов волокон) не более 10 % не является критичным. В этих же пределах находится содержание мелочи офисной бумаги с печатью, подготовленной при мокром и сухом диспергировании.

В таблице 3.1 представлены морфологические характеристики волокон макулатуры из газетной и офисной бумаги после флотации с мокрым и сухим диспергированием.

В отличие от газетной макулатуры, при сухом диспергировании офисной бумаги с печатью повышает скручиваемость и изогнутость волокон (таблица 3.1). Впоследствии это может благоприятно сказаться на пухлости и впитываемости, что важно для санитарно-гигиенических видов бумаги. Судя по морфологическим характеристикам, можно ожидать от макулатуры офисных видов бумаги допустимых физико-механических свойств.

При сухом диспергировании офисной бумаги с печатью в меньшей степени снижается длина волокна, однако увеличивается количество самой короткой фракции мелочи, повышается скрученность волокон, что позволяет рекомендовать сухое диспергирование перед флотацией для подготовки бумажной массы в производстве впитывающих видов бумаги.

Таблица 3.1 – Морфологические характеристики волокон макулатуры из газетной и офисной бумаги после флотации [119]

Параметр	Способ роспуска макулатуры			
	газетной		офисной	
	Мокрый роспуск	Сухое диспергирование	Мокрый роспуск	Сухое диспергирование
Ширина, мкм	31,0	33,0	24,0	24,3
Грубость, мг/м	0,3	0,3	0,2	0,2
Угол изгиба, °	132,0	130,0	134,0	133,0
Изогнутые волокна, %	13,6	14,3	26,0	43,3
Скрученность, %	5,9	7,7	7,3	10,7
Поврежденные концы, %	35,0	58,0	31,0	38,0

3.4 Влияние сухого диспергирования перед флотацией макулатуры на механические свойства бумаги

Сухое диспергирование влияет на механические характеристики образцов бумаги. Важно отметить, что при флотации прогнозировать насколько увеличится или уменьшится какой-либо из механических показателей сложно, при каждом из исследуемых вариантов на свойства влияют сразу несколько факторов, которые воздействуют в различной степени.

В большей степени на механические свойства оказывает влияние следующее:

1. Сухое диспергирование негативно сказывается на механических свойствах образцов, так как ухудшает бумагообразующие свойства офисной бумаги с печатью.

2. Флотация. Процесс флотации, с одной стороны, позволяет лучше очистить макулатурную массу, удалив из неё некоторое содержание мелочи. Кроме того, активное перемешивание сжатым воздухом способствует более эффективному диспергированию волокон, что дополнительно снижает содержание нераспущенных сгустков, дополнительно вымывается

наполнитель (мел). С другой стороны, флотация предполагает использование химикатов, которые действуют на волокна при небольшом повышении температуры (до 60 °С) и создают щелочную среду ($pH = 9 \pm 0,5$), что ухудшает бумагообразующие свойства.

Трудно оценить долю каждого из перечисленных воздействий при рассмотрении различных вариантов, поэтому прогнозировать однозначно уменьшится или увеличится прочность образца практически невозможно.

Результаты оценки механических свойств образцов, полученных из макулатуры с запечатанностью в 8,2 %, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты исследования механических свойств образцов

№ п/п	Показатели	Мокрый роспуск с флотацией	Сухое диспергирование с флотацией	Изменение показателя, %
1	Масса 1м ² , г	80±2	80±2	0
2	Толщина, мкм	150±5	150±5	0
3	Разрывная длина, км	3,28	3,17	-3,4
4	Разрушающее усилие, Н	45,5	39,4	-14,4
5	Сопротивление продавливанию, кПа	194	167	-15,2
6	Поглощ. энергия при растяжении Дж/м ²	45,1	54,0	18,0
7	Сопротивление разрыву, кН/м	3,03	2,63	-14,1
8	Удлинение до разрыва, %	1,82	2,66	37,5
9	ТЕА индекс, Дж/г	0,48	0,64	28,6
10	Индекс сопротивления разрыву, Нм/г	32,2	31,1	-3,5
11	Модуль упругости, ГПа	2,46	2,34	-5,0

В таблице 3.2 представлены показатели, полученные при разрыве, которые позволяют оценить эффект применения сухого диспергирования. Оценивая результаты, можно заключить, что сухое диспергирование перед

флотацией в целом снижает механические свойства образцов. Из таблицы 3.2 видно, что показатель сопротивления продавливанию уменьшился (на 15,2 %), также снизилась разрывная длина (на 3,4 %).

Очевидно, что при различных наборах химикатов и использовании ферментативной обработки разница между механическими характеристиками образцов, полученных при сухом диспергировании и при мокром роспуске, будет отличаться, но в целом будет наблюдаться тенденция к снижению механических свойств. В дальнейшем проводились исследования с использованием различных наборов химикатов при флотации и с добавлением ферментов.

3.5 Влияние сухого диспергирования перед флотацией на оптические свойства офисной бумаги с печатью

Результатом экспериментальных исследований по влиянию различных способов очистки макулатуры от тонера на оптические свойства бумаги стали данные, характеризующие белизну (CIE, %), белизна (ISO, %), флуоресценцию (%) и непрозрачность (%). В таблице 3.3 представлены результаты исследования оптических показателей образцов бумаги, подготовленных при сухом диспергировании и при мокром способе с флотацией.

Таблица 3.3 – Результаты исследования оптических свойств образцов бумаги

Показатели	Мокрый роспуск с флотацией	Сухое диспергирование с флотацией	Изменение показателя, %
Белизна (CIE), %	99	95	-4
Белизна (ISO), %	86	75	-14
Флуоресценция, %	10	9	-10
Непрозрачность, %	94	96	+2

Установлено, что мокрый роспуск и сухое диспергирование по-разному влияют на перечисленные показатели. Из таблицы 3.3 видно, что минимальные значения белизны характерны для вариантов, при которых удаление печатной краски проводилось с сухим диспергированием. В этом варианте решается проблема наличия вкраплений, которые полностью исчезают за счёт равномерного распределения тонера по объёму всего материала. Но за счёт этого снижаются белизна и флуоресценция, при этом непрозрачность образцов увеличивается. Это объясняется тем, что оптическая плотность тонера выше оптической плотности целлюлозного волокна. Показатели максимальной белизны и флуоресценции характерны для мокрого роспуска с флотацией, однако этот способ не может быть рекомендован производителю бумаги и картона, если одним из требований к продукции является отсутствие вкраплений тонера [125].

На рисунке 3.7 представлены результаты способов очистки от тонера.

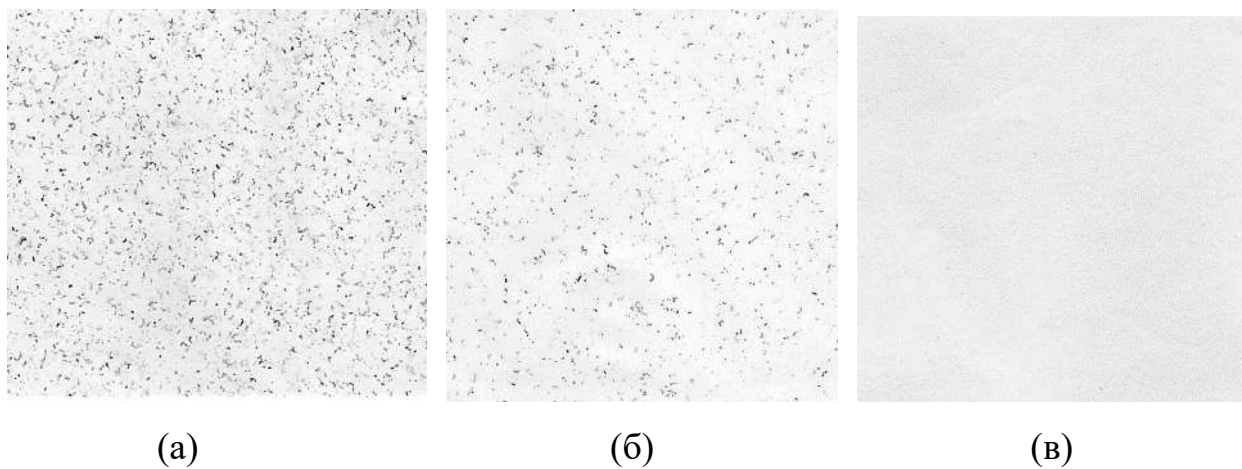


Рисунок 3.7 – Сопоставление результатов различных способов очистки: а – очистка после мокрого роспуска без флотации; б – очистка после мокрого роспуска с флотацией; в – очистка после сухого роспуска с флотацией

Из рисунка 3.7 видно, что флотация существенно влияет на количество вкраплений тонера, однако проблема полностью решается только за счёт сухого диспергирования, которое снижается при равномерном распределении тонера.

Таким образом, на основании полученных результатов можно рекомендовать производителям бумаги и картона белых сортов, использующих в качестве сырья макулатуру МС-7Б рассмотреть применение сухого диспергирования макулатуры, что позволит полностью исключить вкрапления тонера, тем самым повысит качество готовой продукции. Падение оптических показателей можно восстановить за счёт использования ферментов, для чего необходимы дополнительные экспериментальные исследования. В работе использовались два фермента, а именно, α -амилаза и целлюлаза по причине того, что главная их задача — это удаление тонера от волокон макулатурной массы.

3.6 Ферментативная обработка офисной бумаги с печатью

3.6.1 Роль ферментов при очистке офисной бумаги с печатью от тонера

Применение ферментов в целлюлозно-бумажной промышленности

Ферменты играют важную роль в развитии целлюлозно-бумажной промышленности. Биологически активные вещества ускоряют реакции, повышают выход желаемого продукта и снижают количество побочных соединений, улучшают качество готовой продукции. Ферменты используют для модернизации классических промышленных технологий для модификации волокон и расширения возможных потребительских свойств готовой продукции. Ферментные препараты все больше и больше используются в технологических процессах.

Преимущества использования ферментов:

- мягкие условия работы: белок не создает химически агрессивных растворов и испарений;
- оптимизация энергопотребления, снижение расходов на ресурсы;
- полная биоразлагаемость на этапе утилизации;
- замена некоторых токсичных химикатов в технологических процессах;

- разрушение части загрязнений сточных и оборотных вод до низкомолекулярных и легко разлагаемых продуктов.

Оценка активности ферментов

Помимо расхода ферментов, на качество процесса флотации влияет их активность, которая, как правило, заявлена производителем. Предварительно, необходимо убедиться в достоверности указанного показателя для α -амилазы и целлюлазы.

Метод определения активности α -амилазы основан на гидролизе крахмала ферментами амилолитического комплекса до декстринов различной молекулярной массы. Амилолитическая активность характеризует способность амилолитических ферментов катализировать гидролиз крахмала до декстринов различной молекулярной массы и выражается числом единиц указанных ферментов в одном грамме препарата. За единицу активности амилолитических ферментов принято число, которое в строго определенных условиях температуры, рН и времени действия катализирует до декстринов различной молекулярной массы 1 г растворимого крахмала, или 30 % от введенного вещества. Для оценки активности α -амилазы использовались следующие реактивы: раствор крахмала 1 %; основной раствор йода; рабочий раствор йода. Согласно ГОСТ 20264.4-89 путем сопоставления оптической плотности рабочего и контрольного растворов проверялась активность фермента, заявленная производителем [126].

Метод определения активности целлюлазы основан на количественном определении восстанавливающих сахаров, образующихся в результате гидролиза целлюлозы хроматографической бумаги под действием ферментов целлюлолитического комплекса. За единицу целлюлолитической активности (1 ед. ЦЛА) принято количество ферментов, которое катализирует гидролиз целлюлозы хроматографической бумаги с образованием 1 мкмоль восстанавливающих сахаров (в пересчете на глюкозу) за 1 ч при температуре 50 °С и рН 4,7. Содержание восстанавливающих сахаров, образующихся в

результате ферментативной реакции, определяют колориметрическим методом с использованием реактива калия железосинеродистого (калия гексаиноферрата) и рассчитывают по градуировочному графику, построенному для глюкозы. При оценке активности были использованы следующие реактивы: буферный раствор (рН = 4,7); раствор глюкозы; щелочной раствор калия железосинеродистого. Согласно ГОСТ 31662-2012 [127] путем сопоставления оптической плотности рабочего и контрольного растворов проверялась активность фермента, заявленная производителем. Рассчитанный показатель активности соответствовал диапазону 0,5-25,0 ед. целлюлолитической активности, указанной в данных производителя ферментов.

3.6.2 Ферментативная обработка с сухим диспергированием для повышения эффективности флотации офисной бумаги с печатью

Ферментативная обработка используется для очистки макулатуры от тонера. В России экспериментальные исследования проводились на предприятии в виде опытных выработок с использованием ферментов зарубежного производства. Согласно опыту использования предприятия ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК», в посёлке Семибратово ферменты подавались в гидроразбиватель на стадии роспуска. Поэтому при экспериментальных исследованиях ферменты подавались на стадии роспуска в лабораторный гидроразбиватель. Отечественный производитель ферментов ООО «Биопрепарат» в своей документации заявил, что оптимальный диапазон температуры, при которой ферменты должны реагировать с волокнами целлюлозы составляет 30 – 80 °С. Выдержка перед флотацией проводилась в течение часа при 55 – 60 °С.

Лабораторный метод роспуска макулатуры заключался в перемешивании воздушно сухой макулатуры массой 60 г с помощью небольшого гидроразбивателя. Процесс включал передачу макулатуры в

гидроразбиватель, введение флотатора объемом 120 мл и 100 мл перекиси водорода на первой минуте роспуска, а также добавление ферментов (α -амилазы, целлюлазы). После роспуска макулатурную массу переносили в 4-литровую емкость и часть отправляли на флотацию после выдержки при 55 – 60 °С в течение 1 часа.

Флотация проводилась по методике, изложенной в методической части.

Перемешивание осуществлялось при 1200 об/мин. Воздух борбатировался непрерывно во флотатор за счёт компрессора через фильтр Шота ПОР40. Флотацию проводили в течение 10 мин с непрерывным отбором пены, а компенсировали потерю массы во флотаторе порционной подачей дистиллированной воды. Затем облагороженную массу сливали в емкость и разбавляли до 2 л. Затем из разбавленной массы получали отливки. После флотации изготавливали образцы бумаги массой $1\text{ м}^2 80 \pm 5$ г с помощью аппарата Рапид-Кеттен по стандарту ISO 5269-2 [104]. Полученные отливки использовали для оценки физико- механических и оптических параметров.

Технологии очистки макулатуры от тонера проводились в разных вариантах:

Вариант 1 – сухое диспергирование – обработка α -амилазой с добавлением силиката натрия, пероксида водорода, гидроксида натрия и олеиновой кислоты – с последующей флотацией;

Вариант 2 – сухое диспергирование – обработка целлюлазой с добавлением силиката натрия, пероксида водорода, гидроксида натрия и олеиновой кислоты – с последующей флотацией;

Вариант 3 – сухое диспергирование – обработка α -амилазой – без флотации;

Вариант 4 – сухое диспергирование – обработка целлюлазой – без флотации.

