

SLOBODAN JOVANOVIĆ¹
MILORAD KRGOVIĆ¹
DANIJELA OŠAP²

¹Tehnološko-metalurški fakultet,
Beograd

²Fabrika kartona «UMKA», Umka -
Beograd, Srbija

STRUČNI RAD

UDK 676+620.266.1:66.067.9

DOI: 10.2298/HEMIND0804251J

ŠTETNE SUPSTANCE I NJIHOVO UKLANJANJE IZ MASE PAPIRA I VODA KRUŽNOG TOKA

U okviru ovoga rada dat je sistematski pregled uzroka intenzivnog povećanja sadržaja štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka u poslednjih dvadesetak godina i njihov negativan uticaj na proizvodnost papir mašina i kvalitet proizvedenog papira ili kartona. Ukratko su opisane metode određivanja sadržaja štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka, supstance koje se koriste za fiksiranje i pasiviranje štetnih supstanci, kao i procesi koji se koriste za uklanjanje štetnih supstanci iz mase papira i voda kružnog toka u cilju neometanog vođenja proizvodnje i dobijanje papira i kartona željenih svojstava.

Štetne supstance obuhvataju sumu rastvornih ili koloidno-rastvornih organskih oligomera i polimera sa anjonskim naelektrisanjem, kao i nejonskih koloida u masi papira i vodama kružnog toka. Ovo je bila jedna od prvih definicija štetnih supstanci nastala 1983. godine [1]. Danas se pod štetnim supstancama u masi papira i vodama kružnog toka podrazumevaju sve supstance, koje pri proizvodnji papira formiraju lepljive čestice, koje se izdvajaju na svim delovima papir mašine sa kojima dolaze u kontakt, a mogu da budu prenete i na traku papira na kojoj stvaraju fleke i defekte, koji doprinose npr. povećanju optičke nehomogenosti papira i povremenom pucanju trake papira pri proizvodnji ili štampu [2]. Uopšteno se može reći da prisustvo štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka otežava proizvodnju papira i značajno doprinosi pogoršavanju njegovih svojstava.

Intenzivno izučavanje porekla i dejstva štetnih supstanci, kao i sredstava kojima se može suzbiti štetan uticaj ovih supstanci, na proizvodnju papira i kartona je započelo sedamdesetih godina prošlog veka kada je konstatovano da:

- smanjena potrošnja soli aluminijuma kao pomoćnih supstanci,
- intenzivna racionalizacija specifične potrošnje vode u pogonima za proizvodnju papira i kartona i
- sve veća primena starog papira kao osnovne sirovine za proizvodnju papira i kartona

ima za posledicu povećano izdvajanje taloga iz mase papira i voda kružnog toka u cevovodima, na situ, na filcu i drugim delovima papir mašine sa kojima dolaze u kontakt, povećanje potrošnje retencionih sredstava, lepila, izbeljivača, kao i nekih drugih pomoćnih supstanci i tako negativno utiče na proizvodnost papir mašine i kvalitet papira [3,4].

Zbog povećane primene kalcijum-karbonata kao punioca i pigmenta prešlo se sa kiselog postupka na neutralni i slabo bazni postupak proizvodnje papira i kar-

tona, što je imalo za posledicu smanjenu potrošnju soli aluminijuma, koje pod navedenim uslovima gube katjonski karakter i pozitivan uticaj na retenciju, vezivanje lepila i drugih pomoćnih supstanci, kao i štetnih supstanci u masi papira za vlakna ili punioce [5]. Zbog toga je dolazilo do pojave pojačanog izdvajanja (taloženja) štetnih supstanci na cevovodima i delovima papir mašine i povećanja problema u proizvodnji papira.

Proizvodnju papira i kartona u poslednjih trideset godina karakteriše značajano smanjenje specifične potrošnje sveže vode (m^3/t papira) [6], kao i značajan porast korišćenja starog papira kao osnovne sirovine [7].

Kao posledica smanjenja specifične potrošnje sveže vode pri proizvodnji papira i kartona povećava se udeo različitih supstanci u vodama kružnog toka i masi papira. Pri tome treba imati na umu da prisustvo vlakana, delova vlakana, finih vlakana i punioca u vodama kružnog toka utiču samo na smanjenje iskorišćenja papir mašine. Međutim, negativno dejstvo na proizvodnju papira ima nagomilavanje u vodama kružnog toka, pa samim tim i u masi papira supstanci kao što su: lepljive čestice, polielektroliti, štamparske boje, boje iz papira, mikroorganizmi, soli masnih kiselina. Sve ove supstance spadaju u grupu štetnih supstanci i otežavaju proizvodnju papira i kartona [8,9].

U poslednjih dvadesetak godina, u starom papiru permanentno raste sadržaj papiru stranih supstanci. U ove supstance pre svega spadaju različita lepila koja se koriste pri povezivanju knjiga i kataloga, lepljenju ambalaže, pa čak i proizvodnji časopisa, kao i veziva u premazima za papir i karton. U navedenom vremenskom periodu proizvodnja premazanih papira raste mnogo brže od ukupne proizvodnje papira i kartona, pa se saglasno tome povećava i količina navedenih stranih supstanci u starom papiru. Razvlaknjivanjem starog papira i kartona u palperu za vreme pripreme mase papira pod dejstvom vode, sila smicanja, temperature i eventualno izmenjene pH vrednosti, dolazi do usitnjavanja prisutnih lepila i veziva i njihovog redispergovanja, kao i do oslobađanja rastvornih i koloidno-rastvornih ostalih molekulskih ili makromolekulskih štetnih supstanci.

Redispergovanjem nastale lepljive čestice su sklone vezivanju za delove opreme za pripremu mase papira

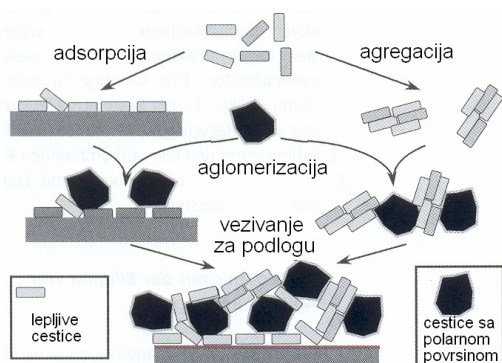
Autor za prepisku: S. Jovanović, Tehnološko-metalurški fakultet, Karneگیjeva 4, Beograd, Srbija.

E-pošta: boba@tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: 14. maj 2008.

Rad prihvaćen: 20. maj 2008.

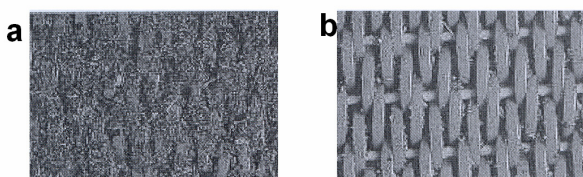
i papir mašine i tako formiraju «klice» na koje se dalje vezuju druge lepljive ili nelepljive čestice i čestice sa polarnom površinom, kao što je to prikazano na slici 1.



Slika 1. Šematski prikaz mehanizma nastajanja lepljivih makročestica u masi papira i vodama kružnog toka i njihovog izdvajanja na delovima papir mašine [10].

Figure 1. Schematic presentation of the origination of adhesive macro-particles in paper pulp and circular water stream, and their seclusion on parts of paper machine [10].

Kao što se vidi na slici 1, lepljive štetne čestice se adsorbiraju na podlozi i na njih se zatim vežu npr. čestice sa polarnom površinom, koje su prisutne u masi papira i vodama kružnog toka i formiraju aglomerate na površini dela papir mašine. Kao što je prikazano na slici 1, aglomerati mogu da budu i formirani prvo u masi papira ili vodama kružnog toka, tako što se agregati lepljivih mikro-čestica povezuju sa drugim česticama i da se tek tada izdvajaju (talože) na odgovarajućim delovima papir mašine. Ilustracije radi, na slici 2 je prikazan izgled dela sita jedne papir mašine koji je zaprljan taloženjem štetnih supstanci i isti deo sita posle pranja. Zaprljano sito sigurno ima značajan negativan uticaj na formiranje i odvodnjavanje trake papira ili kartona [11].



Slika 2. Izgled dela sita jedne papir mašine zaprljanog taloženjem štetnih supstanci (a) i istog dela sita posle pranja (b).

Figure 2. Appearance of the part of sieve of a paper machine spotted by sedimentation of harmful substances (a); same part of sieve after cleaning (b).

Agglomerati štetnih supstanci iz mase papira, kao i oni koji su otkinuti sa nekog dela papir mašine koji dospeju u traku papira, doprinose bitnom smanjenju kvaliteta papira.

Prema literaturnim podacima, u nekoliko fabrika koje proizvode različite vrste štamparskih papira i pre-

težno koriste stari papir kao sirovinu, ekstrakcijom mase papira iz palpera sa dimetilformamidom i uparavanjem dimetilformamida do suva, dobijeno je da sadržaj štetnih supstanci može da se kreće od 4 do 7 mas% od mase unetog starog papira. U ovome slučaju treba imati na umu da je jedan deo štetnih supstanci unet u masu papira sa delom voda iz kružnog toka, koje se koriste pri razvlaknjivanju starog papira [3,9,12].

