

UNIwersytet Gdański

WYDZIAŁ CHEMII



TECHNOLOGIA PRZETWARZANIA ODPADÓW

Usuwanie druku z makulatury metodą flotacji

Rodzaje, zastosowanie wyrobów przemysłu celulozowego

Papier jest materiałem otrzymywanym w postaci arkuszy przez odsączenie pulpy papierowej na sitach. Papier ma bardzo szerokie zastosowanie. Stosowany jest do przechowywania, rozpowszechniania, przekazywania informacji. Używa się go do zawijania pakowania, przechowywania, transportu towarów. Znajduje zastosowanie w wykańczaniu domów: tapety, papa. Wykorzystuje się go w utrzymaniu higieny, czystości: podpaski, pieluchy jednorazowe, chusteczki higieniczne, ręczniki papierowe, papier toaletowy. To tylko kilka głównych zastosowań papieru.

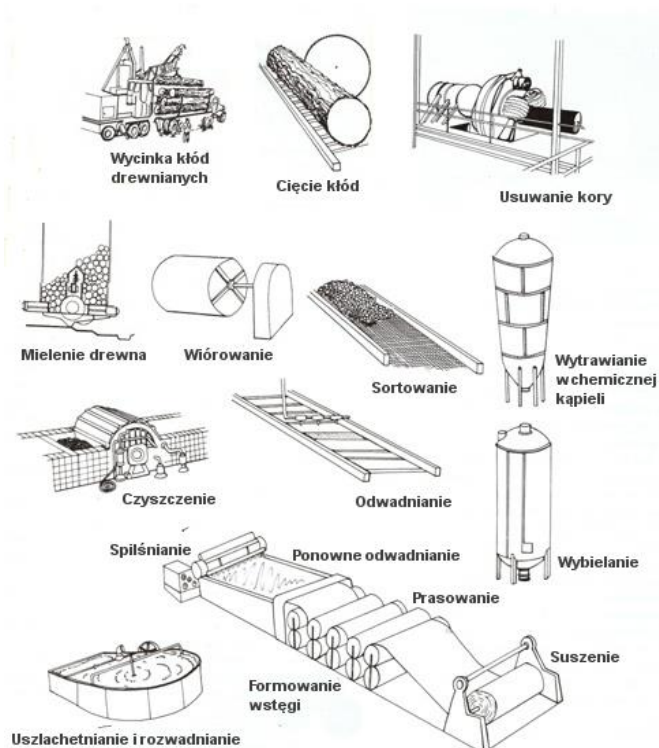
Światowa produkcja papieru wynosi rocznie ponad 300 mln ton. Uzyskanie tak ogromnych ilości papieru bez stosowania recyklingu nie byłoby możliwe. Szacuje się, że w 2015 roku każdy mieszkaniec Polski zużyje 115 kg papieru. Z jednej tony makulatury poddanej recyklingowi otrzymać można 900 kg papieru. Papieru nie można przerabiać w nieskończoność bez pogorszenia jego właściwości. Wobec aktualnych możliwości technologicznych, szacuje się, że włókna wtórne mogą być przerabiane, z zachowaniem jakości, trzy- lub czterokrotnie. Odpady, jakie powstają w procesie recyklingu papieru, stanowią 7-35% całości dostarczonej makulatury. Są one spalane lub składowane i przerabiane. Recykling tony makulatury to ogromna oszczędność energii (65% oszczędności w stosunku do energii zużywanej w procesie produkcji papieru z włókien pierwotnych) oraz redukcja zanieczyszczeń wody (o 35%) i powietrza (o 74%).

Produkcja papieru i kartonu

Papier do ok. 1800 roku n.e. otrzymywany był głównie z bawełny i lnu. Obecnie większość papieru otrzymuje się z drewna drzew iglastych, a niewielkie ilości z bawełny czy lnu. Na proces produkcji papieru z drewna składa się (Rys.1):

1. okorowywanie,
2. kawałkowanie,
3. rozwłóknianie (wytwarzanie pulpy papierniczej)
 - a) ścieranie lub
 - b) termiczno chemiczna dezintegracja,
4. przemywanie ,
5. bielenie,
6. przemywanie,

7. odsączanie na sitach,
8. prasowanie i belowanie.