Ферменты используются при мокром роспуске макулатуры перед флотацией на некоторых российских и зарубежных предприятиях. Они показали положительное влияние на такие процессы, как роспуск массы,

удаление чернил, улучшение обезвоживания, модификация поверхности волокон, размол и также для дополнительного облагораживания.

Поэтому в последующих исследованиях ферменты использовались во флотации при сухом диспергировании.

3.6.3 Влияние ферментативной обработки на механические свойства бумаги

Ферменты, взаимодействуя с целлюлозными волокнами, образуют легкорастворимые в воде соединения. При непродолжительном воздействии они удаляют микрофибриллы волокон, на которых расположен тонер, но при длительном воздействии могут перейти к разрушению волокон, что негативно скажется на их физико-механических свойствах. В таблице 3.4 представлены средние значения физико-механических показателей образцов бумаги.

Как видно из таблицы 3.4, физико-механические показатели образцов зависят от вида фермента и меняются после флотации. Известно, что ферментативная обработка снижает механические характеристики, а флотация повышает.

Снижение механических характеристик при ферментативной обработке связано с тем, что большинство ферментов при взаимодействии с микрофибриллами волокон образует водорастворимые соединения, которые легко удаляются вместе с тонером. Однако при этом, снижается фибрилляция, которая приводит к уменьшению межволоконных связей, в результате снижаются механические свойства. Ферменты по-разному действуют на целлюлозное волокно. Поэтому их влияние на механические свойства образцов тоже отличаются.

Таблица 3.4 – Результаты исследования физико-механических свойств образцов при ферментативной обработке

№ п/п	Показатели	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4
1	Масса 1 м ² , г	80±2	80±2	80±2	80±2
2	Толщина, мкм	150±5	150±5	150±5	150±5
3	Разрывная длина, км	2,90	3,20	2,10	2,40
4	Разрушающее усилие, Н	36,0	39,0	28,0	30,0
5	Сопротивление продавливанию, кПа	152	167	100	115
6	Поглощ. энергии при растяжении, Дж/м ²	43,6	54,0	25,2	29,3
7	Сопротивление разрыву, кН/м	2,41	2,63	1,84	2,01
8	Удлинение до разрыва, %	2,3	2,7	1,7	1,9
9	ТЕА индекс, Дж/г	0,52	0,64	0,28	0,35
10	Индекс сопротивления разрыву, Нм/г	28,5	31,0	20,6	23,6
11	Модуль упругости, Н/мм ²	2104	2337	1902	2004

Из таблицы 3.4 видно, фермент α -амилаза как с флотацией (образец № 1), так и без флотации (образец № 3) в большей степени снижает механические характеристики образцов, чем целлюлаза. Согласно экспериментальным данным разрывная длина образцов после обработки α -амилазой без флотации составила 2,1 км, а после обработки целлюлазой 2,4 км, что на 13 % выше. Сопротивление продавливанию выше при обработке ферментом целлюлазой на 14 % (100 кПа – альфа-амилаза, 115 кПа – целлюлаза).

Из таблицы 3.4 видно, что флотация повышает механические свойства, благодаря тому, что очищает макулатурную массу от наполнителей, мелочи и др. Для сравнения после флотации в присутствии α -амилазы разрывная длина составила 2,9 км, повысив механические свойства на 32 %. Сопротивление продавливанию также увеличилось со 100 кПа до 152 кПа на 41 %.

Таким образом, флотация оказывает положительное влияние на механические свойства, в то время как ферменты α -амилаза и целлюлаза показывают снижение механических свойств. Кроме того, в экспериментальных исследованиях при составлении композиции бумажной массы не применялись упрочняющие химикаты.

В таблице 3.5 сравниваются физико-механические показатели по сухому диспергированию с флотацией без использования ферментов и сухого диспергирования с флотацией с использованием ферментов α -амилаза (Вариант 1) и целлюлаза (Вариант 2).

Таблица 3.5 – Результаты сравнения физико-механических показателей по сухому диспергированию с флотацией без использования ферментов и сухого диспергирования с флотацией с использованием ферментов α -амилаза и целлюлаза

№ п/п	Показатели	Вариант 1	Вариант 2	Сухое диспергирование с флотацией
1	Масса 1 м ² , г	80±2	80±2	80±2
2	Толщина, мкм	150±5	150±5	150±5
3	Разрывная длина, км	2,90	3,20	3,17
4	Разрушающее усилие, Н	36,0	39,0	39,4
5	Сопротивление продавливанию, кПа	152	167	167
6	Поглощ. энергии при растяжении, Дж/м ²	43,6	54,0	54,0
7	Сопротивление разрыву, кН/м	2,41	2,63	2,63
8	Удлинение до разрыва, %	2,3	2,7	2,66
9	ТЕА индекс, Дж/г	0,52	0,64	0,64
10	Индекс сопротивления разрыву, Нм/г	28,5	31,0	31,1
11	Модуль упругости, Н/мм ²	2104	2337	2340

Из таблицы видно, что фермент α -амилаза при сухом диспергировании и последующей флотации снижает механические показатели не более чем на

10 %. Офисная бумага в своем составе содержит упрочняющие химикаты, а именно, крахмал, который при взаимодействии с ферментом α -амилаза подвергается гидролизу, кроме того волокна частично деструктируются, что приводит к небольшому снижению механических показателей. Для примера, разрывная длина уменьшилась с 3,17 до 2,9 км, а сопротивление продавливанию уменьшилось с 167 до 152 кПа (Вариант 1). Фермент целлюлаза воздействия на механические показатели практически не оказал (Вариант 2).

3.6.4 Влияние ферментативной обработки на оптические свойства бумаги

К оптическим свойствам образцов относятся такие показатели, как белизна (CIE), белизна (ISO), флуоресценция и непрозрачность. Ферменты используются для повышения оптических свойств.

Результаты экспериментальных данных по оценке оптических свойств образцов, полученных в ходе очистки от тонера с сухим диспергированием в присутствии ферментов представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты исследования оптических свойств образцов при ферментативной обработке

Показатели	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4	Мокрый роспуск с флотацией
Белизна (CIE), %	98	95	85,9	87	99
Белизна (ISO), %	76	75	63,9	66	86
Флуоресценция, %	9,5	8,9	6,7	7	10
Непрозрачность, %	96	96	99,4	99	94

Согласно представленным ранее в таблице 3.3 данным, видно, что сухое диспергирование макулатуры снижает оптические свойства полученных образцов. Белизна (CIE) снизилась на 4 %, а белизна (ISO) снизилась на 14 %. Согласно данным таблицы 3.6 использование фермента α -амилазы позволяет

восстановить оптические показатели практически до уровня стандартного мокрого роспуска. Так, белизна (CIE) при сухом диспергировании в присутствии α -амилазы составила 98 % по сравнению с 99 % при мокром роспуске и флотации. Остальные показатели восстановились в меньшей степени, но тенденция к росту наблюдалась и для белизны (ISO), и флуоресценции.

В большей степени на оптические свойства оказывает влияние флотация. По данным таблицы 3.6 при сухом диспергировании флотация повысила показатель белизны (CIE) в присутствии α -амилазы на 12,1 %, белизны (ISO) 12,1 %, флуоресценции на 2,8 %. В присутствии целлюлазы белизна (CIE) увеличилась на 8 %, белизна (ISO) на 9 %, флуоресценция на 1,9 %, а непрозрачность образцов бумаги снизилась так как оптическая плотность при флотации уменьшается за счет удаления частиц тонера.

На практике рекомендуется использовать фермент α -амилаза, который восстанавливает оптические свойства бумаги при применении перед флотацией сухого диспергирования макулатуры.

Еще одним важным показателем является наличие вкраплений тонера в бумаге после сухого диспергирования и флотации. Наличие вкраплений тонера снижает качество готовой продукции, поэтому этот показатель также определяет эффективность флотации.

3.7 Оценка количества вкраплений тонера при различных способах подготовки макулатурной массы

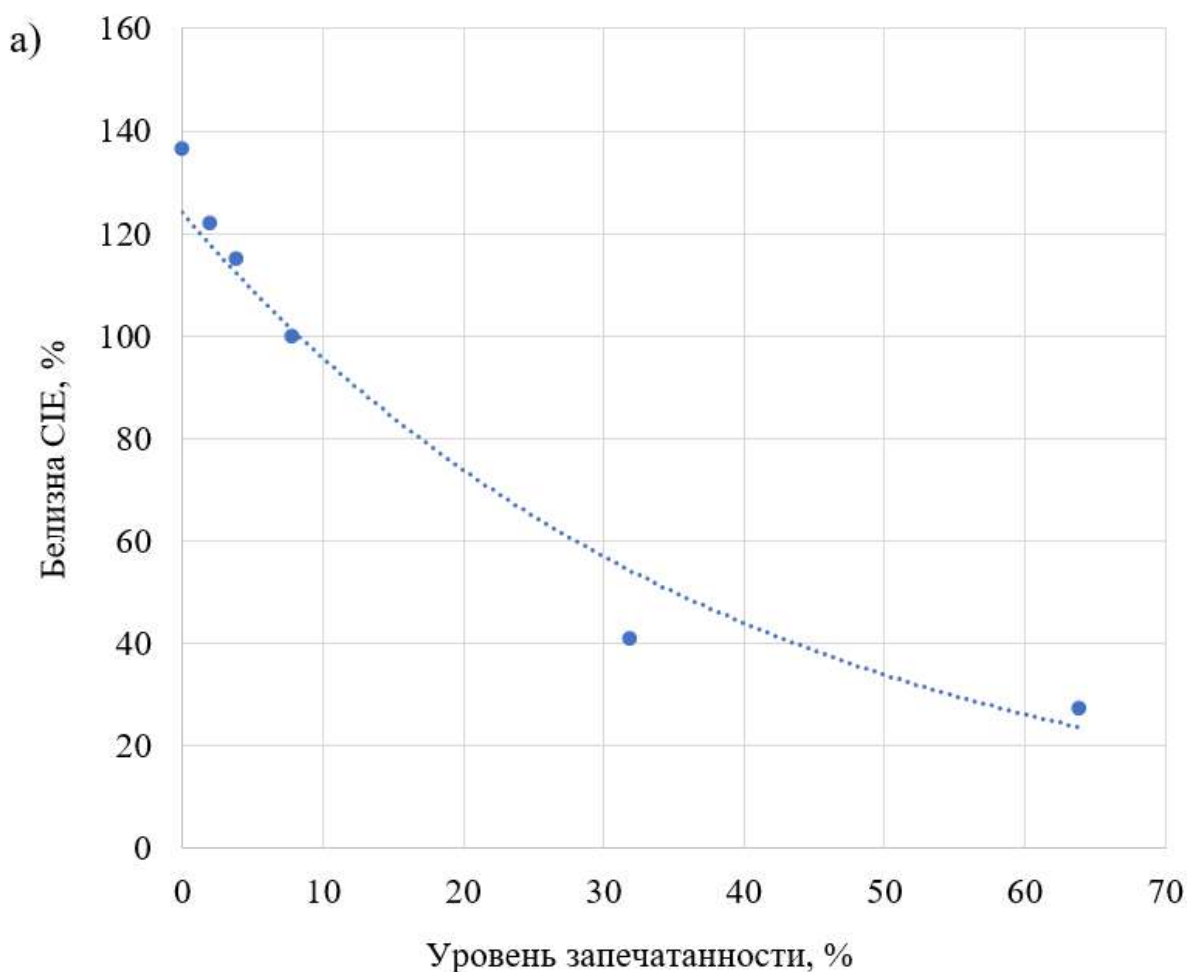
Преимуществом предлагаемого способа флотации с сухим диспергированием является равномерное распределение тонера на мелкие частицы площадью не более $0,01 \text{ мм}^2$. Такой размер частицы не заметен глазу, но спектрофотометр при равномерном распределении фиксирует снижение оптических свойств.

При идеальных условиях уровень запечатанности известен (0,1, 2, 4, 16, 32 %) и вкрапления размером $0,1 \text{ мм}^2$ распределены равномерно по поверхности с одинаковой площадью. В этих условиях, так как площадь

области и уровень запечатанности постоянные величины, будет меняться количество частиц размером $0,01 \text{ мкм}^2$ и расстояние между ними приведет к уменьшению белизны образца бумаги.

Таким образом, можно определить идеальную зависимость между уровнем запечатанности бумаги и оптическими свойствами. На практике идеальные условия невозможны, так как тонер будет распределен на частицы разного размера, располагающиеся на неодинаковом расстоянии друг от друга. Однако идеальные условия предлагается использовать при оценке эффективности флотации, которая будет определяться разностью показателей белизны и яркости и разностью между вкраплениями тонера в идеальном случае и на практике.

На рисунках 3.8 и 3.9 представлены зависимости оптических свойств от уровня запечатанности в идеальных условиях.



