

ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA
POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

www.khimvol.su



2024

УДК 676.1.054.1

РЕЦИКЛИНГ БУМАГИ «SVETOCOPY ЭКО»

Е.Г. Смирнова*, М.А. Мидукова*, В.Н. Селезнев*, О.В. Рыбников**, Э.Л. Аким*

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна;
**Светогорский ЦБК

Приводятся результаты исследования оптических и механических свойств вторичных волокон нового вида офисной бумаги российского производства «Svetocopy Эко», полученных после очистки различными способами. Из оптических свойств были представлены показатели белизны, яркости, флуоресценции, непрозрачности, а также данные оценки вкраплений тонера на образцах. Область вкраплений тонера была распределена равномерно при предварительном двухстадийном сухом диспергировании волокнистого материала, что приводило к снижению белизны и полному удалению тонера, видимого для глаз. Экспериментально было установлено, что фермент α -амилаза повышает оптические свойства образцов, а их механические свойства снижаются незначительно. При флотации бумаги «Svetocopy Эко» впервые были использованы ферменты отечественного производства, что повышает практическую значимость результатов. Исследовано влияние процесса сухого двухстадийного диспергирования, которое практически полностью удаляет вкрапления тонера, но при этом снижает белизну и механические свойства волокнистого материала. В экспериментальных исследованиях при удалении тонера использовался комплекс химических реагентов.

В 2022 г. в России появился новый вид офисной бумаги «Svetocopy Эко», который занял свою нишу в сегменте бумажного производства. Продукция применяется в основном для документов краткосрочного хранения, а значит, может быть возвращена на повторное производство. [1]. Несмотря на сравнительно небольшие объемы выпуска по сравнению с упаковочной бумагой появилась макулатура с содержанием тонера, которая должна быть возвращена в производство [2].

Объектом исследования являются вторичные волокна офисной бумаги «Svetocopy Эко», содержащие нанесенный лазерным принтером тонер.

В работе использовали фермент российского производства компании ООО Торговый дом «Биопрепарат» (Московская область) α -амилаза с рекомендуемой рабочей температурой 30–70 °С. Флотацию проводили при температуре 60 °С. Дозировка ферментов по опыту использования предприятий составляла 5–8 кг/т сухого волокна.

Известно, что проблемой вторичного использования целлюлозных волокон, содержащих тонер, является сложность очистки. В отличие от печатной краски, которая наносится при обычных температурах и про-

никает в пористую структуру волокнистого материала, тонер соединяется с целлюлозными волокнами при высокой температуре (180–220 °С) [3–8].

Расплав тонера, соприкасаясь с целлюлозным волокном, переводит поверхность контакта целлюлозы из стеклообразного состояния в высокоэластичное. Поэтому тонер «вплавляется» в целлюлозные волокна, образуя с ним более прочную связь, чем капиллярно-пористое соединение печатной краски. Существующие способы флотации, которые эффективно работали для удаления чернил на водной основе, не могут полностью убрать частицы тонера. Для полного удаления вкраплений тонера требуется больше химических реагентов, высокая температура процесса флотации и продолжительное время воздействия, что существенно повышает затраты на процесс очистки [9].

Ввиду сложности состава тонера (парафиновое ядро, полимерная оболочка) его удаление вызывает ряд затруднений, а на конечном продукте присутствует большое количество вкраплений по всей площади изделия. Альтернативным способом, который подходит для удаления вкраплений тонера, является сухая очистка. В результате сухого роспуска тонер равномерно распределяется по всей площади волокна [10–12]. Поэтому

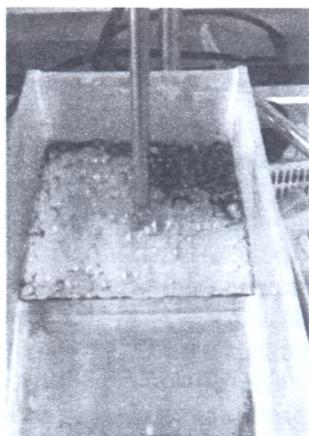


Рис. 3. Флотация запечатанной бумаги «Svetocopy Эко» в лабораторных условиях.

бассейн. На эту стадию подают воду с расчетом, что содержание волокон составляет 2-6% от массы волокнистой суспензии. В процессе роспуска в первую минуту в массный бассейн подают химикаты: гидроксид натрия, силикат натрия, олеиновую кислоту, пероксид водорода. Роспуск проводят при pH раствора 8-10 в течение 2-5 мин. Затем макулатурную массу подают на флотацию, где она разбавляется до концентрации 0.5-1.2%. Очистка волокна от тонера осуществляется во флотаторе с подачей сжатого воздуха и отводом пены, содержащей тонер (рис. 3). Продолжительность флотации составляет 8-10 мин. Очищенная от печатной краски макулатурная масса направляется на дальнейший этап производства образцов бумаги. Принципиальная схема проведения экспериментальных исследований представлена на рис. 4.