Rysunek 1 Schemat poglądowy ilustrujący proces produkcji papieru

Materiałem do produkcji pulpy papierniczej jest głównie drewno z drzew iglastych jak sosna czy świerk. Drewno zawiera trzy biopolimery:

1. ligninę 20-30%,
2. celulozę 50%,
3. hemicelulozę 20-30%.

Zawiera również: żywice, garbniki, substancje, oleiste, substancje aromatyczne są to tak zwane substancje ekstrakcyjne.

Celuloza i lignina stanowią błonę komórkową między innymi komórek zwanych włóknami drzewnymi.

W procesie produkcji pulpy papierowej włókna celulozy oddziela się od związanej z nimi ligniny. Stosuje się następujące metody produkcji pulpy papierowej:

1. metodę mechaniczną,
2. metodę chemiczną:
 - a) „siarczanową” metodę tzw. „Krafta” (czynnikami wspomagającymi jest NaOH i Na₂S),
 - b) siarczynową.

W metodzie mechanicznej produkcji pulpy papierniczej drewno jest rozdrabniane mechanicznie następnie ucierane w odpowiednich młynach. Następuje wyodrębnienie włókien celulozowych i oddzielenie ich od ligniny. Większość ligniny pozostaje w pulpie.

W metodzie chemicznej rozwłóknienie i wyodrębnienie włókien celulozowych dokonywane jest dzięki działaniu chemikaliów.

W metodzie „Krafta” są nimi wodorotlenek sodu i siarczek sodu. Lignina jest rozpuszczana i odsączana od włókien celulozy. Decydujące działanie w usuwaniu ligniny odgrywają jony S^{2-} . Otrzymywana pulpa jest ciemnobrązowa a papier wytworzony z niej jest „mocny”. Mocny po niemiecku oznacza kraft. Stąd nazwa tej metody produkcji pulpy.

Oprócz metody stosującej NaOH i Na_2SO_4 (Na_2S) w zakładach celulozowych stosuje się siarczan (IV) sodu w środowisku kwaśnym lub obojętnym.

Jeżeli pulpa ma zostać użyta do produkcji białego papieru to bez względu na sposób jej otrzymywania musi być poddana bieleniu. Do bielenia pulpy stosuje się, zamiennie: chlor, tlenek chloru, nadtlenuk wodoru.

Zagospodarowanie wyrobów papierniczych

Wyroby papiernicze zagospodarowuje się przez:

1. recykling,
2. spalanie,
3. kompostowanie,
4. składowanie.

Recyklingowi poddaje się część odpadowego strumienia odpadów celulozowych.

Wyodrębnia się kilka grup odpadów celulozowych, które w prosty sposób można poddać recyklingowi. Są to:

1. obrzynki z drukarni, biur i innych instytucji,
2. kartony,
3. prasa codzienna,
4. tygodniki,
5. kartoniki po napojach.

Najłatwiejsze do zagospodarowania są dwie pierwsze grupy. Jeżeli chcemy wykorzystać makulaturę z prasy codziennej lub tygodników do wydrukowania nowych gazet musimy poddać ją procesowi odbarwiania. Najtrudniej uzyskać papier z kartoników po napojach.

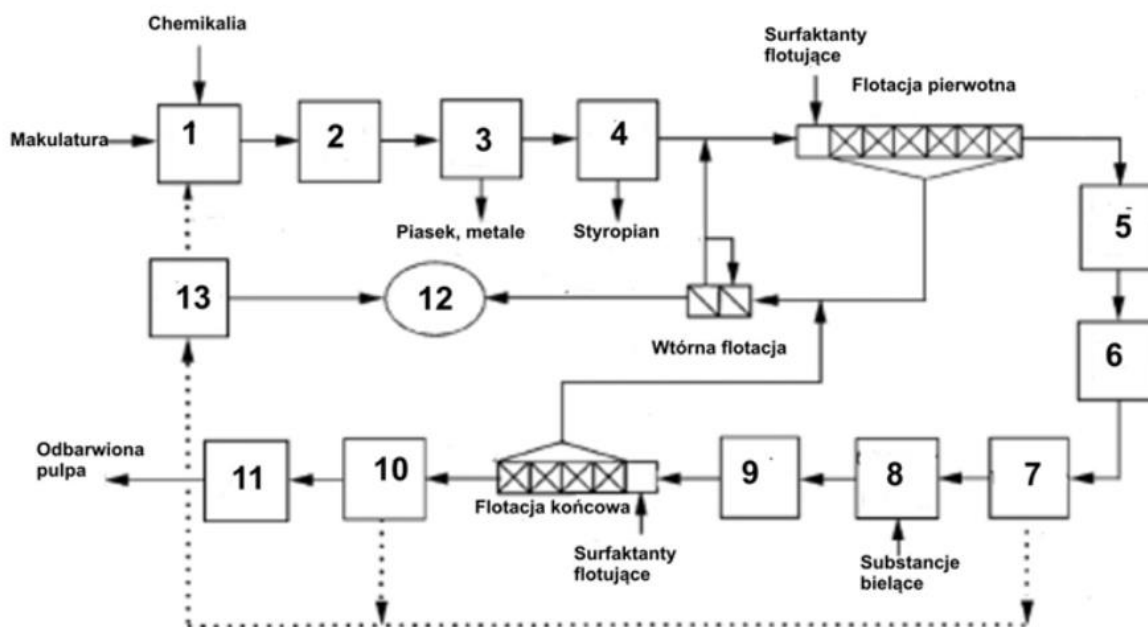
Metody odbarwiania papieru.