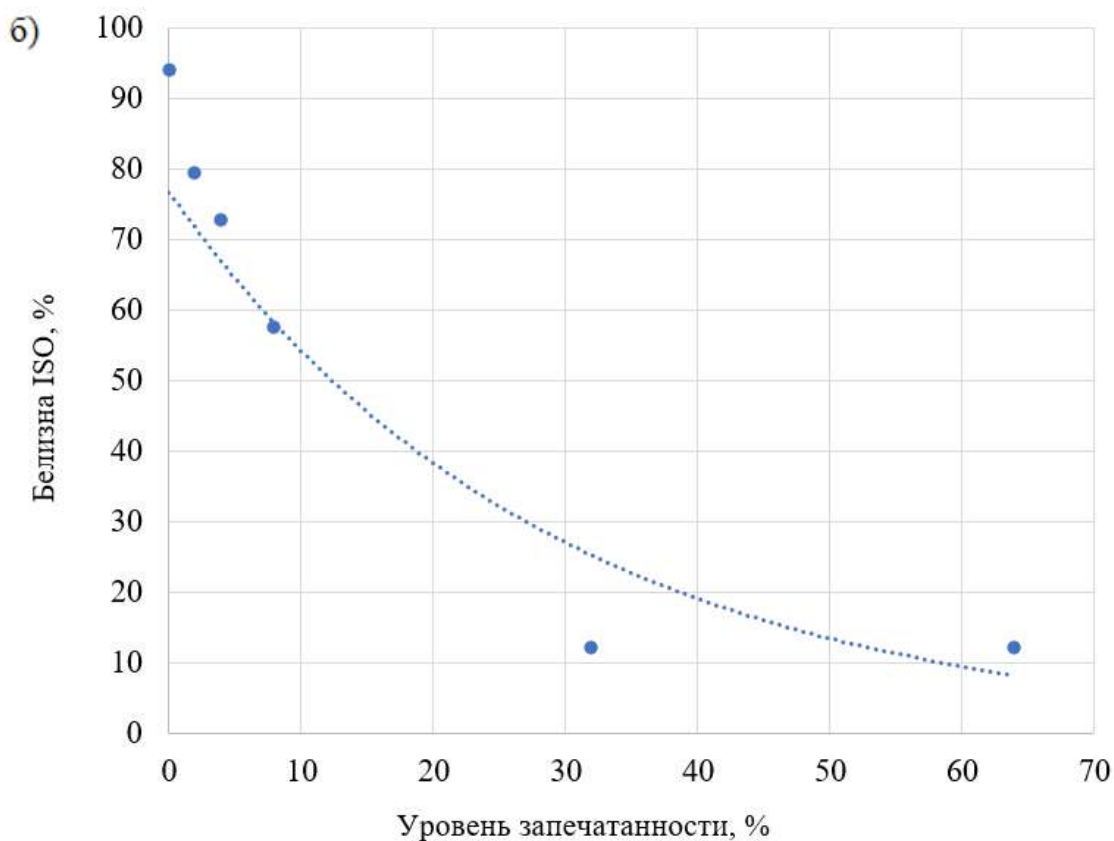


Рисунок 3.8 – Зависимость белизны (CIE) (а) и белизна (ISO) (б) от уровня запечатанности при идеальном распределении вкраплений тонера на бумаге SvetoCopy Classic

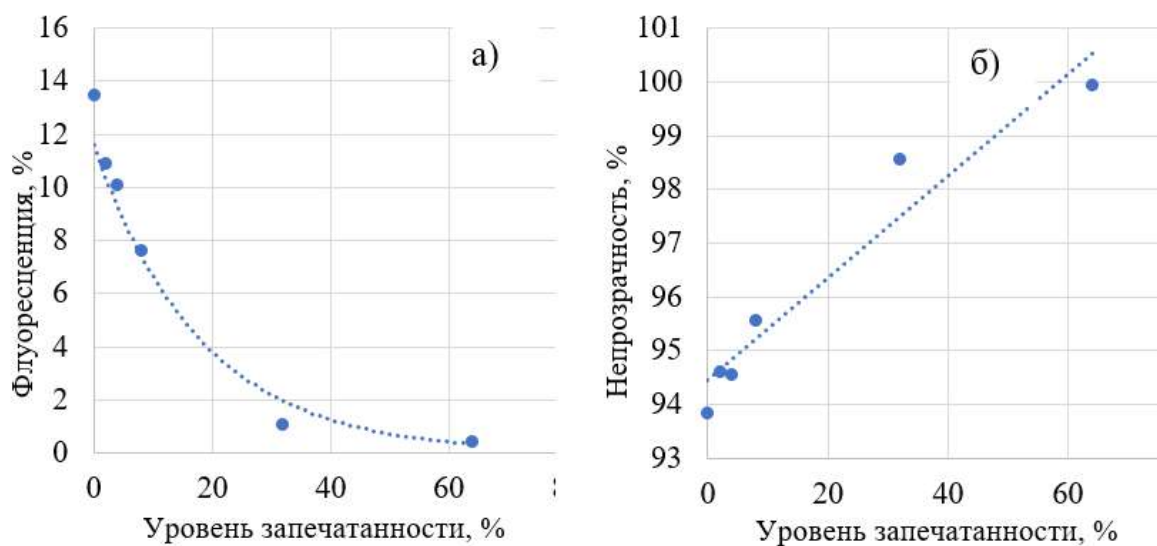


Рисунок 3.9 – Зависимость флуоресценции (а) и непрозрачности (б) от уровня запечатанности при идеальном распределении вкраплений тонера на бумаге SvetoCopy Classic

Из рисунков 3.8 и 3.9 видно, что наблюдаются экспоненциальные зависимости. Белизна (CIE), белизна (ISO) и флуоресценция с увеличением уровня запечатанности снижаются по экспоненте и подчиняются уравнениям (3.1–3.3), а непрозрачность имеет пропорциональную зависимость от уровня запечатанности (3.4):

Белизна (CIE) определяется зависимостью:

$$y = e^{4,82-0,026 \cdot x} , \quad (3.1)$$

индекс корреляции составил $R=0,982$; детерминации $R^2=0,965$;

Белизна (ISO) определяется зависимостью:

$$y = e^{4,31-0,035 \cdot x} , \quad (3.2)$$

индекс корреляции составил $R=0,951$; детерминации $R^2=0,905$;

флуоресценция определяется зависимостью:

$$y = e^{2,45-0,056 \cdot x} , \quad (3.3)$$

индекс корреляции составил $R=0,982$; детерминации $R^2=0,964$;

непрозрачность определяется зависимостью:

$$y=0,095 \cdot x+94,44 , \quad (3.4)$$

индекс корреляции составил $R=0,966$; детерминации $R^2=0,933$.

По уравнениям 3.1 – 3.4 можно рассчитать эффективность флотации относительно различных параметров белизны (CIE), белизны (ISO), флуоресценции и непрозрачности, а также можно спрогнозировать с определённой точностью изменения свойств в зависимости от уровня запечатанности, что позволит количественно определить эффективность различных способов флотации.

3.8 Оценка эффективности флотации по оптическим показателям и уровню запечатанности тонером

Уравнения 3.1 – 3.4 получены для идеальных условий, которые на практике часто не совпадают. Сухое диспергирование распределит частицы тонера на неопределённые размеры и с неустановленной равномерностью.

Зависимости оптических показателей и уровня запечатанности получены при печати тонеров с помощью лазерного принтера. Макулатура для экспериментальных исследований была запечатана на 8,2 % при тех же параметрах печати, с тем же тонером (уровень тонера в картридже можно считать постоянным ввиду небольшого количества листов (не более 200 шт.), необходимых для экспериментальных и теоретических исследований), качество печати при создании идеальных условий и при подготовке макулатуры для экспериментов было одинаковым.

В ходе проведённых экспериментальных исследований были получены образцы, которые перед оценкой физико-механических свойств сканировались для определения уровня запечатанности и на них же определялись оптические показатели.

В таблице 3.8 представлены показатели, определяющие эффективность флотации различных вариантов. Оценка эффективности производилась по вкраплениям тонера. По данным исходного T_n и полученного после флотации T_k уровня запечатанности определялась эффективность Δ_t .

Эффективность флотации также оценивалась по оптическим показателям, а именно, белизне (CIE), белизне (ISO), которые часто используются в качестве стандартных показателей бумаги и картона с белым слоем. Показатель эффективности флотации по белизне Δ_B оценивался в зависимости от рассчитанного по уравнению 3.1 показателя для уровня запечатанности $x=8,2$ % и полученного эмпирически после флотации показателя y_B . По аналогии рассчитывалась эффективность флотации по яркости Δ_{62} в зависимости от показателя, определённого теоретически по уравнению 3.2 y_{62n} и эмпирически y_{62k} . Флуоресценция и непрозрачность рассчитывается аналогично. Эффективность образцов флотации представлена на рисунке 3.10.

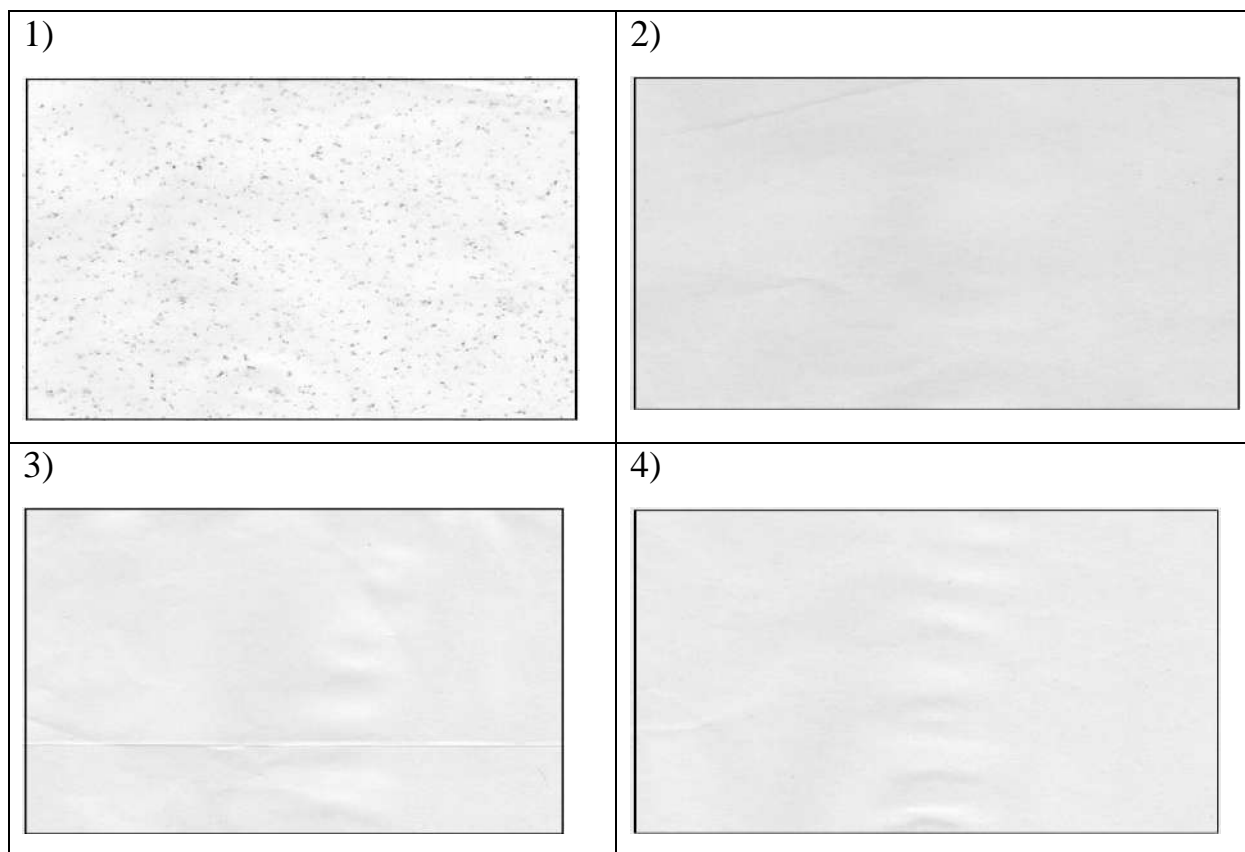


Рисунок 3.10 – Эффективность флотации образцов

- 1) мокрый роспуск с флотацией: исследуемая область – 100 мм^2 ; площадь вкраплений тонера – $4,2 \text{ мм}^2$; уровень запечатанности – $4,2 \%$;
- 2) сухое диспергирование с флотацией: исследуемая область – 100 мм^2 ; площадь вкраплений тонера – $0,34 \text{ мм}^2$; уровень запечатанности – $0,34 \%$;
- 3) α -амилаза при сухом диспергировании с флотацией: исследуемая область – 100 мм^2 ; площадь вкраплений тонера – $0,23 \text{ мм}^2$; уровень запечатанности – $0,23 \%$;
- 4) целлюлаза при сухом роспуске с флотацией; исследуемая область – 100 мм^2 ; площадь вкраплений тонера – $0,3 \text{ мм}^2$; уровень запечатанности – $0,3 \%$

Таблица 3.7 – Результаты оценки эффективности флотации по оптическим показателям и уровню запечатанности тонером

Технологии очистки тонера от макулатуры	Показатели эффективности очистки тонера от макулатуры, %								
	по вкраплениям тонера			по белизне (СІЕ)			По белизне (ISO)		
	исходный, T_n	полученный, T_k	эффективность, $\Delta_T = 100 \cdot (T_n - T_k) / T_n$	идеальный, $u_{Bn} = e^{4,82-0,05 \cdot x}$, при $x=8,2$ %	полученный, u_{Bk}	эффективность, $\Delta_B = 100 \cdot (u_{Bk} - u_{Bn}) / u_{Bk}$	идеальный, $u_{B2n} = e^{4,82-0,026 \cdot x}$ при $x=8,2$ %	полученный, u_{B2k}	эффективность, $\Delta_{62} = 100 \cdot (u_{B2k} - u_{B2n}) / u_{B2n}$
Мокрый роспуск с флотацией	8,2	4,2	48,8	82,3	99	16,9	43,25	86	49,7
Флотация с сухим диспергированием	8,2	0,34	95,9	82,3	95	13,4	43,25	75	42,3
Флотация с сухим диспергированием и обработкой – α -амилазой	8,2	0,23	97,2	82,3	98	16,0	43,25	76	43,1
Флотация с сухим диспергированием и обработкой целлюлазой	8,2	0,3	96,3	82,3	95	13,4	43,25	75	42,3

Из рисунка 3.10 и таблицы 3.7 видно, что вкрапления тонера практически полностью удаляются, если использовать сухое диспергирование перед флотацией. Частицы тонера равномерно распределяются в исследуемой области, что приводит к повышению эффективности флотации с 48,8 до 95,9 %. Однако это приводит к незначительному снижению белизны (CIE), белизны (ISO), что подтверждается снижением эффективности флотации по белизне (CIE) с 16,9 до 13,4 % и белизне (ISO) с 49,7 до 42,3 % при сухом диспергировании относительно мокрого способа флотации.

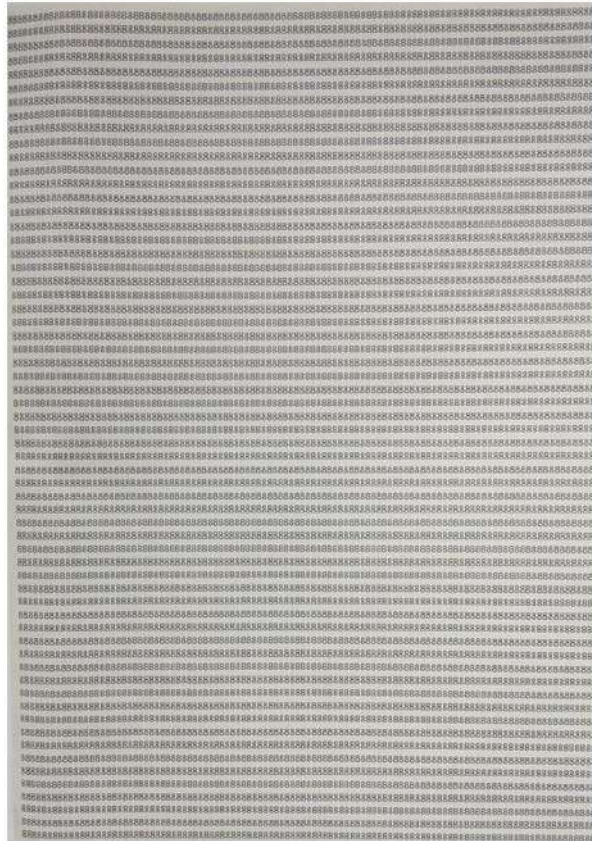
Каждый из исследованных способов очистки по-разному влияет на оптические показатели. В большинстве случаев экспериментальные исследования подтвердили ожидаемые результаты, доказав применимость ферментов российского производства для повышения эффективности процесса флотации. Так как их использование в совокупности с сухим диспергированием позволяет восстановить эффективность флотации по оптическим показателям (по белизне (CIE) с 13,4 до 16 % практически до уровня, соответствующего мокрой флотации (16,9 %) и в меньшей степени по белизне (ISO) до 76 %), сниженным в результате сухого диспергирования, при котором тонер равномерно распределяется по поверхности образца. По вкраплениям тонера эффективность флотации максимальна при использовании фермента α -амилазы, которая достигает 97,2 %.