После флотации из волокнистой суспензии изготавливали образцы бумаги массой $1\text{ м}^2 80 \pm 5$ г на аппарате Рапид-Кеттен по стандарту ISO5269-2 [30]. Образцы для исследования были получены в соответствии с международным стандартом с помощью приборов, находящихся в центре коллективного пользования «Биорефайнинг древесины и нанотехнологии» на базе Высшей школы технологии и энергетики при Санкт-Петербургском государственном технологическом университете промышленных технологий и дизайна.

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 яр-

кость (ISO) в соответствии с методом, описанным в ГОСТ 30113-94 [31].

Механические характеристики образцов бумаги проверялись стандартными методами: разрушающее усилие по ISO 1924/2, сопротивления продавливанию – по ISO 2758 [32, 33].

Результаты оценки уровня очистки (после флотации) образцов бумаги с запечатанностью 8.2% (табл. 1) свидетельствуют о том, что вкрапления тонера практически полностью удаляются, если перед флотацией использовать предварительное сухое двухстадийное диспергирование. Частицы тонера измельчаются и равномерно распределяются в исследуемой области. 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, %), яркость (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 (рис. 5). Использование ферментов приводит к удалению тонера, а также час-



Рис. 4. Принципиальная схема очистки офисной макулатуры (в том числе с двухстадийным сухим диспергированием) и подачи ферментов отечественного производства.

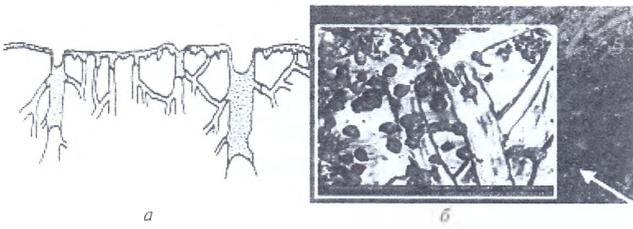


Рис. 1. Механизм соединения краски и тонера с волокнами целлюлозы:

a – чернила на жидкостной основе с капиллярно-пористой структурой бумаги; *б* – частицы тонера на поверхности бумаги.

очистка макулатуры офисной бумаги осуществляется с помощью набора химических реагентов, последующего флотирования частиц тонера и удаления их в виде пены с поверхности волокнистой суспензии [13–21].

В отличие от струйных принтеров, где чернила на жидкостной основе впитываются в волокна целлюлозы (рис. 1, *a*), тонер наносится в сухом состоянии на поверхность волокон (рис. 1, *б*).

Популярным направлением в области очистки целлюлозных волокон от тонера, которое сегодня используется на промышленных предприятиях стран Европы и Америки, стало использование ферментов.

Согласно проведенным ранее исследованиям в работах [22–27] некоторые ферменты позволяют повысить оптические свойства волокнистого материала за счет удаления тонера вместе с фибриллами либо путем делигнификации целлюлозных волокон. Такие механизмы воздействия ферментов на целлюлозные волокна, к сожалению, снижают их механические свойства, так как прочные водородные связи между целлюлозными волокнами в большинстве случаев возникают

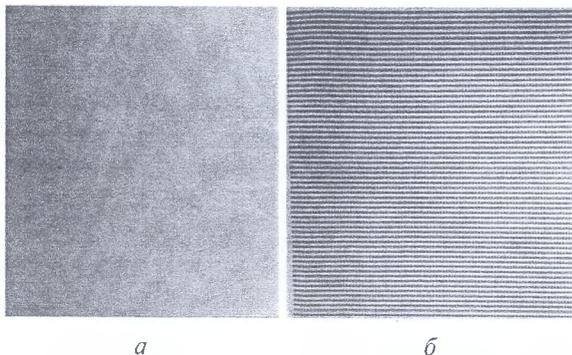


Рис. 2. Офисная макулатура из бумаги «SvetoCopy Эко» с уровнем запечатанности: 0 (*a*) и 8.2% (*б*).

между фибриллами, количество которых заметно снижается при ферментативной обработке [26].

При использовании ферментов необходимо оценивать также длительность обработки ими, для чего необходимы экспериментальные исследования, особенно для ферментов, недавно представленных на рынке отечественными производителями.