Štetne supstance mogu da dospeju u masu papira i vode kružnog toka iz:

- primarnih vlakana (sastavni delovi mase drveta – fragmenti makromolekula lignina i hemiceluloze, smole i druge supstance ekstrahovane iz drveta),
- nepremazanog starog papira (lepila, termolepila, veziva, aditivi) i
- premaza starog papira (veziva, koveziva, aditivi).

Prema poreklu se razlikuju primarne i sekundarne štetne supstance.

Pod primarnim štetnim supstancama podrazumevaju se štetne supstance koje su u masu papira unete zajedno sa osnovnim sirovinama (primarna vlakna, punioci, aditivi). Kada lepljive čestice štetnih supstanci nastaju tek pri dodatku aditiva u masu papira ili vode kružnog toka i to interakcijom aditiva sa potencijalnim štetnim supstancama, tada se one nazivaju sekundarnim lepljivim štetnim česticama. To se dešava npr. pri dodatku aditiva pri izvođenju deinking procesa, aditiva za beljenje vlakana (mase papira), skroba i različitih polimera. Nastajanje sekundarnih lepljivih čestica pogoduje promena pH vrednosti mase papira, dejstvo sila smicanja i promene temperature pri pripremi mase papira.

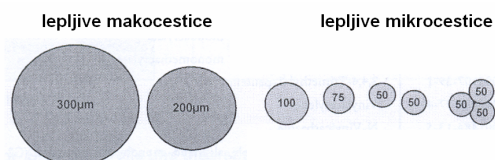
OSNOVNE KARAKTERISTIKE ŠTETNIH SUPSTANCI I NJIHOVA KLASIFIKACIJA

Štetne supstance se bitno razlikuju po poreklu i po hemijskom sastavu. Za pojednostavljena razmatranja mogu se štetne supstance podeliti u odnosu na njihovu interakciju sa disperznim sredstvom, odnosno vodom na rastvorne (hidrofilne) i nerastvorne (hidrofobne). Za njihovo karakterisanje mogu se koristiti osnovni fizičko-hemijski parametri. Među najvažnije parametre za karakterisanje štetnih supstanci u ovome slučaju spadaju veličina čestica i gustina naelektrisanja (naelektrisanje po masi čestica, meq/g).

Rastvorne štetne supstance predstavljaju molekuli, oligomeri ili makromolekuli različitog hemijskog sastava, pa su i njihove dimenzije reda veličine nanometra.

Veličina lepljivih čestica nerastvornih (hidrofobnih) štetnih supstanci ima dosta veći raspon dimenzija. Uobičajeno je da se one dele na lepljive makročestice i lepljive mikročestice. Na slici 3 ilustracije radi prikazane su prosečne veličine lepljivih nerastvornih štetnih supstanci. Poređenja radi uz naslov slike navedena je i debljina trake jednog novinskog papira [13].

Kao što se vidi na slici 3 nerastvorne lepljive čestice štetnih supstanci se dele u dve grupe. U prvu grupu spadaju grube – makročestice lepljivih štetnih nerastvorljivih supstanci sa prečnicima većim od 0,1 mm (makrostickies), a u drugu grupu fine – lepljive mikročestice, čija se veličina kreće između 0,10 i 100 μm (mikrostickies).



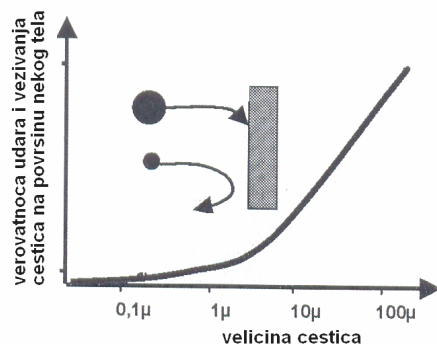
Slika 3. Red veličine lepljivih makro- i mikročestica štetnih supstanci (debljina novinskog papira (50 g/m^2) pri sadržaju vlage od 50 mas% iznosi oko $100 \mu\text{m}$).

Figure 3. Magnitude of adhesive macro- and micro particles of harmful substances (depth of newspaper – 50 g/m^2 at moist content of 50 mass% is approx. $100 \mu\text{m}$).

Raspodela veličine čestica nerastvorljivih štetnih supstanci se kreće u jednoj široj oblasti (slika 20). Pri određivanju raspodele veličina čestica štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka većeg broja fabrika za proizvodnju papira i kartona konstatovano je da oko 90 vol.% ovih čestica ima dimenzije između $1 \mu\text{m}$ i $50 \mu\text{m}$ [14].

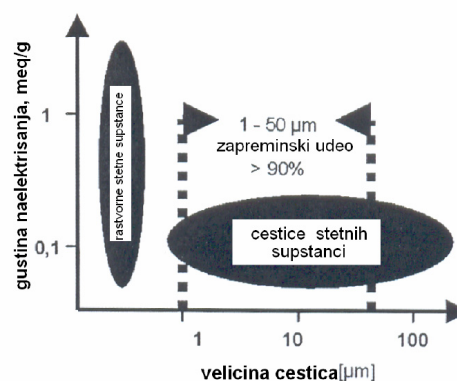
Ove dve grupe nerastvorljivih lepljivih štetnih supstanci se razlikuju po ponašanju u masi papira i vodama kružnog toka. Jedna od najznačajnijih razlika je i sklonost ka izdvajanju, odnosno vezivanju za površinu delova postrojenja za proizvodnju papira i kartona. Izučavanjem hidrodinamičkih svojstava mase papira i voda kružnog toka konstatovano je da verovatnoća sudara čestica štetnih supstanci sa površinom nekog dela papir mašine i njihovog vezivanja, odnosno taloženja na toj površini raste sa veličinom čestica, što je šematski prikazano na slici 4. Prema slici 4 moglo bi se zaključiti da bi u cilju eliminisanja negativnog uticaja štetnih supstanci na proizvodnju papira bilo dovoljno iz mase papira i voda kružnog toka ukloniti samo štetne lepljive makročestice. Međutim, pri ovim istraživanjima je takođe konstatovano da lepljive mikročestice štetnih supstanci, kao i potencijalne lepljive čestice mogu da se povezuju pri čemu nastaju nove makročestice. Ovi rezultati ukazuju da je iz mase papira i voda kružnog toka neophodno ireverzibilno ukloniti sve vrste štetnih supstanci i na taj način obezbediti stabilnu proizvodnju papira ili kartona [15].

Rastvorne štetne supstance su najčešće oligomeri i makromolekuli anjonskih polielektrolita i imaju veliku gustinu naelektrisanja. Na slici 5 prikazana je zavisnost gustine naelektrisanja od veličine čestica rastvornih i najvećeg dela nerastvorljivih štetnih supstanci (mikročestica). Gustina naelektrisanja rastvornih štetnih supstanci kreće se oko $1,0 \text{ meq/g}$. Kod nerastvorljivih štetnih čestica naelektrisanje je dosta manje jer se nalazi samo na njihovoj površini i kreće se oko $0,1 \text{ meq/g}$ [15,16].



Slika 4. Zavisnost verovatnoće sudara i vezivanja čestica štetnih supstanci na površini nekog dela papir mašine.

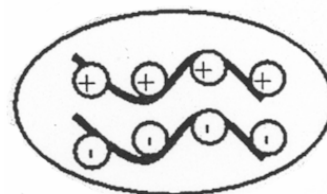
Figure 4. Dependency of the probability of impact and attachment of particles in harmful substances on the surface of some part of paper machine.



Slika 5. Gustina naelektrisanja i veličina čestica rastvornih i nerastvorljivih štetnih supstanci.

Figure 5. Density of electric charge and size of particles of dissolvable and undissolvable harmful substances.

Rastvorne štetne supstance uglavnom nose visoko anjonsko naelektrisanje. U tome slučaju one stupaju u interakciju sa katjonskim pomoćnim supstancama (aditivima) i grade neutralne komplekse, kao što je to prikazano na slici 6. Na taj način rastvorne štetne supstance značajno umanjuju dejstvo katjonskih pomoćnih supstanci. Ovdje se pre svega misli na dejstvo retencionih sredstva, sredstva za poboljšanje mehaničkih svojstava papira i lepila za lepljenje mase papira.



Slika 6. Šematski prikaz nastajanja neutralnog kompleksa anjonskih rastvornih štetnih supstanci i katjonskih pomoćnih supstanci.

Figure 6. Schematic presentation of the origin of neutral complex of anionic dissolvable harmful substances and cationic auxiliary substances.

Određivanje sadržaja štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka

Sadržaj štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka može se odrediti ekstrakcijom sa nekim organskim rastvaračem npr. dimetilformamidom i uparavanjem ekstrakta do suva.