3.9 Рециклинг бумаги SvetoCopy ECO

Очистка офисной бумаги «SvetoCopy ECO» от тонера проводилась в разных вариантах: при мокром роспуске с флотацией, с использованием фермента α -амилазы [28]; сухой роспуск с флотацией; сухой роспуск с флотацией с использованием фермента α -амилазы. В качестве сырья для экспериментов использовалась запечатанная макулатура шрифтом «Times New Roman» одинарным интервалом с минимальными полями, запечатанностью 8,2 % (рисунок 3.11).



а)



б)

Рисунок 3.11 – Офисная бумага с печатью из бумаги «SvetoCopy ECO» с уровнем запечатанности: а – 0; б – 8,2 %

Сухое диспергирование волокон бумаги «SvetoCopy ECO» осуществлялось по той же методике, что и бумаги SvetoCopy Classic. Очистка волокна от тонера осуществлялась во флотаторе с подачей сжатого воздуха и отводом пены, содержащей тонер (рисунок 3.12). Время флотации также составило 8-10 мин. После этого очищенная от печатной краски макулатурная масса направляется на дальнейший этап производства образцов бумаги.

После флотации из волокнистой суспензии изготавливали образцы бумаги массой $1\text{ м}^2 80 \pm 5\text{ г}$ на аппарате Рапид-Кеттен по стандарту ISO 5269-2 [30].

Качество образцов бумаги, выполненных по различным технологиям, контролировали с помощью спектрофотометра фирмы Frank PTI (оптический датчик Conica Minolta, Австрия, 2010 г.), с помощью которого были установлены белизна (CIE) и белизна (ISO), в соответствии с методом, описанным в ГОСТ 30113 – 94 [107].



Рисунок 3.12 – Флотация запечатанной бумаги «SvetoCopy ECO» в лабораторных условиях

Схема проведения экспериментальных исследований представлена на рисунке 3.13.

Механические характеристики образцов бумаги проверялись стандартными методами: разрушающее усилие по ISO 1924/2, сопротивление продавливанию по ISO 2758 [105, 108].

Результаты оценки уровня очистки (после флотации) образцов бумаги, с запечатанностью 8,2 %, представлены в таблице 3.8.

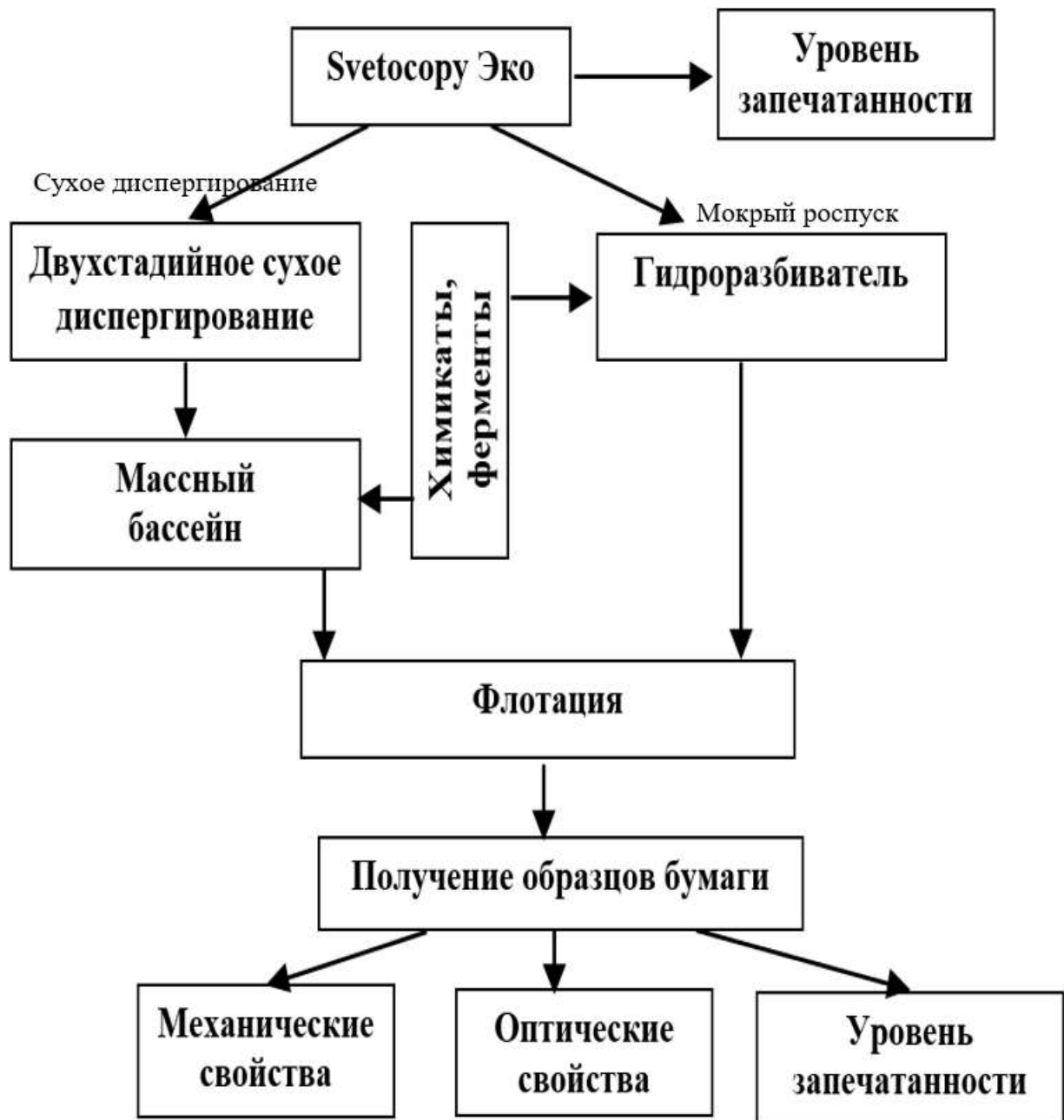


Рисунок 3.13 – Схема очистки офисной бумаги с печатью (в том числе с сухим диспергированием), с подачей ферментов отечественного производства

Из таблицы 3.8 видно, что вкрапления тонера практически полностью удаляются, если использовать сухое диспергирование перед флотацией. Однако это приводит к незначительному снижению белизны и яркости. Результатом экспериментальных исследований по влиянию различных способов очистки макулатуры от тонера на оптические свойства бумаги стали данные, характеризующие белизну (CIE, %), белизну (ISO, %), флуоресценцию и непрозрачность.

Каждый из исследованных способов очистки по-разному влияет на оптические показатели. В большинстве случаев экспериментальные исследования подтвердили ожидаемые результаты, доказав применимость ферментов российского производства для повышения эффективности процесса флотации (рисунок 3.14).

Использование ферментов приводит к удалению тонера, а также крахмала, что позволило повысить белизну (рисунок 3.14, б) в сравнении с производимой на предприятии офисной бумагой «SvetoCopy ECO».

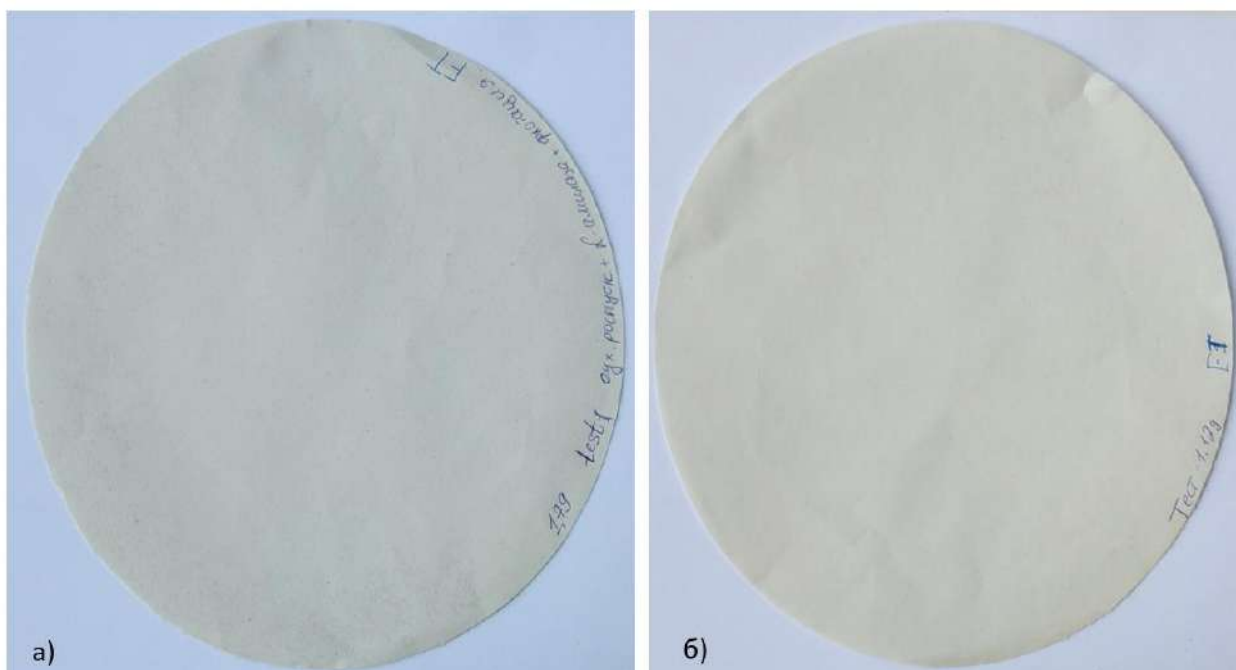


Рисунок 3.14 – Влияние ферментативной обработки на оптические свойства образцов, полученных из бумаги «SvetoCopy ECO» (начальный уровень запечатанности – 8,2 %) с сухим диспергированием перед флотацией: а – без применения фермента; б – с использованием при флотации фермента α -амилазы

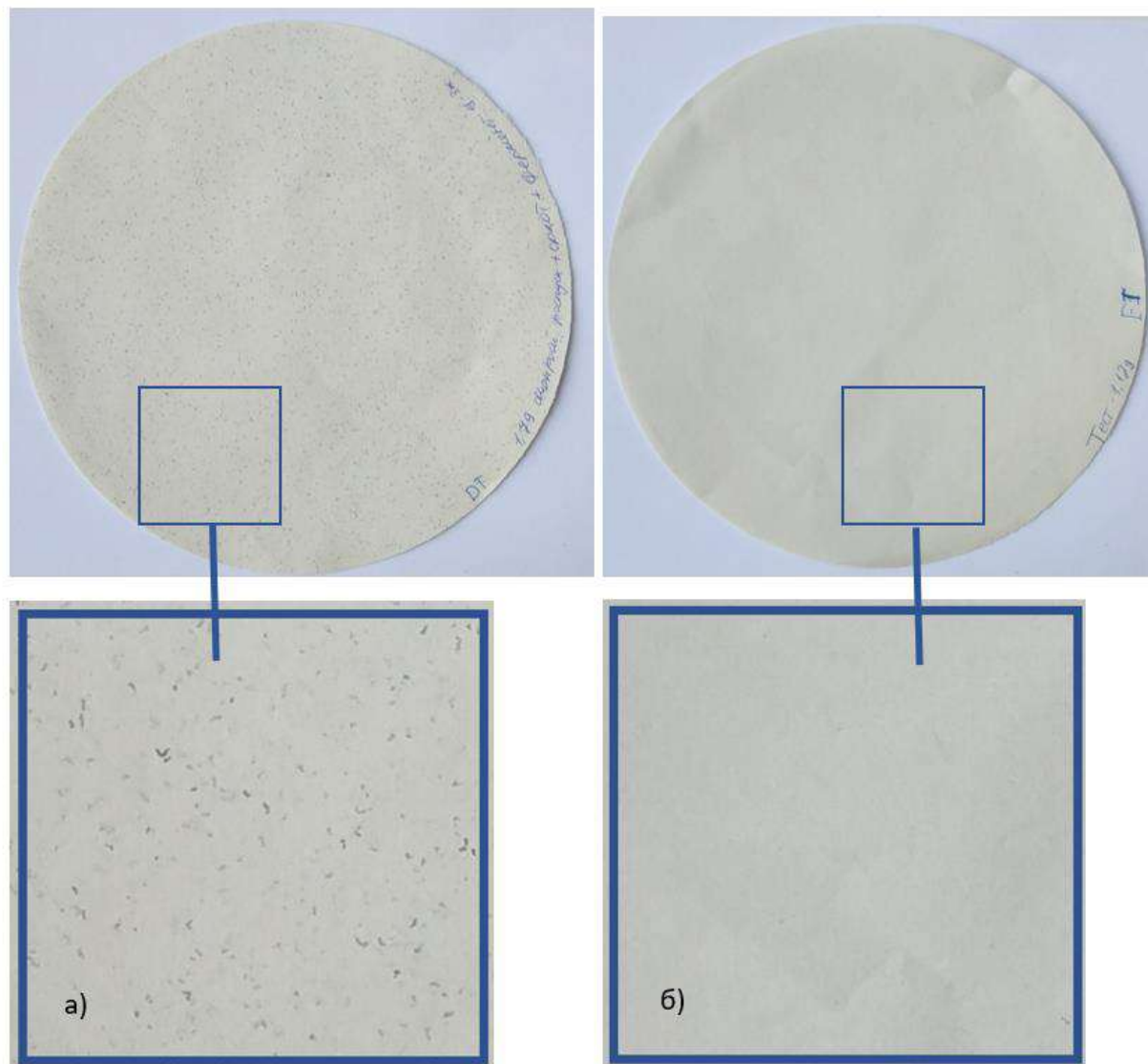


Рисунок 3.15 – Образцы бумаги, полученные из макулатурной массы существующим методом (мокрый роспуск с флотацией) – (а); с помощью сухого диспергирования с флотацией – (б)

Минимальные значения белизны (CIE) и белизны (ISO) характерны для сухого диспергирования без ферментативной обработки. В этом варианте решается проблема наличия вкраплений, которые полностью исчезают за счёт равномерного распределения тонера по объёму всего материала. Но за счёт этого снижаются оптические показатели. Это объясняется тем, что оптическая плотность тонера намного выше оптической плотности целлюлозного материала, что приводит к небольшому снижению белизны при равномерном его распределении в бумаге. Показатели максимальной белизны (CIE, ISO) характерны для технологии флотации, проводимой при мокром роспуске.