Эффективность флотации вторичных волокон, содержащих тонер, нельзя оценивать только по изменению оптических свойств, как это было раньше при очистке целлюлозных волокон от печатной краски. При наличии тонера необходимо контролировать также уровень запечатанности образцов до и после флотации. Необходим метод, который позволял бы оценивать и прогнозировать уровень запечатанности и изменение оптических свойств волокон.

Таким образом, целью данной работы является исследование процессов отделения тонера от вторичных волокон офисной бумаги «SvetoCopy Эко». Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- установить влияние способов очистки вторичных волокон офисной бумаги «SvetoCopy Эко» от тонера на оптические и механические свойства продукции;

- оценить влияние фермента отечественного производства на оптические и механические свойства волокнистого материала после очистки волокон от тонера различными способами.

Очистка офисной бумаги «SvetoCopy Эко» от тонера проводилась в разных вариантах: при мокром роспуске с флотацией при использовании фермента α -амилазы [28]; сухой роспуск с флотацией; сухой роспуск с флотацией при использовании фермента α -амилазы. В качестве сырья для экспериментов использовалась запечатанная макулатура шрифтом «Times New Roman» одинарным интервалом с минимальными полями, запечатанностью 8.2%. (рис. 2).

Сухое двухстадийное диспергирование волокна осуществлялось в роторно-вихревой мельнице. В воздушном потоке роторно-вихревой мельницы фрагменты макулатуры разделяются на волокна, что приводит к удалению 3–5% тонера. В воздушном фильтре производят окончательную очистку воздуха, а разделенные волокна макулатуры из циклона подают на стадию роспуска в массный

Таблица 1. Результаты исследования оптических свойств образцов, полученных из бумаги «SvetoCopy Эко» при различных способах очистки от тонера

Показатели	Мокрый роспуск с флотацией в присутствии α -амилазы	Сухой роспуск с флотацией	Сухой роспуск с флотацией в присутствии α -амилазы	Бумага «SvetoCopy Эко»
Белизна (CIE), %	14.1	12.79	13.7	13.4
Яркость (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

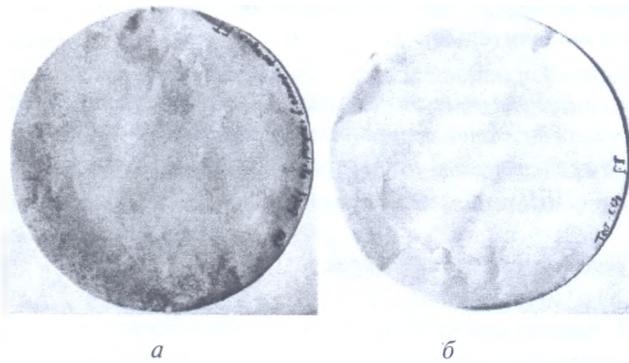


Рис. 5. Влияние ферментативной обработки на оптические свойства образцов, полученных из бумаги «SvetoCopy Эко» (начальный уровень запечатанности 8.2%) с двухстадийным диспергированием перед флотацией:

a – без применения фермента; *б* – с использованием при флотации фермента α -амилазы.

тично лигнина, что позволяет повысить белизну (рис. 5, *б*) в сравнении с производимой на предприятии офисной бумагой «SvetoCopy Эко» (табл. 1).

Минимальные значения белизны и яркости характерны для предварительного сухого диспергирования без ферментативной обработки. В этом варианте решается проблема наличия вкраплений, которые полностью исчезают вследствие равномерного распределения тонера по объему материала, однако при этом снижаются белизна и яркость. 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 белизны и яркости максимальны при использовании технологий классической флотации, включающей мокрый роспуск.

Исследуемые варианты очистки офисной макулатуры от тонера по-разному влияют на физико-механические характеристики образ-

цов бумаги. Однако существует определенная закономерность в опытных данных, которую можно объяснить, учитывая следующие факторы, во многом определяющие физико-механические свойства образцов:

– некоторые ферменты могут значительно снизить физико-механические показатели бумаги и картона, так как разрушают структуру волокнистого материала, а какие-то практически не оказывают влияния;

– двухстадийное диспергирование офисной макулатуры негативно влияет на физико-механические свойства образцов;

– при правильной дозировке химикатов флотация в большинстве случаев положительно влияет на физико-механические свойства образцов, так как позволяет повысить степень очистки макулатуры; большое вли-

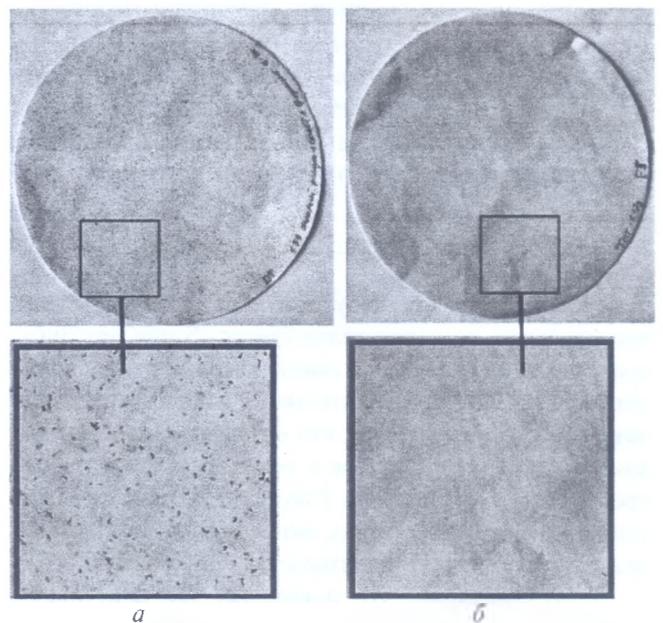


Рис. 6. Образцы бумаги, полученные из макулатурной массы методом мокрого роспуска с флотацией (*a*) и с помощью двухстадийного сухого диспергирования с флотацией (*б*).

Таблица 2. Результаты исследования физико-механических свойств образцов, полученных на основе бумаги «SvetoCory Эко» при различных способах очистки от тонера

Показатели	Мокрый роспуск с флотацией в присутствии α -амилазы	Сухой роспуск с флотацией	Сухой роспуск с флотацией в присутствии α -амилазы
Масса 1 м ² , г	82.8	81	79.3
Толщина, мкм	160.3	162	162
Разрывная длина, км	4.23	2.8	2.7
Разрушающее усилие, Н	51.6	33.5	31.9
Сопrotивление продавливанию, кПа	182.4	123	120

яние на физико-механические свойства оказывает предварительное сухое двухстадийное диспергирование офисной макулатуры.

В табл. 2 представлены результаты оценки образцов по сопротивлению продавливанию и разрыву. Как можно видеть, максимальное значение сопротивления продавливанию соответствуют варианту, где применяется мокрый роспуск с флотацией в присутствии α -амилазы, при котором минимизированы факторы, снижающие физико-механические показатели. Минимальному значению сопротивления продавливанию соответствуют варианты с сухим двухстадийным измельчением.

Значения сопротивления образцов продавливанию 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 производителям бумаги «SvetoCory Эко», использующих в качестве сырья макулатуру, рассмотреть применение предварительного измельчения макулатуры в сухом состоянии, что позволит полностью исключить вкрапления тонера и тем самым повысить качество готовой продукции. Снижение белизны и яркости, можно компенсировать путем использования фермента отечественного производства — α -амилазы.

— Установлено, что α -амилаза при длительном контакте с волокнами существенно снижает их механические характеристики. Однако флотация целлюлозных волокон при очистке от тонера происходит при непродолжительном контакте ферментов, поэтому при непрерывной работе линии очистки вторичных воло-

кон механические характеристики продукции снизятся незначительно.

Работа выполнена в рамках стратегического проекта «Развитие производства биоразлагаемой упаковки на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП)» по программе «Приоритет 2030».

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. Химический состав и физические свойства тонера // Оргпринт Россия. URL: <https://www.orgprint.com/wiki/lazernaja-pechat/sostav-i-svojstva-tonera> (дата обращения 25.01.2023).
4. Getzlaff M., Leifels M., e. a. // SN Appl. Sci. 2019. V. 1. No. 5. — P. 14. DOI:10.1007/s42452-019-0501-9.
5. Getzlaff M., Leifels M., e. a. // Nano-Structures & Nano-Objects. 2020. No. 22. — P. 10. DOI:10.1016/j.nanoso.2020.100462.
6. Pat. US 10372054 B2. GO3 G9/087. Toner/Ryuji Ohta; Zeon corporation. No. 2018 / 0136574 A1; Prior Publ. Date 12.01.2018; Appl. 17.05.2018; No. 15 / 870, 234.
7. Moritani T., Moriya Y., e. a. Pat. RU 2638576. Toner, a method for producing toner and a developer. Rikoh company, Ltd. (JP). № 2016101216; Prior Publ. Date. 05.06.2014; Appl. 14.12.2017, No. 35.
8. Классификация тонера // Оргпринт Россия. URL: <https://www.orgprint.com/wiki/lazernaja-pechat/sostav-i-IntechOpen>. 2021. — 10 p. DOI:10.5772/intechopen.99373.
9. Leal-Ayala D., Allwood J.M., e. a. // Proceedings of the Royal Society A: Math., Phys. and Eng. Sci. 2012. — 23 p. DOI:10.1098/rspa.2011.0601
10. Rahman A.A., Saad E., e. a. // J. Graph. Eng. a. Design. 2021. V. 12. No. 2. — P. 29-37. DOI:10.24867/JGED-2021-2-029.
11. Dhiman M., Handke T., e. a. // IPPTA. 2016. V. 2.