Za ocenu opterećenosti disperzije vlakana i punioca u vodi, odnosno mase papira sa štetnim supstancama, koje su negativno naelektrisane, koristi se veći broj eksperimentalnih metoda od kojih će samo neke ovde biti prikazane. Jedna od često korišćenih metoda je i metoda određivanja količina utrošenog katjonskog polielektrolita (npr. poli-DADMAK ili polietilenimin) za neutralizaciju jednog litra sitove vode. Ako se količina utrošenog poliiimina za neutralizaciju jednog litra sitove vode kreće oko 100 mg, masa papira, odnosno sitova voda se smatra malo opterećena štetnim supstancama. Kada se za neutralizaciju troši oko 200 mg poliiimina sitova voda je srednje, a pri potrošnji oko 300 mg i više voda se smatra jako opterećena štetnim supstancama [17].

Jedna od metoda koje se koriste za određivanje štetnih supstanci kao i efekata primene sredstava za uklanjanje štetnih supstanci iz mase papira i voda kružnog toka je i metoda određivanja hemijske potrošnje kiseonika (HPK). Ova veličina predstavlja ukupnu količinu svih organskih i neorganskih supstanci u sitovoj vodi koje se mogu oksidisati npr. sa $K_2Cr_2O_7$ i izražava se u $mg\ O_2/dm^3$. Zbog toga ova metoda ne omogućava jasno definisano razdvajanje kvaliteta i stepena smetnji oksidisanih supstanci [18].

Merenje mutnoće je jedna vrlo jednostavna metoda i najčešće se koristi za karakterisanje voda u kružnom toku voda pri već uhodanoj proizvodnji papira ili kartona, kod koje je već empirijski ili na neki drugi način uspostavljena veza između sadržaja štetnih supstanci i promene mutnoće. Ova metoda se takođe uspešno koristi pri izučavanju uticaja sredstava za fiksiranje na fiksiranje štetnih supstanci na vlakna ili punioce. Pri korišćenju ove metode mora se imati na umu da pri izučavanju nekih nepoznatih sistema može da se dobije isti stepen mutnoće za sisteme koji sadrže različite količine štetnih supstanci sa česticama različitih veličina. Budući da je sklonost većih čestica štetnih supstanci ka izdvajanju na delovima papir mašine to se samo na rezultatima merenja mutnoće ne mogu doneti ispravni zaključci o stvarnom uticaju prisutnih štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka pri proizvodnji papira ili kartona [19].

Potreba za katjonima jednog uzorka mase papira ili voda kružnog toka se određuje titracijom ovih disperzija/rastvora koji imaju fragmente makromolekula anjonskih polielektrolita ili negativno naelektrisanih čestica štetnih supstanci sa nekim katjonskim polielektrolitom do neutralizacije naelektrisanja, odnosno do vrednosti ceta potencijala, $ZP = 0$. U proizvodnji se već koriste in-

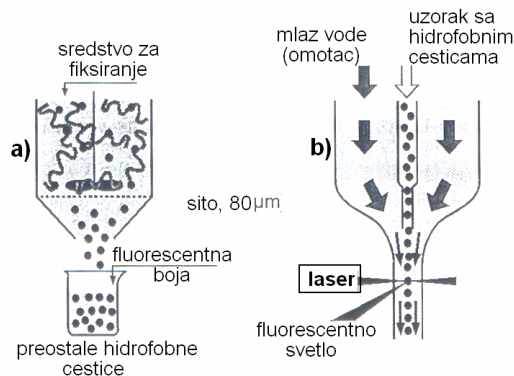
strumenti koji su razvijeni na bazi elektrokinetičkih pojava i kojima je moguće kontinualno određivati ovu vrednost, kao i znak naelektrisanja čestica štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka. Dobijeni rezultati se zatim direktno koriste za izbor i optimalno doziranje sredstva za fiksiranje čestica štetnih supstanci na vlakna [20,21]. Ovakav način određivanja doze katjonskog sredstva za fiksiranje je vrlo uspešan ako se ukupna količina štetnih supstanci sastoji samo od rastvornih anjonskih polielektrolita, čije štetno dejstvo se zasniva na kompenzaciji naelektrisanja npr. retencionih sredstava i tako se smanjuje efikasnost retencionog sredstva. Pored toga, treba napomenuti da ova metoda ne daje dobre rezultate kada su u masi papira ili u vodama kružnog toka prisutne čestice štetnih supstanci kod kojih se naelektrisanje nalazi samo na površini čestica i njihove interakcije sa drugim komponentama u masi papira i vodama kružnog toka nisu uslovljene samo postojanjem naelektrisanja već npr. i hidrofobnim interakcijama.

Iz do sada napisanog proizilazi da bi bilo vrlo značajno odrediti broj i veličinu, odnosno raspodelu veličina čestica i nerastvornih – hidrofobnih štetnih čestica i to pre i posle obrade mase papira ili voda kružnog toka sa sredstvima za fiksiranje štetnih supstanci. U tu svrhu se koriste već razvijene metode određivanja broja i veličine čestica nekog disperznog sistema pomoću određivanja intenziteta disperzijom rasute laserske svetlosti. Budući da se ovde radi o disperziji prvenstveno hidrofobnih čestica štetnih supstanci ova metoda je delimično modifikovana tako što se ispitivanom uzorku mase papira ili voda kružnog toka dodaje jedna fluorescentna boja, koja se selektivno veže samo za prisutne hidrofobne čestice štetnih supstanci pa se zatim uz korišćenje odgovarajućeg instrumenta u ćeliji instrumenta (vidi sliku 7b) čestice osvetle zrakom lasera odgovarajuće talasne dužine. Zbog interakcije fluorescentne boje u česticama štetnih supstanci dolazi do pobuđivanja njihovih molekula i zračenja fluorescentnog svetla. Pri standardnim eksperimentima kroz fokus laserskog zraka u jednom minutu prođe 10^4 do 10^5 čestica štetnih supstanci. Pomoću specijalnog fotometra se određuje broj impulsa (odgovara broju čestica) i intenzitet česticama izračene fluorescentne svetlosti (odgovara zapremini, odnosno veličini čestica). Dobijene informacije koriste se za izračunavanje broja i veličine čestica u ispitivanom uzorku i na osnovu dobijenih rezultata crta kriva raspodele veličine čestica štetnih supstanci [17,22].

Na slici 7 šematski je prikazana priprema uzorka za ispitivanje i princip rada mernog instrumenta za određivanje raspodele veličina hidrofobnih čestica štetnih supstanci.

Kao što se vidi na slici 7a, masa papira se unese u jedan sud sa mešalicom i dnom u obliku sita sa veličinom otvora od 80 μm . Najveći deo čestica štetnih supstanci, kao što je već navedeno, ima dimenzije manje od

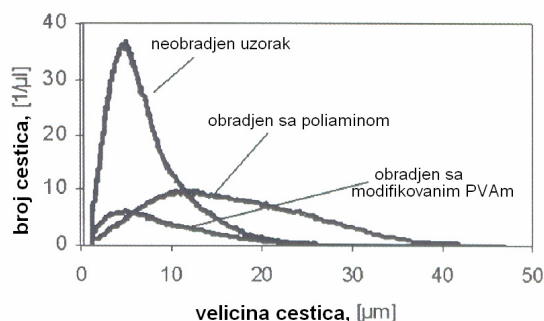
80 μm . Pri ovome eksperimentu kroz sito ne mogu da prođu vlakna i na njima eventualno fiksirane štetne supstance, već prolaze samo čestice štetnih supstanci dispergovane u vodi, fina vlakna i punioci. U posebnom sudu ovim česticama se dodaje fluorescentna boja, koja nema afinitet prema finim delovima vlakana ili punioca, već se veže isključivo za hidrofobne čestice štetnih supstanci i time ih učini sposobnim da posle osvetljavanja laserom zrače (rasipaju) fluorescentno svetlo.



Slika 7. Šematski prikaz pripreme uzorka (a) i merne ćelije laserskog uređaja (b) za određivanje broja i veličine čestica štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka.

Figure 7. Schematic presentation of preparation of sample (a) and measuring cell (b) of laser device for determination of the number and size of particles of harmful substances in paper pulp and circular water stream.

Na slici 8 ilustracije radi prikazani su tipični rezultati određivanja krivih raspodele veličine čestica štetnih supstanci određenih opisanom metodom u jednom fabričkom uzorku mase papira i to pre i posle dodatka dva sredstva za fiksiranje štetnih supstanci (poliamin i modifikovani polivinilamin – PVAm). Prikazana je zavisnost broja čestica u jednom μL od veličine čestica izražene u μm .



Slika 8. Raspodela veličine čestica štetnih supstanci u masi papira pre i posle obrade mase papira sa sredstvima za fiksiranje štetnih supstanci na vlakna.

Figure 8. Particle size distribution in paper pulp before and after processing paper pulp with devices for fixation of harmful substances on fibers.