Таблица 3.8 – Результаты исследования оптических свойств образцов, полученных из бумаги «SvetoCopy ECO» при различных способах очистки от тонера

Показатели	Мокрый роспуск с флотацией в присутствии α -амилазы	Сухое диспергирование с флотацией	Сухое диспергирование с флотацией в присутствии α -амилазы	Бумага «SvetoCopy ECO»
Белизна (CIE), %	14,1	12,79	13,7	13,4
Белизна (ISO), %	59,7	55,8	56,9	59,8
Флуоресценция, %	0,13	0,08	0,09	0,08
Непрозрачность, %	95	96,8	97,2	96,4
Вкрапления тонера, %	4	0,2	0	0,1

Исследуемые варианты очистки офисной бумаги с печатью от тонера по-разному влияют на физико-механические характеристики образцов бумаги. Однако существует определённая закономерность в данных, которую можно объяснить, учитывая следующие факторы, во многом определяющие физико-механические свойства: 1) фермент α -амилаза снижает физико-механические показатели бумаги и картона, так как разрушает структуру волокнистого полуфабриката, а фермент целлюлаза практически не оказывает влияния; 2) сухое диспергирование офисной бумаги с печатью негативно влияет на физико-механические свойства образцов; 3) при правильной дозировке химикатов флотация положительно влияет на физико-механические свойства, так как позволяет повысить степень очистки макулатуры. Большое влияние на физико-механические свойства оказывает сухое диспергирование офисной бумаги с печатью.

В таблице 3.9 представлены результаты оценки образцов по сопротивлению продавливанию и разрыву.

Таблица 3.9 – Результаты исследования физико-механических свойств образцов, полученных на основе бумаги «SvetoCopy ECO» при различных способах очистки от тонера

№ п/п	Показатели	Мокрый роспуск с флотацией в присутствии α -амилазы	Сухое диспергирование с флотацией	Сухое диспергирование с флотацией в присутствии α -амилазы
1	Масса 1 м ² , г	80±2	80±2	80±2
2	Толщина, мкм	160,3	162,0	162,0
3	Разрывная длина, км	4,23	2,8	2,7
4	Разрушающее усилие, Н	51,6	33,5	31,9
5	Сопротивление продавливанию, кПа	182,4	123	120
6	Поглощ. энергия при растяжении, Дж/м ²	42,2	24,1	24,7
7	Сопротивление разрыву, кН/м	3,44	2,2	2,1
8	Удлинение до разрыва, %	1,8	1,57	1,66
9	Индекс ТЕА, Дж/г	0,51	0,26	0,31
10	Индекс сопротивления разрыву, Нм/г	41,53	27,6	26,8
11	Модуль упругости, ГПа	2,89	2,23	1,89

Из таблицы 3.9 видно, что максимальное значение сопротивлению продавливанию соответствуют варианту, где применяется мокрый роспуск с флотацией в присутствии фермента α -амилазы. Минимальному значению сопротивления продавливанию в 120 кПа соответствуют варианты с сухим диспергированием.

Значения сопротивления продавливания схожи со значениями сопротивления на разрыв. Производитель добавляет упрочняющие химикаты, поэтому данные оценки механических свойств образцов, полученных в лаборатории, занижены на 15–20 %; можно ожидать, что в условиях реального производства механические свойства будут выше, а их снижение распределится в продольном и поперечном направлениях.

На основании полученных результатов можно рекомендовать при переработке макулатуры из бумаги «SvetoCopy ECO», рассмотреть применение сухого диспергирования макулатуры, что позволит полностью убрать вкрапления тонера, тем самым повысит качество готовой продукции. Падение оптических свойств можно компенсировать за счёт использования фермента отечественного производства α -амилазы.

Установлено, что α -амилаза при длительном контакте с волокнами существенно снижает механические характеристики. Однако флотация целлюлозных волокон от тонера происходит при непродолжительном контакте ферментов, поэтому при непрерывной работе линии для очистки вторичных волокон, механические характеристики продукции снизятся незначительно.

4 Промышленные испытания разработанной технологии очистки офисной бумаги с печатью рекомендованным способом

4.1 Описание технологической линии массоподготовительного отдела производства бумажной продукции на основе офисной бумаги с печатью

Бумажная фабрика ОАО «Каравaeво» (год основания май 1857) производит трех- и пятислойный гофрокартон, для чего используется высокопроизводительная линия НН-200-2200. Максимальная ширина гофрокартона составляет 2200 мм при скорости работы линии — до 180 м/мин. Гофрокартон производится из плоских слоёв (лайнеров) и флутинга. Плоские слои изготавливаются на бумажном производстве, на котором работают две плоскосеточные бумагоделательные машины обрезной шириной 2100 мм, со скоростью БДМ-1 — 160 м/мин, БДМ-2 — 150 м/мин и с суточной производительностью 120 тонн.

В связи с дефицитом макулатуры белых сортов бумажная фабрика не всегда принимает заказы на производство картона с белым покровным слоем в последние несколько лет. Поэтому расширение сырьевой базы для производства картона с белым слоем является актуальной задачей для ОАО «Каравaeво». Одним из путей увеличения объёмов сырья для белого слоя картона является модернизация массоподготовительного отдела с установкой системы очистки и обесцвечивания макулатуры.

До недавнего времени макулатуры белых сортов бумаги без содержания тонера было достаточно для обеспечения заказов на производство упаковки белого цвета, и фабрика не рассматривала установку флотационных систем в массоподготовительный отдел производства картона с белым слоем. Достаточно было собрать макулатуру и провести несколько промышленных выработок в год объёмом до 500 тонн, чтобы удовлетворить потребность заказчиков. Однако сегодня наблюдается острый дефицит такой макулатуры, поэтому использование офисных видов бумаг с нанесённым на них тонером частично может решить проблему.

Последние десятилетия система флотации макулатурной массы от европейских компаний Voith, Cadant, Valmet, PapCell, Andritz обошлась бы фабрике от 4 до 7 млн евро. Сроки окупаемости при модернизации технологической линии при таких ценах на оборудование превысили бы 20 лет. Однако развитие китайского оборудования и появление отечественных разработок по приемлемой цене может исправить ситуацию. Также важно отметить, что при внедрении флотации повышается экологическая нагрузка на сточные воды, которая будет вызвана появлением химикатов (дитионита натрия, силиката натрия, гидроксида натрия, пероксида водорода, олеиновой кислоты) в реке Шерне. Эта проблема также может быть решена сегодня появлением на рынке ферментов отечественного производства, которые позволяют удалить лигнин, тонер из макулатуры. Ферменты являются экологически безопасными добавками [128].

Установка линии для облагораживания макулатуры, в том числе с флотацией (очисткой) офисной бумаги от тонера с использованием ферментов отечественного производства, позволила бы возобновить изготовление картона с белым слоем, поэтому оценка ожидаемого эффекта от внедрения технологии очистки макулатуры от тонера с использованием технологии сухого диспергирования перед флотацией и ферментативной обработкой может оказаться решением проблемы [129-131].

Облагораживание макулатуры, в том числе флотация с отделением тонера, и использование ферментативной обработки могут быть осуществлены на базе существующей технологии массоподготовки. На рисунке 4.1 представлена часть технологической линии производства двухслойного картона тест-лайнера, которая была предоставлена руководителями производства. По согласованию с представителями предприятия, флотацию с сухим диспергированием рациональнее включить в технологическую схему между стадиями аккумуляции массы и размолотом.

При производстве бумаги с белым покровным слоем подготовка массы происходит по следующей схеме:

Макулатура марок МС-1А, МС-2А автопогрузчиком подается к транспортеру 1 гидроразбивателя 2. Перед транспортером кипы распаковываются, сортируются от посторонних включений. Проволока от упаковки кип макулатуры собирается, упаковывается на ручном прессе и складывается в отведенном месте. Посторонние включения (сор) вывозятся на свалку.

В гидроразбиватель макулатура подается по наклонному транспортеру, туда же подается свежая вода. Составление композиции ведется по числу и весу кип. В гидроразбиватель дозируется раствор оптического отбеливателя. При внедрении системы очистки макулатуры от тонера, в гидроразбиватель подаются ферменты.

Концентрация массы в гидроразбивателе поддерживается в пределах 7-9 %. В подситовом пространстве гидроразбивателя масса разбавляется водой до концентрации от 4,5 до 5 % и насосом 3 перекачивается на очистители ОМ-02М 4, где подвергается очистке от крупных включений с высокой плотностью (металл, песок и др.).

Из очистителей масса поступает в бак постоянного уровня 5, откуда насосом через промежуточный бассейн 6 подается в турбосепаратор ГРС- 7 подаётся в горизонтальный гидроразбиватель, где производится дороспуск лепестков и отделение легких включений.

Прошедшая через сита сепаратора ГРС 7, масса с концентрацией от 3,5 до 4,0 % направляется в бассейн массы 6, а затем в композиционный бассейн 8 объемом 25 м³ для аккумуляирования. Легкие отходы от турбосепаратора поступают в гидроразбиватель, тяжелые -собираются в грязевике и периодически сбрасываются в отвал.

Из композиционного бассейна масса насосом 3 подается на дисковую мельницу МД-14 9 и далее в машинный бассейн 10 для дальнейшей подачи на БДМ №1 11, туда же в заданном количестве дозируется крахмальный клей. Из машинного бассейна верхней сетки масса с концентрацией от 3,0 до 3,2 %

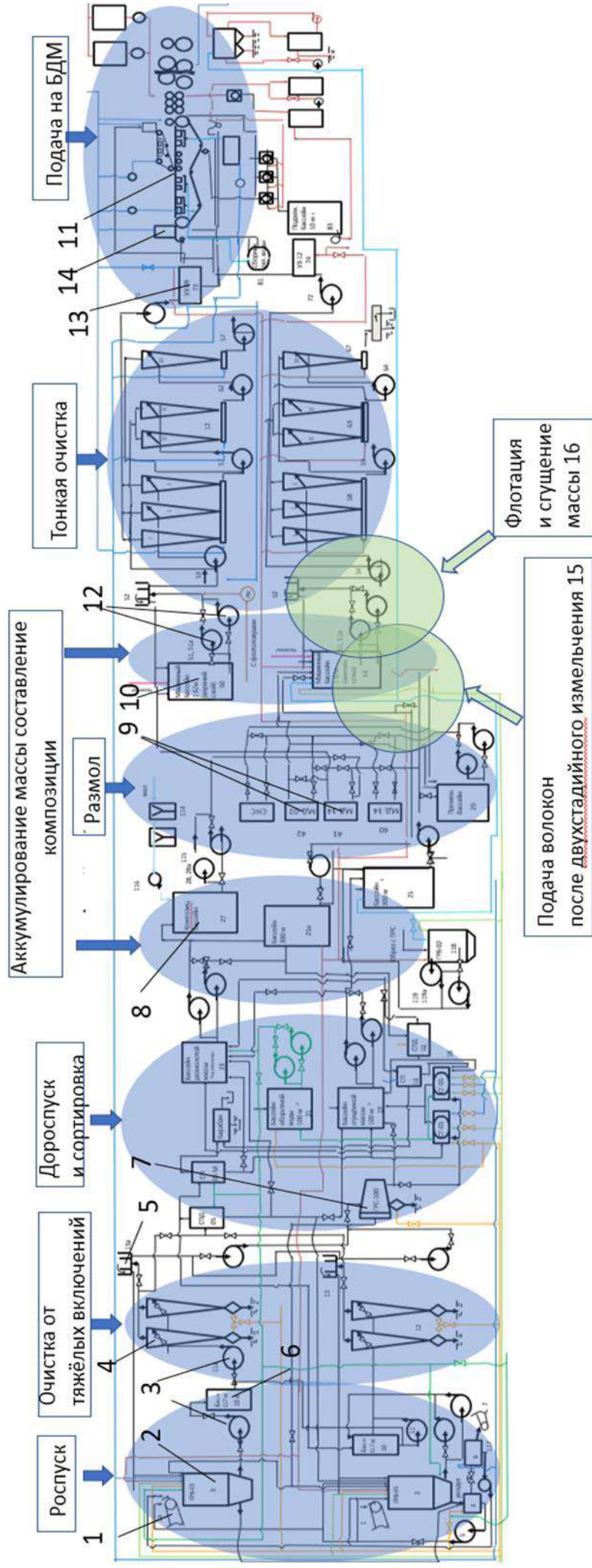


Рисунок 4.1 – Технологическая схема производства двухслойного картона лайнера на ОАО «Караваево»: 1 – транспортёр; 2 – гидроразбиватель; 3 – насос для бумажной массы; 4 – очистители ОМ-02М (вихревые очистители для удаления тяжёлых включений); 5 – бак постоянного уровня; 6 – промежуточный бассейн; 7 – горизонтальный гидроразбиватель для дороспуска (турбосепаратор ГРС-100); 8 – композиционный бассейн; 9 – дисковая мельница; 10 – машинный бассейн; 11 – бумагоделательная машина БДМ №1; 12 – смесительный насос; 13 – узлоловитель; 14 – напорный ящик; 15 – установка для сухого диспергирования; 16 – флотатор

насосом 3 подается на бак постоянного уровня 5. Разбавленная регистровой водой до концентрации 0,8 % смесительным насосом 12 масса подается на первую ступень очистки. Очищенная масса поступает вверх по центральному каналу аппарата и по трубе подается на второй смесительный насос, где разбавляется регистровой водой до концентрации от 0,6 до 1,0 %, и подается на узлоловитель 13.

Для дополнительного разбавления отходов сортирования используется оборотная вода из сборника регистровых вод верхнего сеточного стола.

Перед вторым смесительным насосом в поток дозируется клей АКД, а перед напорным ящиком – флокулянт «Праестол».

Пройдя очистку на гидроциклонах и узлоловителе, масса поступает к многотрубному коллектору напорного ящика 14.

При использовании макулатуры из офисных видов бумаг предлагается внедрить флотационную установку с сухим диспергированием макулатуры 15. Флотатор 16 предлагается установить на стадии аккумуляирования массы после размола.

4.2 Расчёт экономической целесообразности использования предлагаемой технологии очистки офисной бумаги с печатью

Основным оборудованием процесса очистки офисной бумаги с печатью от тонера является флотатор. Китайский производитель Leihan предложил установку, которая в несколько раз дешевле европейского аналога. Флотатор представлен на рисунке 4.2.