Odbarwianie papieru (z ang. *deinking*) polega na usuwaniu farby drukarskiej z zadrukowanej masy papierowej. Podatność na usuwanie druku zależy od: jakości papieru, rodzaju farby i metody drukowania. Najłatwiej usuwa się druk offsetowy. Usunięcie druku wykonanego na drukarkach atramentowych, laserowych czy kserokopiarkach jest trudne do przeprowadzenia.

Wyróżnia się następujące etapy w procesie usuwania druku:

1. namaczanie,
2. rozwłóknianie,
3. usuwanie różnego rodzaju zanieczyszczeń (piasek, elementy metalowe, tworzywa sztuczne),
4. oddzielenie farby za pomocą flotacji lub filtracji,
5. zagęszczanie pulpy,
6. bielenie,
7. przemywanie.

Na Rys.2 przedstawiono schemat typowej linii technologicznej odzysku papieru z makulatury z zastosowaniem flotacyjnego usuwania farby drukarskiej.



Rysunek 2 Schemat typowej linii technologicznej odzysku papieru z makulatury z zastosowaniem flotacyjnego usuwania farby drukarskiej: 1-rozwłókniacz, 2-zasobnik materiału wsadowego, 3-separator hydrauliczny, 4-sito, 5-separator hydrauliczny, 6-sito, 7-zagęszczacz, 8-dysperger, 9-wieża bieląca, 10- urządzenie myjące, 11-zasobnik odbarwionej pulpy, 12-odpad, 13-odstojnik

W czasie namaczania i rozwłókniania prowadzonych w wodzie z odpowiednimi chemikaliami włókna celulozowe (pulpa) oddzielane są od drobinek farby, wypełniaczy i innych dodatków uszlachetniających. W rozwłókniaczu proces oddzielania drobinek farby uzyskiwany jest na drodze mechanicznej poprzez mieszanie zawiesiny wodnej wsadu makulaturowego. Włókna celulozy z przyczepionymi cząstkami farby drukarskiej ocierają się jedno o drugie, co powoduje odrywanie się cząstek farby od włókien celulozy. Dodatki chemikaliów wspomagają rozwłóknianie, poprawiają biel pulpy. Wędrują następnie do komory flotacji gdzie wspomagają proces wydzielania farby.

W Tabeli 1 przedstawione są chemikalia stosowane w procesie odbarwiania i ich rola.

Tabela 1 Rodzaj chemikaliów używanych w procesie odzysku papieru

Lp.	Dodatek	Rola w procesie odbarwiania
1	NaOH	Regulacja pH Rozluźnianie, spulchnianie włókien Ułatwianie odrywania farby drukarskiej
2	H ₂ O ₂	Rozjaśnianie, bielenie pulpy
3	Czynnik powierzchniowo czynny – palmitynian sodu	Czynnik pianotwórczy
4	Ca ²⁺	Tworzenie mydeł wapniowych
5	Na ₂ SiO ₃	Wiązanie metali rozkładających H ₂ O ₂