Obradom mase papira sa poliaminom značajno je smanjen broj malih čestica (veličina od 1 do 12 μm) u fil-

tratu u odnosu na neobrađen filtrat. Međutim, u obrađenom filtratu je pronađen povećan broj većih čestica štetnih supstanci koje su mogle da nastanu samo aglomeracijom malih čestica. To praktično znači da pod dejstvom izabranog poliamina nije došlo do značajnijeg fiksiranja čestica štetnih supstanci na vlakna, već da je poliamin više uticao na povezivanje – aglomeraciju sitnih čestica štetnih supstanci u aglomerate dimenzija od 15 do 35 μm . Ovi rezultati ukazuju da se izabrani tip poliamina u ovome slučaju nije ponašao kao efikasno sredstvo za fiksiranje čestica štetnih supstanci na vlakna. Na slici 8 takođe se vidi da pri dodatku modifikovanog polivinilamina (mod.PVAm, stepen hidrolize 30%; pri pH 7 katjonsko naelektrisanje je iznosilo 5 meq/g) dolazi do ravnomernog smanjenja broja štetnih supstanci u celoj oblasti dimenzija čestica i da prema tome modifikovani PVAm, za razliku od poliamina, u ovome slučaju predstavlja vrlo efikasno sredstvo za fiksiranje čestica štetnih supstanci. Interesantan je podatak da dodatkom modifikovanog PVAm koji je potpuno hidrolizovan i kod kojeg je katjonsko naelektrisanje tri puta veće (15 meq/g) nisu dobijeni dobri rezultati. Prikazani rezultati pokazuju koliko je značajno za svaki poseban slučaj odrediti optimalno sredstvo za fiksiranje čestica štetnih supstanci na vlaknima.

Iz krivih raspodele prikazanih na slici 8 može se izračunati ukupan broj štetnih čestica u jedinici zapremine filtrata. Određivanjem broja štetnih supstanci u filtratu u različitim vremenskim intervalima ili posle promene vrednosti pH, temperature ili posle izlaganja filtrata dejstvu sile smicanja (mešanjem) može se konstatovati da li pod navedenim uslovima dolazi do povećane aglomeracije mikro čestica štetnih supstanci i nastajanja nestabilnih većih čestica, koje imaju i značajno veću sklonost ka izdvajanju na delovima papir mašine.

Načini uklanjanja štetnih supstanci iz mase papira i voda kružnog toka i sredstva koja se pri tome koriste

Porast brzine papir mašina i sve veće mehaničko opterećenje trake papira, kao i sve manja gramatura proizvedenog papira zahtevaju optimalno uklanjanje štetnih supstanci iz mase papira. Prisustvo štetnih supstanci u masi papira ima za posledicu pogoršanje mehaničkih svojstava papira i eventualnog cepanja treke papira pri proizvodnji ili štampanju. Kontakt trake papira sa površinom delova papir mašine je sve intenzivniji što je veća brzina papir mašine i manja gramatura papira koji se proizvodi. To ima takođe za posledicu pojačano izdvajanje čestica i aglomerata štetnih lepljivih supstanci na filčevima, sitima i valjcima, što uslovljava češće prekide rada papir mašine u cilju pranja i čišćenja. Pored toga, pri smanjenju debljine papira jače je izražen uticaj lepljivih štetnih supstanci na optičku homogenost površine papira, zato što one zbog svoje veličine ne mogu da budu potpuno prekrivene vlaknima pa sve češće učestvuju u formiranju površine papira.

Budući da su štetne supstance negativno naelektrisane i da ih, kao što se vidi iz do sada navedenih podataka, ima dosta u sitovoj vodi, a samim tim i u masi papira, one mogu značajno da smanje učinak svih katjonskih pomoćnih sredstava, koja se koriste u cilju poboljšanja procesa proizvodnje ili kvaliteta papira. Zbog toga je neophodno štetne supstance ukloniti pre dodavanja masi papira npr. retencionih sredstava i izlivanja mase papira na sito papir mašine.

Smanjenje sadržaja štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka do podnošljivih granica, odnosno do količina koje ne ometaju stabilnu proizvodnju papira i ne doprinose pogoršanju kvaliteta papira, može se izvesti na više načina. Izbor načina uklanjanja štetnih supstanci zavisi od vrste sirovina, uslova proizvodnje papira i naravno od vrste i količine štetnih supstanci prisutnih u masi papira i vodama kružnog toka. Kao što je već do sada navedeno štetne supstance se mogu razvrstati u tri grupe: rastvorne makromolekulske i koloidno rastvorne potencijalne štetne supstance, nerastvorne lepljive mikročestice (microsticks) i nerastvorne lepljive makročestice (macrosticks). Zajedničko za sve vrste štetnih supstanci je da nose manje ili veće negativno naelektrisanje. Međutim, to do danas nije bilo dovoljno da se razvije neka univerzalna metoda, koja bi omogućila potpuno uklanjanje svih štrtnih supstanci iz mase papira i voda kružnog toka.

Uklanjanje grubo disperznih lepljivih štetnih supstanci (macrosticks) iz mase papira i voda kružnog toka za sada predstavlja najmanji problem. Korišćenjem najnovijih koncepcija i tehničkih rešenja u konstrukciji aparata za sortiranje omogućeno je da se već u pripremi mase papira iz nje ukloni od 88 do 94 mas% lepljivih makročestica i tako njihov broj svede na količinu koja ne ometa bitno proizvodnju papira i kartona [23]. Pored toga, primenom dispergovanja mase u deinking postupku ostvaren je značajan doprinos smanjenju količine štetnih supstanci, a naročito dodatnom smanjenju lepljivih štetnih makročestica i dela mikročestica u masi papira i vodama kružnog toka. Uopšteno se može reći da se korišćenjem najnovijih tehničkih rešenja u pripremi mase papira broj lepljivih makročestica u masi papira danas može svesti na količinu koja bitno ne ometa proizvodnju papira i kartona, a kvalitet papira zadovoljava standarde.

Izučavanjem sadržaja štetnih supstanci u različitim fabrikama papira i kartona dokazano je da se odnos mase lepljivih makročestica i mikročestica u proseku kreće od 1:10 do 1:50. Imajući u vidu veličinu i masu potencijalnih štetni supstanci (slika 20) i lepljivih mikročestica može se konstatovati da se u masi papira i vodama kružnog toka nalazi za tri do pet reda veličine više potencijalnih štetni supstanci i lepljivih mikročestica od broja lepljivih makročestica. Budući da potencijalne štetne supstance i lepljive mikročestice takođe imaju sklonost ka formiranju aglomerata – makročestica, koje se zatim

izdvajaju na površini delova papir mašine sa kojima dolaze u dodir, postaje jasno zašto je neophodno potencijalne štetne supstance i lepljive mikročestice ireverzibilno ukloniti iz mase papira i voda kružnog toka i tako sprečiti njihovo nagomilavanje u tim medijim. Navedene štetne supstance postaju kritične zato što se zbog malih dimenzija $<100 \mu\text{m}$ ne mogu ukloniti iz mase papira standardnim operacijama sortiranja i pranja i filtriranja na situ, pa se uvek nađu u filtratu. Ovaj filtrat, odnosno sitova voda se koristi s jedne strane u pripremi mase papira, a s druge, kao voda za razblaživanje, pa se sve prisutne štetne supstance nagomilavaju u vodama kružnog toka i ponovo dolaze u masu papira. Pri velikim koncentracijama ovih štetnih supstanci i produženom vremenu zadržavanja u vodama kružnog toka dolazi do njihove aglomerizacije i nastajanja novih lepljivih makročestica.

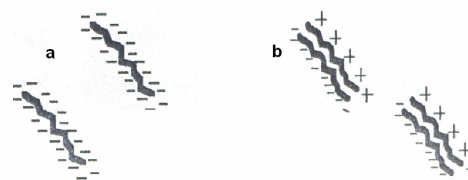
Smanjenje sadržaja potencijalnih štetnih supstanci i lepljivih štetnih mikročestica i njihovo uklanjanje iz voda kružnog toka i mase papira za sada se najčešće ostvaruje:

- dodavanjem u masu papira i vode kružnog toka pomoćnih sredstava za fiksiranje prisutnih štetnih supstanci u zatečenom obliku na vlakna ili čestice punioca i njihovu bezopasnu ugradnju u traku papira ili kartona i

- maskiranjem, odnosno dodavanjem hidrofobnih pozitivno naelektrisanih fino dispergovanih mineralnih supstanci u vode kružnog toka pri čemu se dodate čestice vežu za lepljive štetne supstance i pasiviraju ih, odnosno učine neškodljivim.

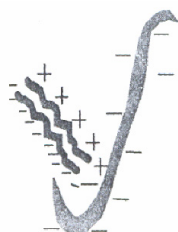
Za smanjenje uticaja štetnih supstanci koje su rastvorne ili nerastvorne u vodi najčešće se koriste katjonski polielektroliti relativno male molarne mase ($M < 2 \times 10^5 \text{ g/mol}$). Katjonski polielektroliti, koji se koriste kao sredstva za fiksiranje štetnih supstanci, treba da vežu za vlakna – fiksiraju anjonske polielektrolite, koloidne naelektrisane i nanaelektrisane čestice, kao i lepljive mikročestice štetnih supstanci. Na taj način oni treba da spreče aglomeraciju štetnih supstanci i samim tim smanje verovatnoću nastajanja lepljivih makročestica i njihovog izdvajanja na površini delova papir mašine.

Na slici 9 šematski je prikazan način neutralizacije i pasiviranja rastvornih anjonskih štetnih supstanci (anjonskih polielektrolita) sa katjonskim polielektrolitima u masi papira ili vodama kružnog toka.