Рисунок 4.2 – Флотатор для офисной бумаги с печатью от компании Leihan

Производитель заявляет, что оборудование эффективно удаляет чернила, легкие примеси, липкие вещества и т. д. Обеспечивается эффективная флотация, высокая концентрация тонера в пене, минимальные потери волокна, простота обслуживания, низкое энергопотребление, низкие эксплуатационные расходы. Каждый флотатор обеспечивает 4-5 стадий очистки. Технические характеристики флотатора ZFM 1 представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Технические характеристики флотатора ZFM 1 компании Leihan

Тип	ZFM 1
Производительность по всей емкости, м ³ /ч	256
Количество ступеней, шт	3-5
Рабочая концентрация, %	1,1±0,1
Производительность, т/сут	55-65
Цена (ноябрь 2023 г.), руб	10 867 500

Рабочая концентрация бумажной массы в массоподготовительном отделе производства составляет примерно 3,5 %. Поэтому после флотации массу необходимо концентрировать с 0,8 до 3,5 %. Для этого необходим

сгуститель. Китайский производитель предлагает дисковый сгуститель серии ZNP, представленный на рисунке 4.3.



Рисунок 4.3 – Дисковый сгуститель ZNP

Сгуститель представляет собой комбинированный барабанный фильтр дискового типа значительно увеличивает площадь фильтрации, компактный и высокопроизводительный, долговечный, с высокой обезвоживающей способностью. Технические характеристики сгустителя представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Технические характеристики дискового сгустителя компании Leihan

Тип	ZNP
Диаметр фильтрующей пластины, мм	2500
Количество дисков, шт	8
Номинальная площадь, м ²	60
Концентрация массы на входе, %	0,8-1,2
Концентрация массы на выходе, %	3,5-4,5
Производительность по массе, т/сут	0,9-1,2 т/(м ² .сут)
Производительность по продукту, т/сут	1,5-2,4 т(м ² .сут)
Мощность двигателя, кВт	11
Цена (ноябрь 2023 г.), руб	2 025000

Для транспортировки потребуется три насоса для бумажной массы, характеристики которых представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Характеристики насоса для бумажной массы

Тип	Pulp pump
Производительность, м ³ /ч	300
Напор, м	20
Мощность двигателя, кВт	11
Цена (ноябрь 2023 г.), руб	464882,36

Для более эффективного удаления вкраплений тонера, предлагается сухое диспергирование макулатуры, которое потребует технологическую линию, состоящую из вентиляторов, конвейера, воздухопроводов, роторно-вихревой мельницы и циклона. Общая стоимость линии производительностью в 30 т/сут не превышает 5 млн руб. Потребляемая мощность на одну тонну сухого волокна составляет 18 кВт·ч.

Оборудование для сухого диспергирования макулатуры производительностью 30 т/сут представлено в таблице 4.4.

Расчёт экономической эффективности внедрения технологии очистки макулатуры от тонера с сухим диспергированием сводится к определению необходимого количества собираемой офисной бумаги с печатью в год при условии пятилетнего срока окупаемости инвестиций.

Стоимость офисной бумаги с печатью на сегодняшний день без наличия тонера, если относить её к марке МС-7А составляет 20 тыс.руб/т, а цена на макулатуру из офисной бумаги, запечатанной тонером не превышает 11 тыс.руб/т (производители принимают по цене на макулатуру МС-5Б).

Установка системы флотации потребует дополнительных затрат на химикаты (набор химикатов для флотации: силикат натрия, пероксид водорода, гидроксид натрия, олеиновая кислота, ферменты). При расходе

8 кг/т абсолютно сухого волокна стоимость набора химикатов с учётом расходов на очистные сооружения составит не более 2200 руб/т.

Таблица 4.4 – Энергетические затраты и стоимость оборудования для сухого диспергирования макулатуры

№ п/п	Наименование	Расход энергии, кВт·ч	Коэффициент загрузки электродвигателя, Кэ	Цена, тыс. руб
1	Транспортёр	$3 \cdot 0,3 = 0,9$	0,3	150
2	Одновальный шредер	$37 \cdot 0,8 = 29,6$	0,8	3 370
3	Бункер транспортёр	$3 \cdot 0,3 = 0,9$	0,3	850
4	Магнитный сепаратор			450
5	Роторно-вихревая мельница	$55 \cdot 0,8 = 44$	0,8	1 250
6	Пневмотранспорт	$10 \cdot 0,3 = 3$	0,3	130
7	Циклон накопитель			75
8	Воздушный разделитель	$1,5 \cdot 0,5 = 0,75$	0,5	395
9	Итого	79,15		6670

Энергозатраты при внедрении технологии очистки макулатуры от тонера повысятся из-за работы линии по сухому диспергированию волокон ($E_d = 79,15$ кВт·ч). С учётом суточной производительности в $V_B = 30$ тонн по покровному слою картона и коэффициентом потерь волокна $K_m = 1,15$ при подготовке макулатуры на тонну сухого волокна потребуется дополнительно электроэнергии.

$V_B \cdot K_m = 30 \cdot 1,15 = 34,5$ т/сут – макулатуры должна перерабатывать линия для сухого диспергирования.

Согласно данным таблицы 4.4 расход мощности в час составляет 79,15 кВт, следовательно, на тонну волокна потребуется:

$$(E_d \cdot 24) / V = 63,32 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{т}.$$

Этой энергии необходимо на тонну сухого волокна относительно одного покровного слоя двухслойного картона.

Энергетические затраты на перекачивание и сгущение массы с учётом коэффициента нагрузки на двигатели $K_{\Sigma} = 0,75$ составят:

$N_{\Sigma} \cdot 0,75 = ((11 \cdot 4) \cdot 0,75) \cdot 24 / V = 26,4 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$. Этой энергии необходимо на тонну волокна относительно одного покровного слоя двухслойного картона.

В сумме перерасход энергии относительно покровного слоя составит 89,72 кВт·ч/т. При стоимости одного кВт·ч электроэнергии в 5 руб затраты увеличатся на **448,6 руб./т**.

Расход свежей воды при флотации возрастёт за счёт разбавления массы с 3,5 до 1 % концентрации. Поэтому воды понадобится на 247,5 тонн больше на тонну волокна при разбавлении с 3,5 до 1 %. Потери воды и волокна, которые отводятся из флотоловушки не учитываем, так как они направляются на производство нижнего слой картона бурого цвета, поэтому остаются в производстве. Примем для расчёта, что тонна волокна это 1 м³, который стоит 9 руб. Тогда затраты на воду будут **2227,5 руб** за тонну волокнистого материала.

Дополнительные суммарные затраты на тонну волокна составят:

$$2200 + 448,6 + 2227,5 = 4\ 876,1 \text{ руб тонну волокнистого материала.}$$

При этом экономия на сырье будет определяться разницей цен на макулатуру без содержания тонера и запечатанной, а она составляет 20 000 – 11 000 = 9 000 руб. за тонну.

В таком случае выгода от внедрения флотационной установки с сухим диспергированием с каждой тонны волокнистого материала составит:

$$9\ 000 - 4\ 876,1 = 4\ 123,9 \text{ руб.}$$

Расходы на капитальные вложения, инвестиции в проект представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Инвестиции в проект по совершенствованию линии по производству картона с белым слоем с помощью сухого диспергирования макулатуры

Наименование	Цена, тыс. руб
Линия по сухому диспергированию	6670
Флотатор	10867,5
Насос для бумажной массы	1390,5
Дисковый сгуститель	2025
Доставка	6286
Монтаж	4190
Итого	31429

Таким образом, объём инвестиций при модернизации технологии производства картона с белым слоем составит I_{Σ} 31 429 000 руб. Для окупаемости инвестиционного проекта в течение 5 лет необходимо ежегодно получать I_1 6 285 800 руб.

При переходе на технологию флотации офисной бумаги с печатью с сухим диспергированием, предприятие сможет производить картона для плоских слоёв гофрокартона с белым покровным слоем, который стоит дороже в среднем на 20 %. При стоимости картона для плоских слоёв гофрокартона 28 000 руб/т, его цена возрастёт до 33 600 руб/т. Экономический эффект составит $\mathcal{E}=5\,600$ руб с продажи одной тонны картона.

Количество готовой продукции, которое необходимо продать в год, чтобы окупить инвестиции, составит:

$I_1/\mathcal{E}=6\,285\,800 / 5\,600 = 1122,5$ тонн готовой продукции, для которой необходимо собрать макулатуры на 15 % больше, что составит 1291 тонн. Из этого количества на покровный слой необходимо 50 % офисной бумаги с печатью, что составит **645,5 т/год.**

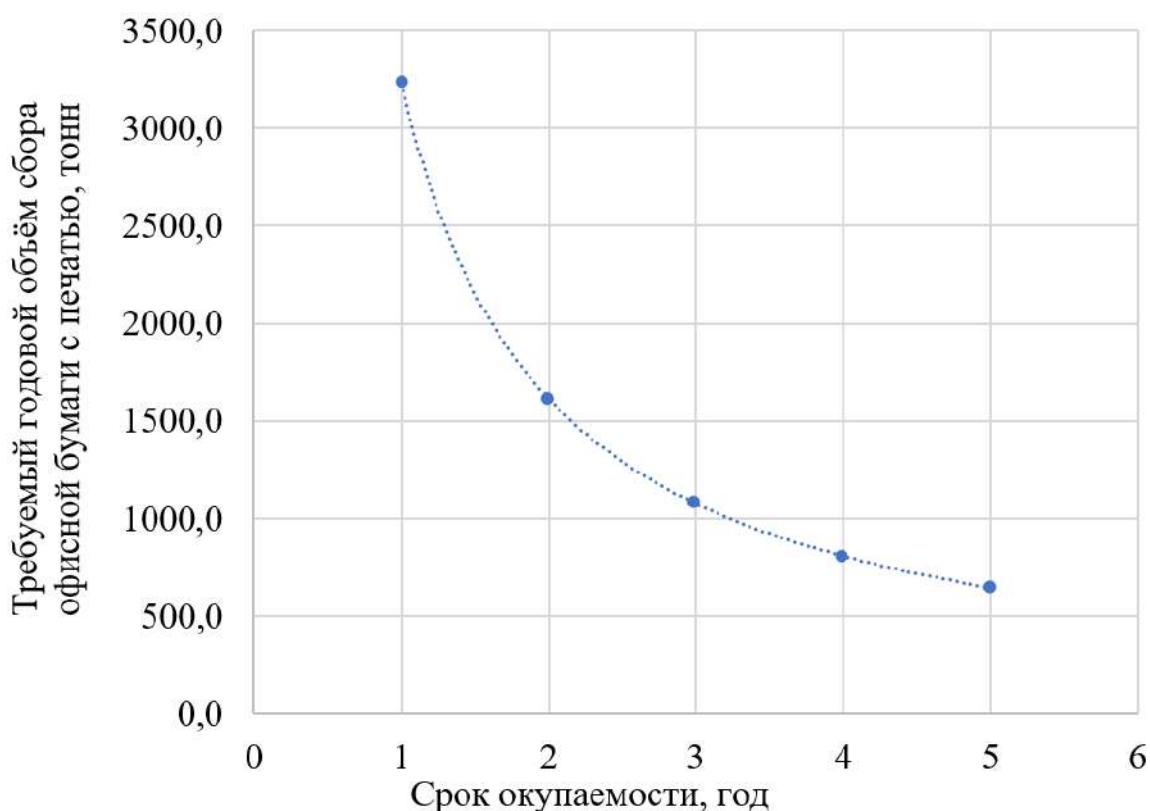


Рисунок 4.4 – Влияние срока окупаемости инвестиций на организацию флотации на требуемое количество офисной бумаги с печатью на примере БФ ОАО «Каравеево»

Из графиков видно, что окупаемость инвестиций зависит от срока и необходимого объёма из запечатанной макулатуры. Зависимость можно использовать для прогноза срока окупаемости при известном объёме собираемой макулатуры.

Таким образом, инвестировать средства на модернизацию технологии производства картона с белым покровным слоем рекомендуется, если у предприятия существует возможность собрать 645,5 т/год макулатуры из офисных видов бумаг. Для предприятия, находящегося вблизи крупного мегаполиса, который закупает около 140 000 тонн офисной бумаги необходима очень маленькая доля. При производительности в 60 т/сут ОАО «Каравеево» может окупить инвестиции в короткие сроки.

Выводы

1. Установлено влияние сухого диспергирования на облагораживание макулатуры из офисной бумаги с печатью методом флотации. Показано, что по сравнению с мокрым роспуском макулатуры, сухое диспергирование макулатуры перед флотацией приводит к уменьшению оставшихся вкраплений тонера, более равномерному его распределению, что позволяет получить бумагу с равномерной структурой. При этом механические и оптические показатели снижаются незначительно.

2. Сухое диспергирование макулатуры из офисной бумаги SvetoCopy Classic и SvetoCopy ECO с печатью перед облагораживанием методом флотации показало, что увеличивается скрученность и изогнутость волокон. В последствии это может благоприятно сказаться на пухлости и впитываемости, что важно для санитарно-гигиенических видов бумаги.

3. Применение ферментов при флотации позволяет повысить оптические свойства бумаги SvetoCopy Classic и не требуется при облагораживании макулатуры из бумаги SvetoCopy ECO. Применение фермента α -амилазы при облагораживании макулатуры методом флотации с предварительным сухим диспергированием позволяет повысить показатель белизны бумаги SvetoCopy Classic на 3–5 %.

4. Результатом разработки цифровой модели стали зависимости оптических свойств от вкраплений тонера при различных способах флотации, что позволяет оценить эффективность каждого. Предложенные зависимости могут использоваться на практике предприятий, собирающих и сортирующих макулатуру, а также при входном контроле качества сырья на бумажных и картонных фабриках для прогнозирования оптических свойств готовой продукции.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ЦБП – целлюлозно-бумажная промышленность
- А.с.в. – абсолютно сухое волокно
- ПАВ – поверхностно – активные вещества
- ХВВ – химически вредные вещества
- ММ – макулатурная масса
- ХЦ – хвойная целлюлоза
- ЛЦ – лиственная целлюлоза
- БХТММ – беленая химико-термомеханическая масса
- РСС – химически – осажденный карбонат кальция
- ТММ – термомеханическая масса
- ЦБК – целлюлозно-бумажный комбинат
- ЛРК -1 – лабораторно-размалывающий комплекс
- БДМ – бумагоделательная машина
- ГРС – гидроразбиватель сортирующий
- МД – мельница дисковая
- АКД – алкилкетеновые димеры

Библиографический список

1. Анализ рынка бумаги для печати в России // Центр экономики рынков. – URL: <https://research-center.ru/analiz-rynka-bumagi> (дата обращения: 25.01.2023).
2. Рынок макулатуры сегодня и завтра // Гофроэксперт. – URL: <https://gofromagazine.com/rynok-makulatury-tekushhaya-situacziya-i-perspektivy.html> (дата обращения: 25.01.2023).
3. Анализ рынка бумаги в России в 2017-2021 гг., прогноз на 2022-2026 гг. в условиях санкций // BusinesStat. – URL: https://businessstat.ru/images/demo/paper_russia_demo_businessstat.pdf (дата обращения: 25.01.2023).
4. Рынок бумаги и картона в России. Текущая ситуация и прогноз 2023-2027 // Alto consulting group // <https://alto-group.ru/otchet/rossija/2243-rynok-bumagi-i-kartona-v-rossii-tekuschaja-situacija-i-prognoz-2019-2023-gg.html> (дата обращения: 17.04.2023).
5. Рынок бумаги для печати // Центр экономики рынков. – URL: <https://research-center.ru/analiz-rynka-bumagi/> (дата обращения: 25.01.2023).
6. Кряжев, А. М. Наилучшие доступные технологии - основа развития целлюлозно-бумажной промышленности и лесопромышленного комплекса России в XXI веке / А. М. Кряжев. – СПб., – 2020. – 90 с.
7. Ванчаков, М.В. Технология и оборудование переработки макулатуры: учебное пособие/ Кулешов А.В., Александров А.В., Гаузе А.А. ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2019. Часть I. – 107 с. (6 с.).
8. Цена макулатуры // Пункты приёма вторсырья. – URL: <https://punkty-priemki.ru/price-makulatura> (дата обращения: 17.04.2023).
9. ГОСТ 10700-97. Макулатура бумажная и картонная. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2003. – 12 с.

10. DIN EN 643:2014-05 Paper and board – European list of standard grades of paper and board for recycling. – Berlin: European committee for standardization – 2014. – 18 p.

11. Дулькин, Д.А. Контроль качества макулатуры – традиции и направление развития / Д.А. Дулькин, Е.В.Дернова. //Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов – матер. VI Междунар. науч.-техн. конф. –Архангельск: САФУ, 2021. – С. 28-33.

12. Таразанов, А.А. Исследование влияния варки смеси березы и осины на морфологическую структуру и водоудержание волокна / А.А.Таразанов, Е.А. Бобкова, Ю.Т. Юрьева, О.В. Рыбников, Э.Л. Аким. //Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. Матер. VII междунар. науч.-техн. конф. – Архангельск. – САФУ. – 2023. – С. 186-191.

13. Аким, Э.Л. Инновационные технологии биорефайнинга лиственницы и осины как важные шаги на пути к углеродной нейтральности российского ЛПК / Э.Л. Аким, О.В. Рыбников, А.А. Пекарец, О.В. Федорова, Л.Г. Махотина, П.В. Луканин, С.З. Роговина, А.А. Берлин. //Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. Матер. VII междунар. науч.-техн. конф. -Архангельск. - САФУ. – 2023. – С. 294-301.

14. Лобанова, Е.Н. Анализ ситуации на рынке офисной бумаги в России вследствие вновь введенных санкций / Е.Н. Лобанова, О.В. Кононова, Н.И. Шутова, О.В. Ларина // Тенденции развития науки и образования. 2022. № 85-6. –С. 146–148.

15. Pat. 2 297 691 Electrophotography C.F. Carlson, J. Heights. Appl. 04.04.1939.

16. В России пандемия спровоцировала рост продаж принтеров. – URL: https://www.cnews.ru/news/top/2020-08-28_mirovoj_rynok_printerov (дата обращения 01.01.2022).

17. Как работают тонер-картриджи // Print Technology. – URL: <https://printtechnology.ru/poleznoe/kak-rabotayut-toner-kartridzhi/> (дата обращения: 12.02.2019).

18. Химический состав и физические свойства тонера // Оргп rint Россия. – URL: <https://www.orgprint.com/wiki/lazernaja-pechat/sostav-i-svojtva-tonera> (дата обращения 25.01.2023).

19. Getzlaff, M. Nanoparticles in toner material / M. Getzlaff, M. Leifels, P. Weber, Ü.Kökcam-Demir, Ch. Janiak // SN Applied Sciences. – 2019. – No. 5. – Vol. 1. – 14 p.

20. Getzlaff, M. Magnetic nanoparticles in toner material / M. Getzlaff, M.Leifels, P. Weber, A. Kakcam-Demir, Ch. Janiak // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2020. – No. 22. – 10 p.

21. Pat. 10372054 B2. United States, G03 G9 / 087 Toner / Ryuji Ohta ; Zeon corporation. – № 2018 / 0136574 A1; Prior Publ. Date 12.01.2018 ; Appl. 17.05.2018 ; No. 15 / 870 , 234.

22. Pat. 2638576 C2. RU, G03G 9/087. Toner, a method for producing toner and a developer / T. Moritani, Y. Moriya, R. Inoue, T. Yamaguchi / Rikoh company, Ltd. (JP). – № 2016101216 ; Prior Publ. Date. 05.06.2014 ; Appl. 14.12.2017, No. 35.

23. Классификация тонера//Оргп rint Россия.–URL: <https://www.orgprint.com/wiki/lazernaja-pechat/sostav-i-svojtva-tonera> (дата обращения 25.01.2023).

24. Dong, Y. Effect of papermaking conditions on the ink absorption and overprint accuracy of paper / Y. Dong, B. Wang, H. Ji, W. Zhu, Z. Long, C. Dong // BioResources. – 2020. – Vol. 15. – No. 1. – P. 1397 – 1406.

25. Cheng, Y. The absorption mechanism of water-based ink particles onto cellulosic fibers / Y. Cheng, H. Zhang, W. Zhang, C. Shi, R. Zhu, T. Jiao, H. Zhang // BioResources. – 2020. – Vol. 15. – No. 4. – P. 9375–9384.

26. Hubbe, M.A. What happens to cellulosic fibers during papermaking recycling a review/ M.A. Hubbe, R.A. Venditti, and O. Rojas // BioResources. - 2007. – № 2.– P. 739–788.

27. El-Rahman, A. Drying methods of the printing inks /A. El-Rahman, E. Saad, C. Aydemir, S. A. Özsoy, S. Yenidoğan // Journal of Graphic Engineering and Design. - 2021. – No. 2. – Vol. 12. – 9 p.

28. Tsatsis, D.E. Economides Assessment of the impact of toner composition, printing processes and pulping conditions on the deinking of office waste paper / D.E. Tsatsis , K.A. Valta, A.G. Vlyssides, D.G. // Journal of Enviromental Chemical Engineering. – 2019. – No. 7. – 10 p.

29. Huber, P. Prediction of visual impact of deinked pulp on paper cleanliness/ P. Huber, B. Carré, B. Fabry, S. Kumar // Nordic Pulp and Paper Research Journal. 2013, P. 430–438.

30. Vukoje, M. Deinkability of thermochromic offset inks M. Vukoje, S. Jamnicki, M. Rožić // Nordic Pulp and Paper Research Journal.– 2016 – P. 692–699.

31. Bollstrom, R., Toivakka M. Paper substrate for printed functionality. 15th Fundamental Research Sumposium. – Cambridge – 2013. – P. 945–969.

32. Leal-Ayala, D. Toner-print removal from paper by long and ultrashort pulsed lasers / D. Leal-Ayala, J.M. Allwood, M. Schmidt, I. Alexeev // Proceedings of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences. – 2012. – 23 p.

33. Dhiman, M. Adsorptions deinking: Overview and ageing effect/ M. Dhiman, T. Handke, T. Schrinner, H. Grossmann. – IPPTA – Vol. 2–No. 28. – P. 97 – 107.

34. Pat. 102012204203 A1. Germany, D21C5/02 Method for recycling waste paper / T. Handke, H. Grossmann. Technische Universitaet Dresden. – No.10 2011 005 668.8 Prior Publ. Date 16.03.2011 ; Appl. 16.03.12, No. 10 2012 204 203.2.

35. Хакимова, Ф.Х. Исследования по роспуску и флотации макулатурной массы из газетной макулатуры Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, Е.Ю. Ушаков // Химия растительного сырья. –2012. – № 1. – С.181-186.

36. Pat. 2788544 B1. Germany, France, D21B1/06 Method for treating waste paper / T. Kühne, P. Althöfer. Aerocycle GmbH – No. PL12799165T. Date 2012–12–07; Appl. 2012–12–07.

37. Trumic, M.S. Results of fibre and toner flotation depending on oleic acid dosage / M.S. Trumic, M. Z Trumic., B. L. Vujic // Waste Management & Research. – 2016. – No. 9. – Vol. 34. – P. 969-974.

38. Trumic, M.S. Toner recovery from suspensions with fiber and comparative analysis of two kinetic models / M.S. Trumic, M.M. Antonijevic // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2016. – No. 1. – Vol. 52. – P. 5–17.

39. Bliss, T. Suspended Solids Washing Overview / T. Bliss, M. Ostoj-Starzewski // IPST Technical Paper Series. – 1997. – No. 679. — 18 p.

40. Emerson, Z.I. Particle and bubble interaction in flotation systems. Dissertation for Dr. of Philosophy. – Alabama. – Auburn University. – 2007. – 133p.

41. Deng, Y. Fundamentals of surface chemistry in flotation deinking / Y. Deng. – Members companies of the institute of paper science and technology. – 1998. – 50 p.

42. Petzold, G. Investigation of an improved deinking process of waste paper – The influence of surface tension and charge in suspension on ink removal / G. Petzold, S. Schwarz // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2015. – 7 p.

43. Шабалин, М.Е. Флотация макулатурной массы / М.Е. Шабалин, Э.Л. Аким // Целлюлоза, бумага, картон. 2006. – №8. – С. 58–64.

44. Смолин, А.С. Перспектива применения флотации для обогащения полиграфической макулатуры / А.С. Смолин, Р.О. Шабиев, Р.В. Семёнов, В.А. Дойнеко, А.В. Канарский // Вестник технологического университета. Казань. – 2017. – Т 20. – № 16. – С. 47–50.

45. Смолин, А.С. Формование основных характеристик картона – лайнера // Производство бумаги и картона для гофротары и упаковки: матер. и доклад. 18-й Междунар. науч.-техн. конф. Каравеево, 25-26 мая 2017 г. – М.: ООО «Вива Стар», 2017. – С. 8–13.

46. Смолин, А.С. Технология гофрокартона: учебное пособие / А.С. Смолин, В.К. Дубовый, В.И. Комаров, Я.В. Казаков, В.И. Белоглазов. – 2-е изд. испр. и доп. – СПб.: Издательско-полиграфическая ассоциация высших учебных заведений, 2019. – 412 с.

47. Hanzer, S.J. Optical properties of deinking pulp containing thermochromic offset inks / S.J. Hanzer, M. Vukoje, M.Z. Tovernic // *Acta Graphica*.—2018.—No.3.—Vol.29.—P. 21 – 29.

48. Hanzer, S.J. Producing Direct Food Packaging Using Deinked Office Paper Grades—Deinkability and Food Contact Suitability Evaluation / S.J. Hanzer, B. Lozo, L. Barusic // *Sustainability*. – 2021. – No 13. – Vol. 22. – 19 p.

49. Tsatsis, D.E. Assessment of the impact of toner composition, printing processes and pulping conditions on the deinking of office waste paper / D.E. Tsatsis, K.A. Valta, A.G. Vlyssides, D.G. Economides // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – No. 7. – Vol. 4. –10 p.

50. INGEDE Method 4: Analysis of Macrostickies in Pulps. International association of the deinking industry. – 2013. – 14 p.

51. INGEDE Method 11: Assessment of Print Product Recyclability. Deinkability Test. – International association of the deinking industry. –2018. – 8 p.

52. INGEDE Method 12: Assessment of the recyclability of printed-paper products – testing of the fragmentation behavior of adhesive applications. International association of the deinking industry. – 2013. – 11 p.

53. INGEDE Method 1: Test sheet preparation of pulps and filtrates from deinking processes. International association of the deinking industry. – 2014. – 6 p.

54. Агеев, М.А. Механизм отделения типографской краски от волокна. М.А. Агеев // *Химия растительного сырья*. – 2007. – № 1.– С. 91–93.

55. Агеев, М.А. Влияние химикатов на эффективность флотационного облагораживания макулатуры М.А. Агеев, Н.Л. Медяник, А.Я. Агеев. // *Лесной журнал*. 2006.– № 1.– С. 84–90.

56. Huber, P. Parameters of Deinking Efficiency in an Industrial Flotation Bank P. Huber, X. Rousset, E. Zeno, T.Vazhure // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011, 50, P. 4021–4028.

57. Новожилов, Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: монография / Е.В. Новожилов. – ИПЦ САФУ. – Архангельск, 2013. – 364 с.

58. Кондаков, А.В. Ферментные технологии для подготовки макулатуры к изготовлению бумаги и картона. Специальность 05.21.03. «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины»: автореф. дис. канд.техн.наук. / А.В. Кондаков: ГОУ ВПО «САФУ». – Архангельск, 2009. – 16 с.

59. Новожилов, Е.В. Определение содержания крахмала в волокнах макулатурной массы и оборотной воде / Е.В. Новожилов, Е.В. Смирнов, И.В. Тышкунцова // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. II Междунар. науч.-техн. конф. г. Архангельск, 10-12 сентября 2013 г. С.139-145.

60. Терентьева, Э.П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие / Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко, Е.А. Павлова. – СПб., 2014. – Часть 1. – 54 с.

61. Ванчаков, М.В. Интенсификация роспуска макулатуры в воде / М.В. Ванчаков, А.С. Смолин, А.В. Канарский // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №16. – С. 27–30.

62. Ванчаков, М.В. Очистка макулатурной массы от липких включений / М.В. Ванчаков, А.С. молин, А.В. Канарский // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20. – №16. – С. 38–41.

63. Смолин, А.С. Характеристика макулатурных волокон после ферментативного удаления крахмала / А.С. Смолин, А.В. Кулешов // Лесной журнал. – 2009. – №5. С. 115–120.

64. Шевелькова, А.Н. Гидролиз нерастворимой амилозы: адсорбция амилолитических ферментов / А.Н. Шевелькова, А.П. Синицин // Биохимия. 1993. – № 10. – С. 1555-1561.

65. Lipin, V. Effect of the enzyme lipase on delignification of kraft pulp / V. Lipin, I.A. Fedoskin, O. Dergacheva, E.Y. Demiantseva // Fibre Chemistry. – 2022. – No. 2. – Vol. 54. – P. 170-152.

66. Fedoskin, I.A Optimization by a Response Surface Method of Delignification of Kraft Pulp Using Lipase Enzyme / I.A. Fedoskin, D.D. Ernandes

Garcia, V. Lipin, M.N. Tarachenkova // *Fibre Chemistry*. – 2022. – No. 7. – Vol. 54. – P. 209–213.

67. Осовская, И.И. Гидрофильность природных полимерных материалов. Кислотный и ферментативный гидролиз при отбелке целлюлозы: учеб. пособие /И.И. Осовская, И.А. Федоскин — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. — 58 с.

68. Sharma, A. A Xylanase and laccase based enzymatic kraft pulp bleaching reduces adsorbable organic halogen (AOX) in bleach effluents: A pilot scale study / A. Sharma, V.V. Thakur, A. Shrivastava, R.K. Jain, R.M. Mathur, R. Gupta, R.C. Kuhad // *Bioresource Technology*.– 2014. – No. 169. – P. 96–102.