No. 28. – P. 97-107.

12. *Handke T., Grossmann H.* Pat. Germany 102012204203 A1., D21C5/02 Method for recycling waste paper // Technische Universitaet Dresden. No.10. 2011 005 668.8 Prior Publ. Date 16.03.201; Appl. 16.03.12 No. 10 2012 204 203.2.

13. *Trumic M.S., Trumic M.Z., e. a.* // Waste Management & Research. 2016. V. 34. No. 9. – P. 969-974. DOI: 10.1177/0734242X16652960

14. *Trumic M.S., Antonijevic M.M.* // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2016. V. 52. No. 1. – P. 5-17. DOI:10.5277/ppmp160101.

15. *Bliss T., Ostoja-Starzewski M.* // IPST Technical Paper Series. 1997. No. 679. – P. 18.

16. *Emerson Z.I.* Particle and bubble interaction in flotation systems. Diss. Dr. Philosophy. – Alabama. Auburn University. 2007. – 133 p.

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

18. *Petzold G., Schwarz S.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2015. – 7 p. DOI:10.1016/j.colsurfa.2015.01.084.

19. *Hanzer S.J., Vukoje M., Tovernic M.Z.* // Acta Graphica. 2018. V. 29. No. 3. – P. 21-29. DOI:10.25027/agj2017.28.v29i3.163

20. *Hanzer S.J., Lozo B., Barusic L.* // Sustainability. 2021. V. 22. No. 13. – 19 p. DOI:10.3390/su132212550

21. *Tsatsis D.E., Valta K.A., e. a.* // J. Environmental Chem. Eng. 2019. V. 4. No. 7. – P. 10. DOI:10.1016/j.jece.2019.103258

22. *Новожилов Е.В.* Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: монография. – Архангельск: ИПЦ САФУ, 2013. – 364 с. ISBN 978-5-261-00828-6.

23. *Кондаков А.В.* Ферментные технологии для подготовки макулатуры к изготовлению бумаги и картона. Автореф. дис. к.т.н.: 05.21.03. – Архангельск: ГОУ ВПО САФУ, 2009. – 16 с.

24. *Lipin V., Fedoskin I.A., e. a.* // Fibre Chemistry. 2022. V. 54. No. 2. – P. 170-152. – DOI:10.1007/s10692-022-10369-4.

25. *Fedoskin I.A., Ernandes Garcia D.D., e. a.* // Fibre Chemistry. 2022. V. 54. No. 7. – P. 209-213. – DOI:10.1007/s10692-022-10378-3

26. *Escudero G.R., Gonzбlez P.J., Perez S.R.E.* // IntechOpen. 2021. – 10 p. DOI:10.5772/intechopen.99373.

27. *Tsatsis D.E., Papachristos D.K., e. a.* // J. Environmental Chem. Eng. 2017. V. 2. No. 5. – P. 1744-1753. DOI:10.1016/j.jece.2017.03.007.

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

29. *Мидукова М.А., Смолин А.С.* Пат. РФ № 2744563. Способ удаления печатной краски от макулатуры. Заявитель и патентообладатель СПбГУПТД. № 2020122059. Заявл. 29.06.2020. Оpubл. 11.03.2021. Бюл. № 8.

30. ISO5269-2. Pulps — Preparation of laboratory sheets for physical testing. Part 2: Rapid-Kiithen method. confirmed in 2019. – Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2019. – 8 p. 31. ГОСТ 30113–94. Бумага и картон. Метод определения белизны. Изд. офиц.: дата введения 01.01.1997. – Минск: Межгосударственный стандарт, 2005. – 6 с.

32. ISO 1924/2 Paper and board — Determination of tensile properties — Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min). confirmed in 2018. – Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2018. – 8 p.

33. ISO 2758 Paper — Determination of bursting strength. Confirmed in 2020. – Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2020. – 12 p.