Slika 9. Rastvorne anjonske štetne supstance pre (a) i posle (b) dodatka odgovarajuće količine katjonskog polielektrolita.
Figure 9. Dissolvable anionic harmful substances before (a) and after (b) addition of proper quantity of cationic polyelectrolyte.

Kao što se vidi na slici 9, pri dodatku ekvivalentne količine katjenskog polielektrolita u idealnom slučaju nastaju stabilni neutralni kompleksi, koji više ne mogu spontano da formiraju štetne lepljive mikro i makročestice. Međutim, nastali kompleksi zbog malih dimenzija ne mogu na situ papir mašine da se ugrade u traku papira i tako odstrane iz mase papira i voda kružnog toka, pa se nagomilavaju u vodama kružnog toka. Pri promeni temperature ili pH voda kružnog toka ili pri razblaživanju može da dođe do destabilizacije nastalih kompleksa i njihovog povezivanja u aglomerate sklone izdvajanju na delovima papir mašine. Zbog toga je želja proizvođača papira i kartona da formirane komplekse, bez povećanja njihove veličine, vežu – fiksiraju na vlakna i eventualno na čestice punioca i ugrade ih u traku papira i tako spreče da se nagomilavaju u vodama kružnog toka i masi papira. Na slici 10 šematski je prikazan formirani kompleks anjonske rastvorne štetne supstance i katjenskog polielektrolita koji je fiksiran na vlakno. Da bi se ostvarilo uspešno vezivanje kompleksa na negativno naelektrisanu vlakno, kompleks treba da ima mali višak pozitivnog naelektrisanja. Pri dodatku veće količine katjenskog polielektrolita može da dođe do njegovog vezivanja za vlakna i smanjenja dejstva retencionih sredstava i drugih katjenskih pomoćnih supstanci, odnosno može da dođe do potpuno neželjenih efekata. Zbog toga je neophodno pre dodatka sredstava za fiksiranje tačno odrediti sadržaj naelektrisanja rastvornih i nerastvornih štetnih supstanci kao i vlakana.



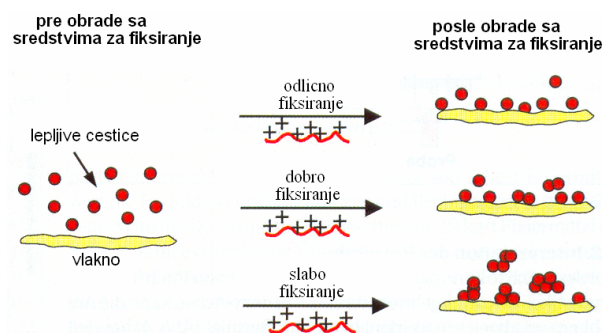
Slika 10. Šematski prikaz kompleksa rastvorne štetne supstance i katjenskog polielektrolita vezanog na vlakno u masi papira.

Figure 10. Schematic presentation of the complex of dissolvable harmful substance and cationic polyelectrolyte attached to fiber in paper pulp.

Za fiksiranje i lepljivih mikročestica štetnih supstanci na vlakna ili čestice punioca koriste se takođe katjenski polielektroliti. Na slici 11 šematski je prikazan uticaj katjenskih polielektrolita kao sredstava za fiksiranje lepljivih mikročestica štetnih supstanci na vlakna u masi papira ili vodama kružnog toka.

Na slici 11 prikazan je uobičajeni način gradacije dejstvo sredstava za fiksiranje lepljivih mikročestica štetnih supstanci koje može da bude odlično, dobro (zadovoljavajuće) ili slabo. Odlično fiksiranje može da se ostvari samo u slučaju kada se odredi broj i naelektrisanje lepljivih mikročestica i odabere odgovarajuće sredstvo za fiksiranje, koje ima malo veću količinu poziti-

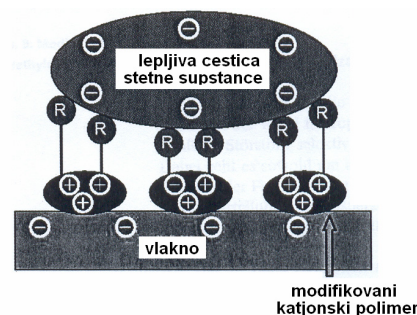
vnog naelektrisanja od negativnog naelektrisanja čestica štetnih supstanci i na taj način može da se kompleksira sa njima, ali i da preostane dovoljno pozitivnog naelektrisanja koje će omogućiti vezivanje nastalih kompleksa za vlakna prisutna u masi papira ili vodama kružnog toka. Pored toga, na uspešnost fiksiranja štetnih supstanci na vlakna značajan uticaj ima i mesto doziranja sredstava za fiksiranje. Ako neki od navedenih uslova nije ispunjen dolazi do manje dobrog ili slabog fiksiranja štetnih supstanci. U slučaju slabog fiksiranja, s jedne strane povećan je rizik izdvajanja lepljivih štetnih čestica na delovima papir mašine i pojave smetnji u proizvodnji papira i smanjenja njegovog kvaliteta, a s druge, bespovratno je izgubljen novac za kupovinu sredstava za fiksiranje, kao i opreme za njihovo doziranje.



Slika 11. Šematski prikaz dejstva sredstava za fiksiranje (katjenskih polielektrolita) na vezivanje lepljivih mikročestica štetnih supstanci na vlakna [22].

Figure 11. Schematic presentation of the effect of devices for fixation (of cationic electrolytes) to the attachment of adhesive micro particles of harmful substances to the fibers [22].

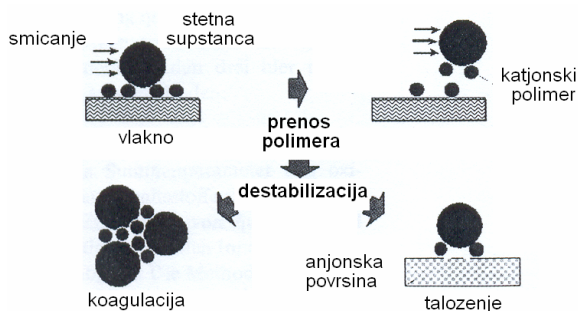
Posmatrano na molekulskom nivou sredstva za fiksiranje lepljivih mikročestica štetnih supstanci predstavljaju najčešće katjenske polimere, koji treba da povežu vlakno sa česticama lepljivih štetnih supstanci, kao što je to šematski prikazano na slikama 11 i 12. To praktično znači da sredstva za fiksiranje treba da imaju takva svojstva koja će im obezbediti afinitet kako prema vlaknima tako i prema česticama štetnih supstanci.



Slika 12. Šematski prikaz vezivanja lepljive čestice štetne supstance za vlakno pomoću modifikovanog katjenskog polimera.

Figure 12. Schematic presentation of the attachment of adhesive particle of harmful substance to the fibers by modified cationic polymer.

U idealnom slučaju interakcije sredstva za fiksiranje treba da su malo jače sa vlaknima nego sa česticama štetnih supstanci. To omogućava da se pri dejstvu sile smicanja (vidi sliku 13) najveći deo katjonskog polimera zadrži na vlaknima. Optimizacija ovih interakcija se može ostvariti izmenom hemijske strukture makromolekula sredstava za fiksiranje [15]. Osnovni parametri molekulske strukture na koje se može uticati su: molarna masa, gustina naelektrisanja, struktura makromolekula (linearna, razgranata) i modifikacija makromolekula uvođenjem novih funkcionalnih grupa. Uvedene funkcionalne grupe, R, mogu npr. imati veliki afinitet prema lepljivim česticama štetnih supstanci. U ovome slučaju dolazi do određene orijentacije funkcionalnih grupa u pravcu čestice štetne supstance, kao što je to šematski prikazano na slici 12, tako da one drže čestice štetne supstance na određenom rastojanju i tako omogućavaju kontrolu interakcija naelektrisanih čestica, koje značajno zavise od rastojanja.



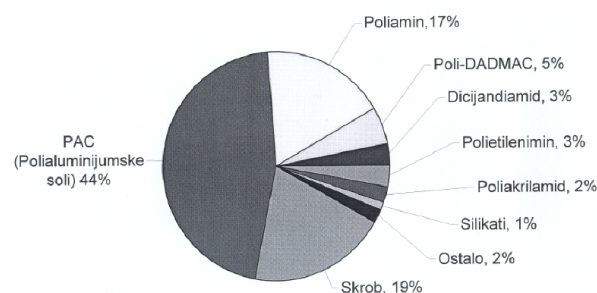
Slika 13. Transfer polimera i destabilizacija (uticaj sile smicanja na stabilnost čestice štetne supstance vezane na vlakno preko katjonskog polimera – sredstva za fiksiranje).

Figure 13. Transfer of polymer and destabilization (influence of the shear force to the stability of particle of harmful substance attached to the fiber via cationic polymer – device for fixation).

Dodatkom sredstva za fiksiranje – katjonskog polimera u masu papira ili sitovu vodu dolazi do vezivanja čestice štetne supstance na vlakno, kao što je to šematski prikazano na slici 13. Jačina veze lepljive čestice i vlakna zavisi od vrste vlakna, svojstava katjonskog polimera i hemijskog sastava i veličine čestice štetne supstance. U velikom broju slučajeva pri tečenju mase papira ili sitove vode, sile smicanja mogu da budu jače od interakcija vlakno/katjonski polimer i da prouzrokuju odvajanje jednog dela već fiksiranih lepljivih čestica zajedno sa polimerom od vlakna, odnosno prenosa polimera sa vlakna na česticu štetne supstance, kao što je to prikazano na slici 13. Od vlakna odvojene lepljive čestice štetne supstance zajedno sa katjonskim polimerom su nestabilne i mogu ubrzano da grade aglomerate štetnih supstanci koji se lako vežu na površinu delova papir mašine, što je suprotno od očekivanog dejstva korišćenih sredstava za fiksiranje. Jedan deo lepljivih štetnih

čestica posle prestanka dejstva sile smicanja može i ponovo da se veže – adsorbuje na vlakna. Do koje od ovih interakcija će doći zavisi od izbora katjonskog polimera i uslova tečenja mase papira ili sitove vode.

Ukupna pomoćna sredstva koja se dodaju u masu papira i vode kružnog toka u cilju poboljšanja procesa proizvodnje i kvaliteta papira i kartona iznose 1,1 mas% od količine proizvedenog papira (382 miliona tona u 2006. godini). Udeo pomoćnih sredstava u masi papira se već nekoliko godina bitno ne menja, ali se njihova godišnja potrošnja povećava zbog permanentnog povećanja proizvodnje papira u svetu (~4 mas%). Pomoćna sredstva se dele na funkcionalna i procesna pomoćna sredstva. Procesna pomoćna sredstva čine 11 mas% od svih pomoćnih sredstava, a sredstva za fiksiranje štetnih supstanci su u procesnim pomoćnim sredstvima zastupljena sa 1,4 mas% [24]. Na slici 14 prikazana je potrošnja supstanci koje se koriste u Evropi u svojstvu sredstava za fiksiranje štetnih supstanci na vlakna i čestice punioca, kao i njihovi udeli izraženi u masenim procentima.



Slika 14. Udeli supstanci koje su korišćene za fiksiranje štetnih supstanci na vlakna i čestice punioca u Evropi u toku 2006. godine.

Figure 14. Share of substances used for fixation of harmful substances to the fibers and filler particles in Europe during 2006.

Kao što se vidi na slici 14, još uvek najveći udeo u sredstvima za fiksiranje imaju soli aluminijuma (polialuminijum-hlorid – PAC, polialuminijum-hlorid-sulfat, PACS, aluminijum-nitrat-sulfat, ANS). Navedene kompleksne soli aluminijuma su za razliku od aluminijum-sulfata postojane pri višim vrednostima pH i omogućavaju primenu kalcijum-karbonata kao punioca. Mehanizam dejstva soli aluminijuma kao sredstava za fiksiranje sličan je već opisanom dejstvu katjonskih polimera. Primenom npr. ANS-a, pored fiksiranja štetnih supstanci ostvaruje se i smanjenje CSB vrednosti u vodama kružnog toka, smanjenje sadržaja hlorida, smanjenje aktivnosti bakterija i gljiva i samim tim povećanje vremena između dva čišćenja postrojenja, kao i smanjenja neugodnih mirisa u pogonu [25,26]. U poslednje vreme proizvođači polialuminijumskih soli preporučuju kombinovanu primenu soli aluminijuma npr. ANS-a sa katjon-

skim ili anjonskim polimerima [26]. Na drugom mestu po zastupljenosti među sredstvima za fiksiranje je katjonski modifikovani škrob. Pored funkcije sredstva za fiksiranje štetnih supstanci, katjonski škrob se koristi i kao funkcionalno pomoćno sredstvo, koje doprinosi poboljšanju nekih mehaničkih svojstava ali i kao komponenta lepila za površinsko lepljenje papira i kartona i premaza za poboljšanje njihove površine, odnosno štamparskih svojstava [27,28]. Obe navedene vrste sredstava za fiksiranje se dodaju u masu papira.

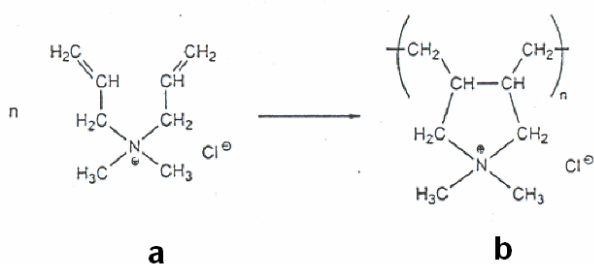
U svojstvu sredstava za fiksiranje štetnih supstanci koja se dodaju u masu papira kao i vode kružnog toka u cilju suzbijanja njihovog štetnog uticaja na formiranje i odvodnjavanje trake papira i smanjenje stepena iskoriscenja drugih katjonskih pomoćnih supstanci, najčešće se koriste sintetski katjonski polielektroliti, koji su prikazani u tabeli 1 i na slici 14 [29–31].

Tabela 1. Katjonski polimeri koji se najčešće koriste u svojstvu sredstava za fiksiranje čestica štetnih supstanci za vlakna
Table 1. Cationic polymers most frequently used as devices for fixation of particles of harmful substances to the fibers

Sredstva za fiksiranje	Gustina naelektrisanja, meq/g
Poli-DADMAC	5,0–0,0
Poliamini	5,0–10,0
Polietilenimin	5,4–15 pri pH 7*
Polivinilamin	1,0–15 pri pH 7*
PAM male molarne mase	0,0–5,0*
Dicijandiamidi	2,0–5,0

*U zavisnosti od stepena supstitucije i hidrolize

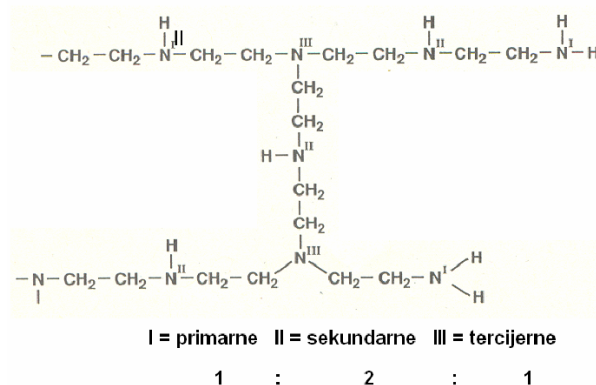
Od katjonskih polielektrolita navedenih u tabeli 1, ilustracije radi prikazane su samo opšte formule sinteze poli-DADMAC-a (slika 15), razgranatog polietilenimina (slika 16), sinteze polivinilamina i opšta formula modifikovanog polivinilamina (slika 17) i poliakrilamida (slika 18).



Slika 15. Sinteza poli-DADMAC-a.
Figure 15. Synthesis of poli-DADMAC.

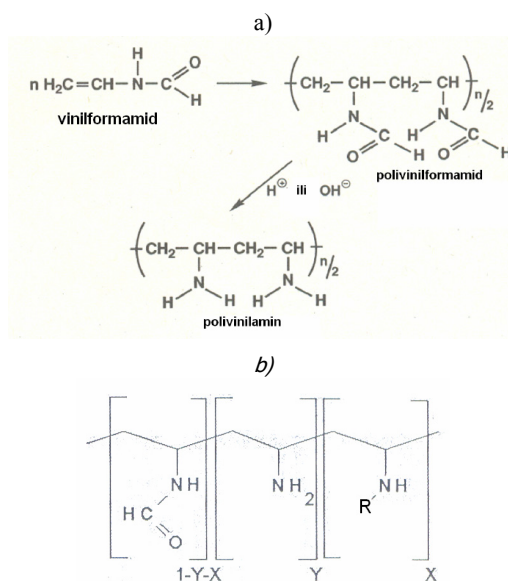
Kao što se vidi na slici 15, sinteza poli-DADMAC-a se izvodi ciklopolimerizacijom dialildimetil-amonijum hlorida (slika 15a). Dobijeni polimer (slika 15b) se na tržištu nalazi pod oznakom poli-DADMAC u obliku vodenog rastvora sa koncentracijom od 30 do 50 mas%.

Polietilenimin (slika 16) predstavlja jedan od prvih hiperrazgranatih polimera, koji se industrijski proizvodi skoro 40 godina (firma BASF, Nemačka), i koji se još uvek najviše koristi u proizvodnji papira i kartona i to u svojstvu retencionih sredstava, kogulacionih i flokulacionih sredstava i sredstava za fiksiranje štetnih supstanci. Njegova svojstva se mogu poboljšati modifikovanjem prisutnih amino grupa. Interesantno je da su hiperrazgranati polimeri zbog svojih specifičnih svojstava (veliki broj funkcionalnih grupa po molekulu, mala viskoznost rastvora, itd.) postali interesantni za istraživače tek pre petnaestak godina. Do sada su razvijene sinteze velikog broja hiperrazgranatih polimera koji su našli svoje mesto na tržištu polimernih materijala, ali do sada nijedan novi hiperrazgranati polimer nije našao primenu u proizvodnji papira i kartona.



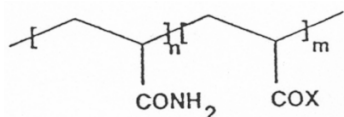
Slika 16. Molekulska struktura razgranatog polietilenimina i različite amino grupe.

Figure 16. Molecular structure of the extended polyethyleneimine and various amino groups.



Slika 17. Sinteza polivinilamina (a) i opšta formula modifikovanog polivinilamina (b).

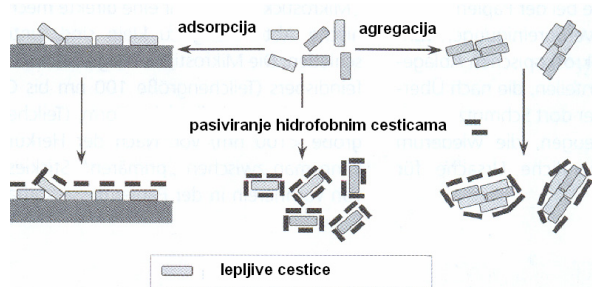
Figure 17. Synthesis of polyvinylamine (a) and general formula of modified polyvinylamine (b).



Slika 18. Molekulska struktura segmenta makromolekula poliakrilamida – PAM (neutralni PAM: $X = -NH_2$; katjonski PAM: $X = -O-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3Cl^-$; anjonski PAM: $X = -O^-Na^+$).
Figure 18. Molecular structure of the segment of macromolecule of polyacrylamide – PAM (neutral PAM: $X = -NH_2$; cationic PAM: $X = -O-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3Cl^-$; anionic PAM: $X = -O^-Na^+$).

Optimalna kombinacija različitih molekulskih parametara sintetskih sredstava za fiksiranje jako zavisi od vrste i pripreme mase papira, kao i od drugih uslova proizvodnje. Izmenom molarne mase, kao i vrednosti gustine naelektrisanja npr. izborom vrednosti X i Y i vrste R (slika 17b) pri sintezi polivinilamina moguće je njegove molekulske parametre prilagoditi uspešnom uklanjanju štetnih supstanci iz mase papira i voda kružnog toka i to praktično pri proizvodnji svih vrsta papira i kartona.

U cilju smanjenja dejstva štetnih supstanci na proizvodnju i kvalitet papira pored već navedenih, koriste se i fino dispergovani neorganski adsorbenti kao što su talk, bentonit, katjonski zeoliti i jedinjenja aluminijuma u katjonskom obliku. Na slici 19 dat je šematski prikaz mehanizma dejstva hidrofobnih mineralnih čestica na pasiviranje lepljivih mikročestica štetnih supstanci i sprečavanje nastajanja većih agregata (makročestica), koji bi se brzo istaložili na površini delova papir mašine [32].



Slika 19. Mehanizam pasiviranja lepljivih čestica štetnih supstanci na nekoj površini i u disperziji sa hidrofobnim prahom (npr. kaolin).

Figure 19. Mechanism of deactivation of adhesive particles of harmful substances on certain surface and in dispersion with hydrophobic powder (for example, kaolin).

Prema pretpostavljenom mehanizmu (slika 19) za suzbijanje štetnog uticaja lepljivih mikročestica u vode kružnog toka ili masu polimera dodaju se hidrofobne i eventualno pozitivno naelektrisane čestice nekog od navedenih minerala. Ove hidrofobne čestice mogu da se adsorbuju direktno na prisutnu lepljive mikro- i makročestice, na agregate lepljivih čestica ili na već istaložene lepljive čestice na površini delova papir mašine i na taj način ih pasiviraju, odnosno učine neškodljivim [10]. Ova metoda je pogodna za uklanjanje hidrofobnih čes-

tica štetnih supstanci, a manje je uspešna za uklanjanje jako dispergovanih čestica kao što su disperzije polimera i smola ili čestica kakve nastaju pri deinking postupku prečišćavanja mase papira.

U poslednje vreme sve više se za uklanjanje štetnih supstanci iz mase papira i voda kružnog toka koriste kombinacije jednog od katjonskih ili anjonskih polimera, kao i katjonskog skroba i celuloze sa fino dispergovanim mineralnim supstancama kao što su već navedeni kaolin, bentoniti, katjonski zeoliti, silicijum-dioksid, itd.

Kao poseban doprinos smanjenju broja lepljivih makro- i mikro-čestica štetnih supstanci u masi papira i vodama kružnog toka i njihovog štetnog uticaja na stabilnost proizvodnje i kvalitet proizvedenog papira ili kartona može se ostvariti i:

- obradom površine delova papir mašine koji dolaze u kontakt sa masom papira, trakom papira i vodama kružnog toka, sa sredstvima koja doprinose odbijanju lepljivih čestica i drugih nečistoća (npr. Elektropoliranjem),

- efikasnim pranjem delova papir mašine (sita, filceva, itd.), koji dolaze u dodir sa masom papira i formiranom trakom papira u toku proizvodnje i tako produžiti neometan rad papir mašine, kao i

- primenom lepila za lepljenje štampanih proizvoda i papirne ambalaže koja su pogodna za recikliranje.

U ovome tekstu će biti samo ukazano na značaj primene lepila pogodnih za recikliranje u borbi protiv dejstva štetnih supstanci na proizvodnju papira i kartona.

Primena lepila je danas nezamenjiva pri korišćenju papira i obezbeđenja željene funkcije proizvoda od papira. Veliki broj lepila koja se pri tome koriste može se svrstati u tri osnovne grupe: standardna lepila (etikete, lepljive trake, itd.), lepila za izradu knjiga, lepila za izradu i zatvaranje papirne ambalaže. Pri korišćenju starog papira i kartona za proizvodnju «novog» papira i kartona, odnosno pri njihovom recikliranju lepila doprinose u masu papira i stvaraju značajne probleme u proizvodnji papira. Izučavajući ovaj problem proizvođači lepila su zajedno sa proizvođačima papira i kartona zaključili da će štetno dejstvo lepila u proizvodnji papira i kartona biti manje ukoliko se lepilo lakše odvaja sa papirne podloge pri pripremi mase papira i zatim i uklanja pri operaciji sortiranja [4]. Da bi se to realizovalo lepila treba da ispunjavaju sledeće uslove:

- da imaju dobru otpornost ka usitnjavanju u vodenom medijumu pri razvlaknjivanju starog papira i kartona (malu fragmentaciju filmova lepila),

- da se lepilo i sastavni delovi lepila lako izdvajaju iz mase papira tehnikama separacije koje su danas na raspolaganju,

- da u procesu razvlaknjivanja starog papira i kartona ne nastaju čestice lepljivog filma manje od 100 μm (lepljive mikročestice) i

– da je moguće ekološko prečišćavanje nastalih otpadnih voda.

Pored toga, bitno je da korišćena lepila nemaju veći afinitet prema površinama delova papir mašine, koji su izrađeni od uglavnom hidrofobnih polimernih materijala, nego prema celuloznim vlaknima, odnosno traci papira koja se formira na papir mašini. Ove zahteve proizvođači lepila u saradnji sa proizvođačima papira počeli su uspešno da rešavaju u poslednjih nekoliko godina. Razvijene su metode određivanja otpornosti lepljivih filmova ka usitnjavanju u uslovima pripreme mase papira, kao i određivanja uslova potpunog izdvajanja lepljivih čestica iz mase papira. Od istraživača, koji se bave ovom problematikom i proizvođača lepila se očekuje da će u bliskoj budućnosti omogućiti proizvodnju lepila pogodnih za recikliranje.

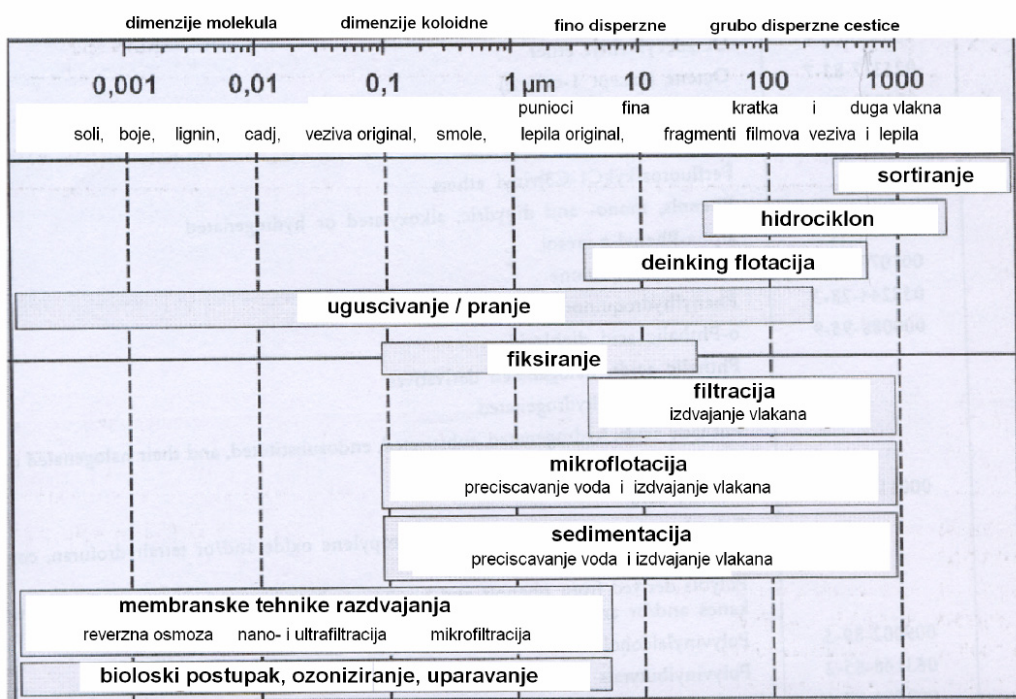
Operacije koje se koriste za uklanjanje štetnih supstanci iz mase papira i voda kružnog toka

Do sada je razvijen veliki broj operacija uklanjanja štetnih supstanci iz mase papira i voda kružnog toka, koje se uspešno koriste i za kompletno prečišćavanje voda kružnog toka i otpadnih voda u fabrikama za proizvodnju papira, kartona i lepenke. Zahvaljujući efikasnosti ovih operacija danas je moguće proizvoditi papir, karton i lepenku pri zatvorenom kružnom toku voda, odnosno dodatku samo toliko sveže vode koliko se pri postupku proizvodnje izgubi otparavanjem.

Na slici 20 prikazane su sve vrste čestica i štetnih supstanci prisutnih u masi papira i vodama kružnog toka i njihove dimenzije. Pored toga, navedene su i operacije koje se koriste za njihovo uspešno uklanjanje iz mase papira i voda kružnog toka u postupku proizvodnje papira, kao i oblast dimenzija čestica, koje se tim operacijama mogu uspešno ukloniti iz mase papira, voda kružnog toka i otpadnih voda [11,18].

Kao što se vidi na slici 20, svaka od navedenih operacija se može koristiti samo za uklanjanje štetnih supstanci sa relativno uskom oblasti veličina čestica. Zbog toga nije moguće primenom jedne operacije ukloniti sve štetne supstance iz mase papira i voda kružnog toka. Od operacija prikazanih na slici 20 za uklanjanje štetnih supstanci iz mase papira koriste se: sortiranje, hidrociklon, deinking flotacija, ugušćivanje/pranje i fiksiranje. Ostale operacije se uglavnom koriste za prečišćavanje voda kružnog toka i otpadnih voda. Za uklanjanje štetnih supstanci iz voda kružnog toka najčešće se koriste operacije filtracije, mikroflotacije i sedimentacije [11].

Sredstva za fiksiranje štetnih supstanci, odnosno katjonski polielektroliti, bez obzira kojoj grupi pripadaju imaju nepovoljan uticaj na sve žive organizme u vodi (ribe, vodozemce, biljke, itd.) i teško su biorazgradivi. Međutim, kada se uzmu u obzir prosečna količina sredstva za fiksiranje koja se dodaje u masu papira (500 g/t suvog papira), potrošnja vode od 8 m³ po toni



Slika 20. Vrste i red veličine dimenzija svih čestica i štetnih sustanci koje se nalaze u masi papira i vodama kružnog toka i operacije koje se koriste za njihovo uklanjanje iz mase papira i voda kružnog toka.

Figure 20. Sorts and magnitude of dimensions of every particle and harmful substances present at the paper pulp and circular water stream and the operations taken for their removal from paper pulp and circular water stream.

papira i eksperimentalno potvrđena činjenica da u vodama kružnog toka posle prečišćavanja npr. Mikroflotacijom praktično nema slobodnih katjonskih polielektrolita može se konstatovati da je količina sredstava za fiksiranje u vodama kružnog toka sigurno manja od njihove dozvoljene koncentracije u otpadnim vodama (10 ppm). Najveći deo sredstava za fiksiranje (99,5 mas%) nalazi se u mulju nastalom pri separaciji mase papira u fazi pripreme i prečišćavanju voda kružnog toka npr. mikroflotacijom. Ovaj mulj se posle biološke obrade najčešće spaljuje. Procenjuje se da je preostala količina sredstava za fiksiranje (0,5 mas%) vezana za papir. O eventualnom štetnom dejstvu sredstava za fiksiranje iz papira pri njegovom recikliranju za sada u literaturi nema nikakvih podataka. Zbog njihovog malog napona pare (velika molarna masa) sredstva za fiksiranje nisu nađena u otpadnim gasovima. Prema do sada iznetom primena sredstava za fiksiranje pri proizvodnji papira je neophodna i ekološki prihvatljiva [17].

LITERATURA

- [1] W. Auhorn, Wochenblatt für Papierfabrikation **2** (1984) 37
- [2] C. Naydowski, D. Baumgarten, Wochenblatt für Papierfabrikation **14** (1990) 635.
- [3] M. Schwarz, Wochenblatt für Papierfabrikation **14/15** (1997) 692.
- [4] L. Haman, J. Strauss, Wochenblatt für Papierfabrikation **11/12** (2003) 652.
- [5] J. Weigl, H. Hofer, Das Papier **10A** (1979) V101.
- [6] M. Krgović i saradnici, Racionalizacija potrošnje vode u industriji celuloze i papira, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2005, s. 169.
- [7] M. Geistbeck, X. Weig, Wochenblatt für Papierfabrikation, Das Papier **3** (2007) 45.
- [8] R. Lorz, F. Linhart, Wochenblatt für Papierfabrikation **23/24** (1993) 1011.
- [9] Ch. Ackermann, H.J. Putz, L. Götsching, Wochenblatt für Papierfabrikation **11/12** (1996) 508.
- [10] E. Gruber, J. Gattermayer, R. Pätzold, Das Papier **5** (2000) T74.
- [11] L. Hamann, Abtrennung von Mikrostickies aus Kreislaufwassersystemen von Papierfabriken mit Hilfe der Mikroflotation, Forschungsprojekt PTS, München, 2005 (<http://www.ptspaper.de>)
- [12] Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (podaci za 2000. godinu) (<http://www.vdp-online.de>)
- [13] L. Hamann, Optimierung der Mikroflotation in Papierfabriken unter besonderer Berücksichtigung der selektiven Ausschleusung von Mikrostickies, Forschungsprojekt PTS, München, 2004 (<http://www.ptspaper.de>)
- [14] K. Villforth, J. Bösner, S. Schabel, Das Papier **10** (2007) 43.
- [15] A. Esser, M. Rübenaker, R. Lorz, W. Auhorn, Das Papier **1** (2002) 39.
- [16] A. Stange, W.J. Auhorn, Wochenblatt für Papierfabrikation **8** (1999) 511.
- [17] U. Künzel, M. Prinz, Wochenblatt für Papierfabrikation **134** (2006) 1324.
- [18] Ch. Möbius, Abwasser der Papier – und Zellstoffindustrie, 3. Auflage, Stuttgart, 2003.
- [19] H.D. Dörfler, Grenzflächen – und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, New York, 1994, p. 342.
- [20] S. Gruber, R. Berger, A. Reichert, Wochenblatt für Papierfabrikation **11/12** (2003) 700.
- [21] <http://www.mueteck.de>
- [22] N. Kerman, H. Eronen, T. Burke, S.P. Vanninen, Wochenblatt für Papierfabrikation **21** (2006) 1203.
- [23] W. Spiess, K. Renner, Wochenblatt für Papierfabrikation **17** (2004) 1002.
- [24] R. Pelzer, U. Künzel, Wochenblatt für Papierfabrikation **134** (2006) 1320.
- [25] U. Künzel, P.-C. Le, ipw – Das Papier **9** (2003) 37.
- [26] Sachtleben Chemie GmbH, Erfahrungen mit innovativen Aluminiumprodekten im Papierherstellungsprozess, Wochenblatt für Papierfabrikation **19** (2007) 1035.
- [27] N. O. Bergh, H. Röper, H. Koebernick, Wochenblatt für Papierfabrikation, Nr. 1, (1997) 1.
- [28] Zahlen und Fakten zur Stärke-Industrie, Fachverband der Stärke-Industrie e.V., Bonn, 2004.
- [29] W. Baumann, B. Herberg-Liedtke, Papier Chemikalien, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [30] H. Meixner, W.J. Auhorn, M. Gercke, Das Papier **10A** (1998) V35.
- [31] S. Jovanović, M. Krgović, D. Ošap, Hem. Ind. **61** (2007) 171.
- [32] R. Klein, H. Grossmann, Wochenblatt für Papierfabrikation **123** (1995) 871.

SUMMARY**HARMFUL SUBSTANCES AND THEIR REMOVAL FROM PAPER PULP AND AND CIRCULAR WATER STREAM**Slobodan Jovanović¹, Milorad Krgović¹, Danijela Ošap²¹Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade²Board factory "UMKA", Umka – Belgrade

(Professional paper)

This work shows a systematic review of the cause for intensive increase of harmful substances in paper pulp and circular water streams during last twenty years, as well as their negative influence on productivity of paper machines and quality of produced paper or board. A brief description of methods for determining the content of harmful substances in paper pulp and circular water stream, substances used for fixation and deactivation of harmful substances, as well as processes used for removing harmful substances from paper pulp and circular water stream for the purpose of smooth production of paper and board with desired properties are given.

Key words: Harmful substances • Fixates • Removal operations

Ključne reči: Štetne supstance • Sredstva za fiksiranje • Operacije uklanjanja