69. Thakur, V.V. Studies on xylanase and laccase enzymatic prebleaching to reduce chlorine-based chemicals during cen ecf bleaching / V. Thakur, R.K. Jain, R.M. Mathur // *Bioresources*. – 2012. – Vol. 7. – No. 2. – P. 2220-2235.

70. Escudero, G.R. Deinking of Mixed Office Waste (MOW) Paper Using Enzymes / G.R. Escudero, G.P. Jeovani, Ch. R. Páez // *IntechOpen*. – 2021. – 10 p.

71. Pathak, P. Optimization of chemical and enzymatic deinking of photocopier waste paper / P. Pathak, N.K. Bhardwaj, A.K. Singh // *BioResources*. – 2011. – Vol. 6. – No. 1. – P. 447–463.

72. Tsatsis, D.E. Enzymatic deinking for recycling of office waste paper / D.E. Tsatsis, D.K. Papachristos, K.A. Valta, A.G. Vlyssides, D.G. Economides // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2017. – No. 5. – Vol. 2. – P. 1744–1753.

73. Liu, M. The Enzymatic deinking of waste papers by engineered bifunctional chimeric neutral lipase-endoglucanase / M. Liu, S. Yang, L. Long, S. Wu, S. Ding // *Bioresources*. – Vol. 12. – No. 3. – 2017. – P. 6812–6831.

74. Zhang, M. Preparation of xylanase loaded biomass-based deinking agent and their application in secondary fiber recycling / M. Zhang, Z. Li, R. Yang // *Bioresources*. – Vol. 12. – No. 2. – 2017. – P. 2818–2829.

75. Ванчаков, М.В. Теория и конструкция оборудования для подготовки макулатурной массы / М. В. Ванчаков, А. В. Кишко – СПб.: СПбГТУРП. – 2003. – 105 с.

76. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 1. Технология производства и обработки бумаги и картона. СПб.: Политехника, 2005. – 423 с.

77. Сыктывкар Тиссю Групп. Площадка «Ростов». – URL: <http://www.sgbi.ru/proizvodstvo/ploshchadka-rostov> (дата обращения: 18.04.2023).

78. Blechschmidt, J. Taschenbuch der Papiertechnik / J. Blechschmidt. – Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag. – Germany. – 2010. – 622 p.

79. Хэнлон, Дж. Ф. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение / Дж.Ф. Хэнлон, Р.Дж. Келси, Х.Е. Форсинно; пер. с англ., под общ. науч. ред. В.Л. Жабнера. – СПб.: Профессия, 2006. – 632 с.

80. Кирван, Марк Дж. Упаковка на основе бумаги и картона / Марк Дж. Кирван; пер. с англ. В. Ашкинази; науч. ред. Э.Л. Аким, Л.Г. Махотина. – СПб.: Профессия, 2008. – 488 с.

81. ИТС 1-2022 Целлюлозно-бумажное производство. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. – М.: Изд-во стандартов. – 2022. – С. 410–411.

82. Дулькин, Д.А. Развитие научных основ и совершенствование процессов технологии бумаги и картона из макулатуры: автореф. дис. д-ра техн. наук / Д.А. Дулькин. – Архангельск: АГТУ. – 2008. – С. 44.

83. Мидуков, Н. П., Производство многослойного картона тест-лайнера с белым слоем/ Н.П. Мидуков, В.С. Куров, А.С. Смолин — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД. – 2017. – 206 с.

84. Новожилов, Е.В. Изучение ферментативной деструкции крахмала в волокнах макулатурной массы / Е.В. Новожилов, Е.В. Смирнов, Д.Г. Чухчин, А.В. Кондаков // Химия растительного сырья. – 2013. – № 1. – С. 39-46.

85. Пат. 2 358 054 RU, МПК D21C 5/02. Способ очистки от краски перерабатываемой целлюлозной бумаги с использованием центрифуг / М.Л. Дервуд; заявитель и патентообладатель Интернэшнл Пэйпа компании (US). Оpubл. 10.06.2009, Бюл. № 16. – 11 с.

86. Пат. 2513386 RU, МПК D21C 5/02. Способ удаления печатной краски с макулатуры / Ж.Ф. Д'алле Ж.-Ф., Р. Скотт, Т. Сарья; заявитель и патентообладатель Кемира Ой. Оpubл. 20.04.2014, Бюл. №11. – 20 с.

87. Пат. 2435892 RU, МПК D21C 5/02, Способ облагораживания печатной макулатуры / Ф.Х. Хакимова, Т.Н. Ковтун, Б.В. Акулов, О.А. Носкова; заявитель ПГТУ. Оpubл.10.12.2011, Бюл. № 34. – 5 с.

88. Осипов, П.В. Повышение эффективности двухступенчатого облагораживания макулатурной массы применением дитионита натрия/ П.В. Осипов, В.С. Куров, А.А. Чернятьев, В.А. Костин, Д.С. Гилев // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2015. – № 9. – С. 54 – 57.

89. Осипов, П.В. облагораживание макулатурной массы с применением ступени отбели дитионитом натрия / П.В. Осипов, Д. Шенхабер/ Целлюлоза.Бумага.Картон. -2014. - № 5. – С.72 - 77.

90. Kurov, V.S. Visual and elemental analysis of non-fibre inclusions in tissue-paper from recovered paper in the conditions of the enterprise of Syktyvkar tissue group OJSC / V.S. Kurov, V.A. Kostin, N.P. Midukov, E.A. Ushanova, Petrov, S.N. // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. – 2022. – No. 1. С. 343–353.

91. Пат. № 2633535 РФ. Способ введения наполнителя при аэродинамическом формировании бумаги / Л.В. Литвинова, Г.К. Малиновская; опубл. 13.10.2017.

92. Пат. №2100508 РФ Способ аэродинамического изготовления картона, писчей или печатной бумаги/ О.А. Терентьев, В.М. Дробосюк; заявл. 08.12.1994; опубл.27.12.1997. Бюл. № 36.

93. Пат. №2159304 РФ Аэродинамический способ изготовления санитарно-гигиенической бумаги/ В.М. Дробосюк; заявл.15.12.1998; опубл. 20.11.2000, Бюл. №32.

94. Bajpai, P. Recycling and Deinking of Recovered Paper. Process Steps in Recycled Fibre Processing / P. Bajpai // Elsevier Science. – 2014. – London. - 647 p.

95. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги и картона, фибры и древесных плит. – СПб.: Изд-во Политехника. – 2005. – 452с.

96. Гаузе, А.А. Оборудование для подготовки бумажной массы: Учебник для вузов. / А.А. Гаузе, В.Н. Гончаров, И.Д. Кугушев – М.: Экология, 1992. – С. 250–275.

97. Машины для производства бумаги и картона / под ред. В.С. Курова, Н.Н. Кокушина. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. – 646 с.

98. Комаров, В.И. Деформация и разрушение волокнистых целлюлозно-бумажных материалов / В.И. Комаров. – Архангельск: АГТУ. - 2002. – 440 с.

99. Кларк, Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытаний) / пер. с англ. А.В. Оболенской, Г.А. Пазухиной. – М.: Лесная промышленность. – 1983. – 456 с.

100. Аким, Э.Л. Основы химии и технологии обработки и переработки бумаги, и картона / Э.Л. Аким. – М.: Лесная промышленность. – 1979. – 229 с.

101. Иванов, С.Н. Технология бумаги / С.Н. Иванов – М.: Гослесбумиздат. – 2006. - 696 с.

102. Фляте, Д.М. Технология бумаги: учебник для вузов / Д.М. Фляте — М.: Лесная промышленность. – 1988. – 440 с.

103. ГОСТ Р 57641-2017 Бумага ксерографическая для офисной техники. Стандартиформ. – 2017.

104. ISO 5269-2. Pulps - Preparation of laboratory sheets for physical testing - Part 2: Rapid-Köthen method // International Organization of Standardization. – Geneva. Switzerland. – 2004.

105. ISO 1924-2. Paper and board - Determination of tensile properties. Part 2. Constant rate of elongation method// International Organization of

Standardization. – Geneva, Switzerland. – 2008. – 12 p.

106. ISO 534. Paper and board — Determination of thickness, density and specific volume. – Geneva, Switzerland. – 2011. – 13 p.

107. ГОСТ 30113 – 94 Бумага и картон. Метод определения белизны / ИПК Издательство стандартов. – 1996. – 11 с.

108. ISO 2758. Board — Determination of bursting strength. - Geneva, Switzerland. – 2014. – 13 p.

109. ГОСТ Р 54330-2011. Препараты ферментные. Методы определения амилолитической активности / ИПК Издательство стандартов. – 2011. – 27 с.

110. Препараты ферментные Методы определения ферментативной активности целлюлазы. Изд-во «Стандартинформ». – М. – 13 с.

111. Жарков, Н.В. AutoCAD 2016: полное руководство/ Н.В. Жарков, М.В. Финков, Р.Г. Прокди. - М.: Наука и техника. – 2016. – 600 с.

112. Rasmussen, M. Ascent – Center for technical Knowledge AutoCAD / M. Rasmussen. – 2016. – Изд-во: Ascent. – 412 p.

113. Ивнинг, М. Adobe Photoshop для фотографов. Руководство по профессиональной обработке изображений в программе Photoshop для macOS и Windows / пер. с англ. М. А. Райтмана. – М.: ДМК Пресс, 2021. – 880 с.

114. IpSquare v5.0 for Windows / Вычисление площади фигур произвольной формы. – URL: <http://iprosoft.at.ua/load/1-1-0-4> (дата обращения: 22.06.2021).

115. Зильберглейт, М.А. Применение пакета IMAGEJ для обработки изображений, полученных электронной сканирующей микроскопией (на примере анализа бумаги) / М.А. Зильберглейт, В.И. Темрук // Полимерные материалы и технологии. – Т.3. - №1. – 2017. – С. 71-74.

116. Midukov, N.P. Comparative evaluation of the fibrous composite material microstructure using digital technologies / N.P. Midukov, V.S. Kurov, M.A. Litvinov, M.A. Zil'bergleit // Fibre Chemistry. – 2022. – Vol. 54. – No. 2, P. 88–92.

117. Дробосюк, В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом / В.М. Дробосюк. – СПб: СПбГТУРП., 2011. – 56 с.
118. Анализатор волокна Morfi Compact. – URL: www.pta-spb/лабораторное-оборудование-для-цбп/анализатор-волокна-morfi-compact (дата обращения: 22.04.2023).
119. Мидукова, М.А. Сравнение морфологических свойств волокон макулатуры из газетных и офисных видов бумаг / М.А. Мидукова, Е.Г. Смирнова // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2023.– № 243 – С. 267–275.
120. DIN 54606-1 Testing of paper – Identification of the flotation deinkability of printed recovered paper – Part 1: Flotation deinking method. – Berlin, Germany. – 1995. – 7 p.
121. Couleur et Blancheur – Frank ptikonica minolta Mesure de couleur et blancheur Konica Minolta – Frank PTI. – URL:<http://www.frank-pti.fr/produit/couleur-et-blancheur-frank-ptikonica-minolta/> (дата обращения: 22.06.2021).
122. Пат. 2744563 С1. Российская Федерация, МПК D21С 5/02. Способ удаления печатной краски от макулатуры / М.А. Мидукова, А.С. Смолин; заявитель и патентообладатель ВГОУ ВПО «СПбГУПТД» . – № 2020122059; заявл. 29.06.2020; опубл. 11.03.2021, Бюл. № 8.
123. Мидукова, М.А. Совершенствование технологии флотации макулатуры из офисной бумаги / М.А. Мидукова, Е.Г. Смирнова, А.С. Смолин // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2022. – № 238. – С. 267–275
124. Дулькин, Д.А. Контроль качества традиции и направления / Д.А. Дулькин, Е.В. Дернова //Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: VI междунар. науч.-техн. конф. – Архангельск, 2021. – 16 с

125. Мидукова, М.А. Влияние различных способов очистки макулатуры от тонера на оптические свойства бумаги / М.А. Мидукова и др. // Известия вузов. Серия 4. Промышленные технологии. – 2022. - № 4 – С 85-90.
126. ГОСТ 20264.4-89 Препараты ферментные. Методы определения амилолитической активности. – М.: Изд-во стандартов. – 1989. – 27 с.
127. ГОСТ 31662-2012 Методы определения ферментативной активности целлюлазы. – М.: Изд-во стандартов. – 2012. – 10 с.
128. Мидукова, М.А. Снижение загрязнения окружающей среды при производстве белых сортов бумаги путём перехода на вторичное сырьё / М.А. Мидукова и др. // XXV междунар. Биос-форум и молодежная Биос-олимпиада. – СПб: – 2020. –С. 244–246.
129. Midukova, M.A Wastepaper deinking methods / М.А. Midukova // Dialogue of generations. – 2020. – SPb. – P. 76-78.
130. Мидукова, М.А. Технология флотации макулатуры из офисных видов бумаги / М.А. Мидукова, Е.Г. Смирнова // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения: Материалы II междунар. научн.-техн. конф. молодых учёных и специалистов ЦБП. – СПб. – 2020. – С. 55-57.
131. Мидукова, М.А. Способы деинкинга макулатуры в России и Европе/ М.А. Мидукова, А.С. Смолин // Гофроиндустрия на современном этапе развития.: XVII междунар. научн.-практ. конф. – СПб. – 2019. – С. 45–47.

СОГЛАСОВАНО
Зам. директора ВШТЭ СПГУПТД
проф. Куров В.С.

УТВЕРЖДАЮ
директор
ОАО «Караваяево»

Зайцев В.Б.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Настоящим актом удостоверяется, заинтересованность предприятия в научно-технической работе в рамках темы «Совершенствование процесса флотации макулатуры офисных видов бумаг», цель - апробация использования технологии очистки офисной макулатуры от тонера при производстве картона с белым покровным слоем.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Экспериментальная оценка воздействия предлагаемого способа очистки тонера на оптические и механические свойства бумаги.
2. Оценка эффективности ферментативной обработки офисной макулатуры на оптические свойства картона.
3. Оценка экономического эффекта от внедрения технологии очистки макулатуры от тонера.

Форма внедрения: технология очистки офисной макулатуры от тонера.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии оценивается в зависимости от разницы цен на макулатуру белых сортов бумаги с печатью и без содержания тонера, чернила.

Сравниваемые показатели	Технологии производства картона с белым покровным слоем	
	Существующая	Предлагаема
Затраты на закупку макулатуры, руб/т	25 000	18 000
Затраты на закупку ферментов, руб/т	-	1800 руб/т
Производительность БДМ, т/сут	60 т/сут	60 т/сут
Доля покровного слоя, от массы двухслойного картона, %	50	50
Экономический эффект от внедрения технологии очистки макулатуры от тонера, руб/т		7000*0,5=3500
Годовой эффект от очистки макулатуры от тонера при 300 тонн вырабатываемого картона, тыс.руб/год	-	960

Исполнитель ВШТЭ СПГУПТД

Предприятие

Аспирант каф. технологии бумаги и картона

Главный технолог

Мидукова М.А.

Дубровина Т.В.