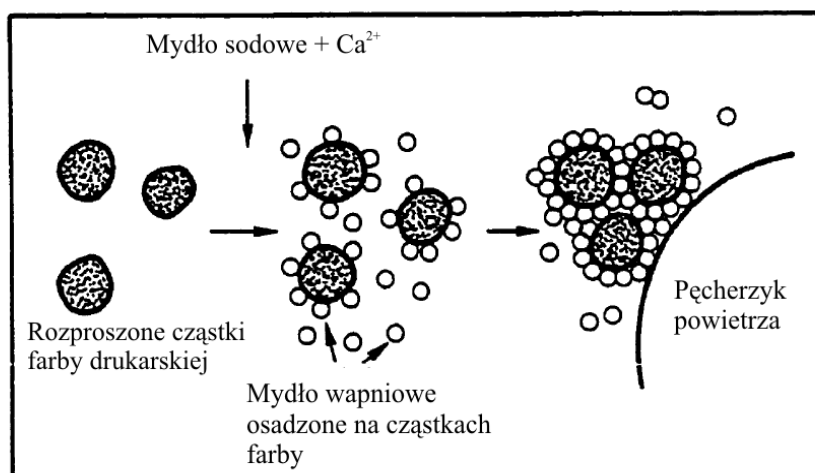
Flotacja

Następnym po rozwłóknianiu etapem odbarwiania papieru jest flotacja. W procesie flotacji wykorzystuje się różnicę w zwilżalności cząstek zawiesiny. Jeżeli mamy w wodzie cząstki hydrofilowe, dobrze zwilżalne i hydrofobowe słabo zwilżalne o średnicy od 10 do 150 µm i przepuścimy przez taki układ pęcherzyki powietrza (wdmuchując gaz od dołu) to cząstki hydrofobowe utworzą z pęcherzykami agregaty i zostaną wyniesione na powierzchnię. Flotacja została pierwotnie wykorzystana do wzbogacania rud. W czasie flotacji dodaje się do wodnej zawiesiny, którą chcemy wzbogacić:

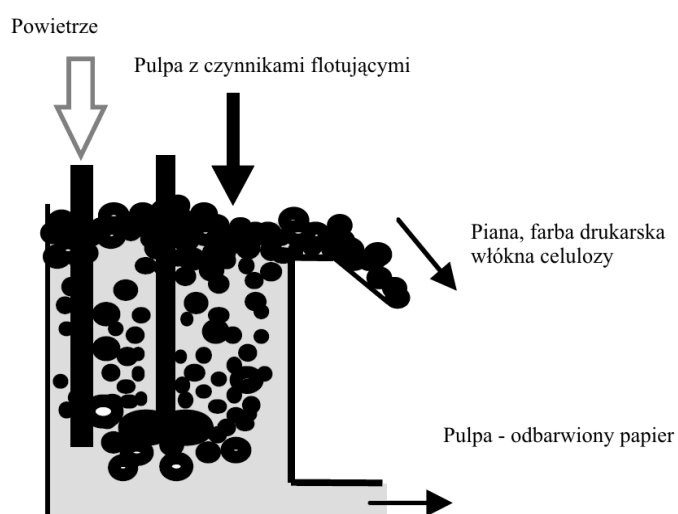
1. kolektor – związek adsorbujący się na powierzchni jednego ze składników, powodujący jego hydrofobowość,
2. speniacz – związek obniżający napięcie powierzchniowe, ułatwiający powstawanie piany i tworzenie się bąbelków powietrza,
3. modyfikator – związek wspomagający flotację.

Rozwłókniona pulpa zawiera hydrofilowe włókna celulozy i cząstki farby drukarskiej. Dodany do pulpy palmitynian sodu (mydło sodowe) działa we flotatorze, jako speniacz. Ułatwia tworzenie się piany na powierzchni pulpy znajdującej się we flotatorze. Palmitynian

wapnia, tak zwane mydło wapniowe, powstający w reakcji palmitynianu sodu z jonami wapnia pełni rolę zbieracza (kolektora). Osadza się na powierzchni cząstek farby drukarskiej i modyfikuje ich powierzchnię tak, że stają się słabo zwilżalne (hydrofobowe). Zmodyfikowane w ten sposób cząstki farby tworzą z pęcherzykami powietrza wdmuchiwanego od spodu flotatora aglomeraty. Jako lżejsze do wody twory te gromadzą się, w postaci piany na powierzchni flotowanej zawiesiny. Skąd są usuwane wraz z pianą i częścią włókien celulozowych. Odbarwiony papier pozostaje we flotatorze. Proces powstawania aglomeratów przedstawiony jest na Rysunku 3, natomiast działanie flotatora ilustruje Rysunku 4.



Rysunek 3 Schemat poglądowy powstawania aglomeratów: cząstki farby drukarskiej, mydło wapniowe oraz pęcherzyk powietrza



Rysunek 4 Schemat poglądowy flotacyjnego odbarwiania papieru

Wykonanie ćwiczenia

Część I:

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z podstawowymi operacjami procesu odzysku pulpy papierowej z makulatury: rozwłóknianie, flotacyjne usuwanie farby drukarskiej. Studenci zapoznają się również ze sposobem otrzymywania papieru czerpanego.

Wykonanie

1. Naważyć 40 g makulatury, podrzeć (pociąć) na kawałki około 2x2 cm.
2. Zalać makulaturę wrzątkiem i moczyć przez 60 minut.
3. Odsączyć rozmoczony papier na przetaku.
4. Przenieść namoczony papier do rozwłókniacza.
5. Dodać do rozwłókniacza ciepłą wodę z kranu i wrzątek, zimną wodę w takich proporcjach, aby temperatura zawiesiny była równa około 60 °C.
6. Dodać do rozwłókniacza, „chemikalia” w następujących ilościach.

Tabela 2 Objętości „chemikaliów” dodawanych do rozwłókniania

Lp.	Składnik rozwłóknianej zawiesiny	Objętość składnika
1	1 M r-r chlorku wapnia	8 cm ³
2	NaOH r-r 20%	1,4 cm ³
3	Szkło wodne moduł R-145	1,5 cm ³
4	Mydło 10% r-r H ₂ O	2,8 cm ³
5	H ₂ O ₂ 5% r-r H ₂ O	5,5 cm ³

7. Umieścić mieszadło w rozwłókniacza wykonując polecenia prowadzącego.
8. Zamknąć rozwłókniacz, włożyć wtyczkę mieszadła do gniazda sieciowego.
9. Włączyć mieszadło, pokrętelem nastawić szybkość 500 obr/min, mieszać przez 5 min., stopniowo zwiększać szybkość mieszania do 1600 obr/min. Mieszać następnie z tą szybkością przez 30 minut. Wyłączyć mieszadło. Wykonując polecenia prowadzącego wyjąć mieszadło z rozwłókniacza.
10. Przenieść zawartość rozwłókniacza do flotatora. Uzupelnąć ciepłą wodą z kranu i wrzątkiem (w sumie 7 dm³) tak, aby temperatura we flota torze wynosiła około 60 °C. Dodać 8 cm³ 1 M CaCl₂.

11. Włożyć wtyczkę mieszadła do gniazda sieciowego. Włączyć mieszadło, pokrętelem nastawić szybkość 500 obr/min mieszać przez 10 min., stopniowo zwiększać szybkość mieszania do 1800 obr/min.
12. Mieszać zawartość flotatora przez 30 minut zbierając pianę z farbą drukarską za pomocą ekierki do kuwety. Wykonując polecenia prowadzącego wyjąć mieszadło z rozwłóknacza.
13. Wykonać kartkę A5 papieru czerpanego:
 - a) przelać zawartość flotatora do pojemnika,
 - b) zamieszać zawiesinę odbarwionego papieru,
 - c).zaczepnąć zawiesinę na sito z nakładką,
 - d) odstawić sito do odcieknięcia wody,
 - e) zdjąć nakładkę z sita,
 - f) wysuszyć otrzymaną kartkę papieru.

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Opis i schemat ideowy przeprowadzonego ćwiczenia.
2. Obserwacje.
3. Obliczenia.
4. Krytyczną analizę wyników i wnioski.
5. Protokół laboratoryjny podpisany przez prowadzącego ćwiczenia.

Protokół laboratoryjny z ćwiczenia
Usuwanie druku z makulatury metodą flotacji.

Data wykonania ćwiczenia:

Grupa:.....

.....

.....

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

Masa makulatury użytej do ćwiczenia

Masa otrzymanego papieru czerpanego

Podpis prowadzącego

.....

- WZÓR sprawozdania –

Grupa

Data.....

.....

.....

(Imię i Nazwisko)

Technologia Chemiczna – Sprawozdanie z ćwiczenia
USUWANIE DRUKU Z MAKULATURY METODĄ FLOTACJI

Cel ćwiczenia:

Krótki opis przebiegu doświadczenia:

Obliczenia:

Wnioski: