

Oldott anyagok feldúsulása a retúrvízben, és annak hatása a rostok és a papír jellemzőire

Dr. Hernádi Sándor

Papíripari Kutatóintézet Kft., Budapest

A környezetvédelmi előírások, valamint a gazdasági megfontolások eredőjeként a papíripar egyre nagyobb mennyiségben használ fel szekunderrostokat. A szekunderrost felhasználás során a már egyszer használt papír rostosításakor nagy mennyiségű oldott, illetve kolloid anyag kerül a gyártási vízbe. A gyártási vízben lévő oldott és kolloid anyagok koncentrációja a vízkörök zárásával egyre nagyobb mértéket ölt, és elérhet egy olyan szintet, ami felett gyártási nehézségek lépnek fel, illetve a jelentkező káros hatások miatt az előállított papír használati tulajdonságai is romlanak. A retúrvízben lévő, az összes szárazanyag-tartalommal jellemezhető anyagokat további alcsoportokra bontva, átlagosan az **1. táblázatban** közölt adatokat kapjuk. Az 1. táblázat adatait elemezve látható, hogy a lebegőanyagot szűréssel, flotálással vagy szedimentálással eltávolítva, az eredeti érték mintegy 65–70%-a visszamarad oldott vagy kolloid állapotban. Az oldott ill. kolloid anyagok megoszlása

az eredeti szárazanyag-tartalomban: kb. 20–25% a szerves anyag (oldott sók, becsomagolt oldódó árumaradványok), 45–50% a gyártás során adagolt segédanyag, lebomlott lignin és szénhidrát-származék, a becsomagolt áruból kioldódó vagy kolloidálisan diszpergálódó szerves anyag.

Korábban beszámoltunk arról, hogy a szerves oldott sók feldúsulása milyen hatással lehet a gyártott papír minőségére [1]. Megállapítottuk, hogy az író-nyomópapírok esetében már 3–4 g/l só-koncentráció felett jelentős zavarok tapasztalhatók az enyvezésben, valamint a szilárdsági jellemzőkben. Irodalmi adatok szerint az oldott sók koncentrációja az író-nyomópapírok gyártása során elérheti a 2–8 g/l-es szintet, míg a hullámalappapírt gyártó gép vízrendszerében a sókoncentráció a körvívzárás mértékétől függően 8–20 g/l is lehet.

A hullámalappapírokat gyártó gépek vízrendszerében a megnövekedett sókoncentráció mellett a retúrvízben feldúsuló szerves anyagok

Retúrvíz összes szárazanyag-tartalma, 100 %			
Lebegő anyag 30–35 %		Oldott és kolloid anyagok 65–70 %	
Szervesetlen anyag 10–15%	Szerves anyag 20–25%	Szervesetlen anyag 20–25%	Szerves anyag 45–50%
Becsomagolt árumaradványok, por (pl. cement, gipsz, homok stb)	Rosttörmelék, durva diszperz szerves anyagok, fóliamaradványok, stickies stb.	Szervesetlen sók (Na_2SO_4 , CaHCO_3 , MgSO_4 , MgHCO_3 , NaCl , stb.) becsomagolt árumaradványok (só, mútrágya, mosópor, stb.)	keményítő-származékok, lignin-bomlástermékek, szénhidrátok (cellulóz, hemicellulóz, stb.) extrakt anyagok, szerves segédanyagok (retenciós szerek, színezékek gyanták, zsírok stb.) A becsomagolt áruból származó anyagok (pl. tejpor, kazein, cukor, liszt, kakaó, kávé, stb.)

1. táblázat: A retúrvíz szárazanyag-tartalmának összetétele

számos kedvezőtlen hatással járnak, amelyek elsősorban a gép üzemelésében a szakadások, lerakódások és nyálkásodás miatt okoznak problémát, de bizonyos esetekben a gyártott papír minősége is jelentős mértékben romolhat.

Jelen munkában arra kerestünk választ, hogy a szerves anyagok feldúsulása milyen mértékben hat egy 100%-ban hulladékpapírból rostosított pép jellemzőire, magának a retúr-víznek az összetételére, valamint az előállított próbalapok fizikai-mechanikai jellemzőire.

Anyagok és módszerek

A kísérletek során nyersanyagként 100% hullámhulladékot használtunk, amit úgy rostosítottunk, hogy az első rostosítást csapvízben végeztük, majd az újabb adagok rostosítása mindig az előző rostosítás vizével történt. A rostosításokat SCAN dezintegrátorban 30 g/l-es koncentrációnál 25 percig végeztük. Modellkísérletekről lévén szó, az előzőekben vázolt rostosítást ötször végeztük el, a rostosításkor friss vizet nem használtunk, így a körvíz zárása kb. 100%-nak vehető.

A rostosítás után a kapott szuszpenzióból a SR^o, a víztelenedési idő és a WRV-érték meg-

határozásához egy adagot félretettünk, majd a szuszpenzió további részét papírgépi szítán leszűrtük, és a szűrletből összes szárazanyag-, lebegőanyag- és oldottanyag-méréseket végeztünk. Az oldott anyagból mértük a szerves anyag mennyiségét (hamutartalom), illetve meghatároztuk a szerves anyag UV-abszorpcióját, és ebből a korábbi metodika szerint meghatároztuk a KOI értéket [2]. Ellenőrzés céljából néhány esetben hagyományos bikromátos módszerrel is végeztünk méréseket.

Végül az egyes rostosítások során kapott rostsuszpenziókból R-K lapképzőn 90g/m² névleges laptömegű próbalapokat állítottunk elő, és vizsgáltuk azok szokásos paramétereit.

Ezek után a laboratóriumi eredményeket összehasonlítottuk két magyar illetve egy olasz papírgyár papírgépeinek vízrendszerével, a rostsuszpenzió tulajdonságainak és a gyártott papíroknak a jellemzőivel [3].

Eredmények és értékelésük

Az ismételt rostosítások után kapott „szítavíz”, valamint a rostanyag vizsgált jellemzőit a **2. táblázatban** mutatjuk be.

Szítavíz	I. rostosítás	II. rostosítás	III. rostosítás	IV. rostosítás	V. rostosítás
pH	7,5	7,65	7,6	7,5	7,5
Vezetőképesség, mS	0,67	0,66	0,66	0,71	0,80
Szárazanyag, g/l	1,856	3,104	3,664	4,336	5,132
Hamu %(600 °C)	34,27	24,1	22,82	23,89	22,45
Lebegő anyag, g/l	0,609	0,781	0,832	1,215	1,345
Oldott anyag, g/l	1,247	2,323	2,832	3,121	3,787
Oldott szerves anyag, g/l	0,710	1,80	2,27	2,37	3,12
Oldott szerves anyag, g/l	0,53	0,52	0,61	0,71	0,66
Hamu, % (600 °C)	42,86	22,22	19,85	24,21	17,63
Turbiditás, NTU	44	271	655	846	1070
Abszorbancia, 254 nm	0,17	0,346	0,612	0,697	0,849
Rostanyag	I. rostosítás	II. rostosítás	III. rostosítás	IV. rostosítás	V. rostosítás
Őrlésfok, °SR	31	32	33	35	40
Víztelenedési idő, s	25,5	29,9	30,8	33,0	34,8
Vízvisszatartás, %	130,9	136,2	139,9	150,6	152,8

2. táblázat: Rostanyag és a víz jellemzői

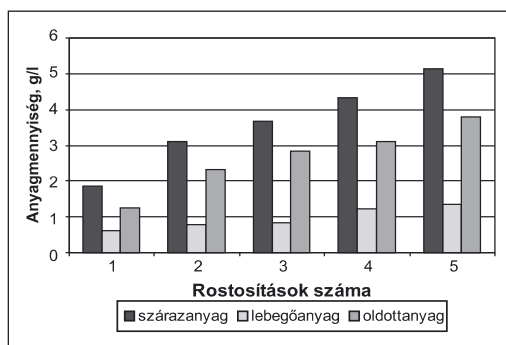
A szitavíz egyes mért paramétereit, az egyes rostosítások után, az előzetes elvárásoknak megfelelően, jelentős mértékben változtak. A legkevésbé a víz pH-értéke és vezetőképessége változott. Ez azt mutatja, hogy az ötszöri rostosítás során alkalmazott rostosítandó papírból aránylag kevés olyan szervesetlen anyag oldható ki, ami a vízbe kerülve a vezetőképességet, illetve a pH-értéket befolyásolhatja.

A vezetőképesség egyébként szorosan összefügg az oldott szervesetlen anyag mennyiségével. Az első rostosításhoz csapvizet használtunk, amelynek oldottanyag-tartalma 0,44 g/l, vezetőképessége 0,58 mS volt. Látható, hogy a vezetőképesség az oldott szervesetlenanyag-tartalommal együtt a „szitavíz” ismételt felhasználása során enyhén emelkedik.

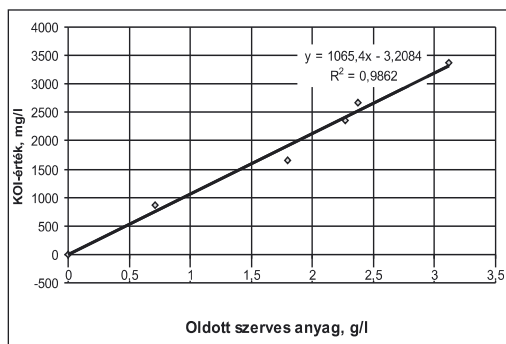
Az egyes rostosítások után mért szárazanyag-tartalmakat, lebegőanyag-tartalmakat és oldott szervesanyag-tartalmakat az **1. ábra** szemlélteti. Látható, hogy az ismételt rostosítások hatására a fenti paraméterek értékei jelentősen növekedtek. A szárazanyag-tartalom átlagosan 0,8–1,2 g/l-rel, a lebegőanyag-tartalom 0,1–0,3 g/l-rel, az oldott szervesanyag-tartalom 0,8–1,0 g/l-rel növekszik az egyes rostosítási lépéseknél. Az 1. és az 5. rostosítást összehasonlítva látható, hogy az összes szárazanyag durván háromszorosára, a lebegőanyag kétszeresére, míg az oldott szervesanyag koncentrációja több mint négyeszeresére növekedett.

A lebegőanyag szűrőpapíron történt eltávolítása után kapott szűrlet zavarossága különösen az 1. és a 2. rostosítás utáni vízben 44 NTU-ról 271 NTU-ra növekszik, ez hatszoros növekedés. A továbbiakban a növekedés üteme lelassul, bár abszolút értékben mérhető további növekedés. Az oldott szervesanyag mennyisége szoros korrelációban van a kálium-bikromátos módszerrel mért KOI nagyságával, amint az a **2. ábrából** is kiténik. A korrelációs együttható az adott rendszerben: $r^2 = 0,986$, ami egyértelmű függvénykapcsolatra utal. Az ábrán lévő lineáris összefüggés alapján ismételtlen beigazolódnak az a megállapítás, hogy az OCC szekunderrostokat feldolgozó rendszerben a víz-

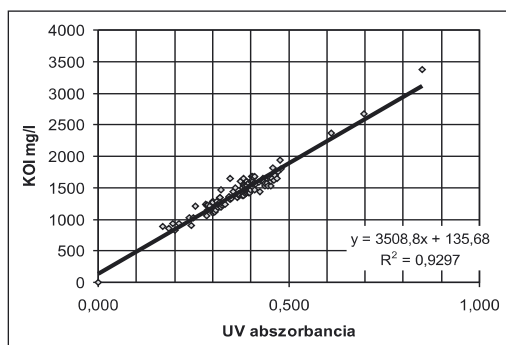
ben lévő oldott szervesanyag minden grammja durván 1 000 mg/l KOI-nak felel meg. Korábbi tanulmányok alapján számítottunk arra, hogy a KOI-értékeket a vízben lévő oldott anyagok UV-sugárzás elnyelése alapján is meg lehet határozni. A **3. ábrán** 105 mérési adatpár alap-



1. ábra. A rostosításhoz használt víz jellemzői az egyes lépések után



2. ábra. Az oldott szerves anyag és a KOI közötti összefüggés



3. ábra. Összefüggés a KOI és az UV-abszorbancia között

ján vettük fel a kálium-bikromátos KOI-értékek, valamint a 254 nm hullámhosszú UV-sugárzás elnyeléséből számított abszorbancia értékek közötti összefüggést. Az ábrából látható, hogy az UV-abszorbancia = f(KOI) összefüggés lineáris regresszióval leírható, a regressziós együttható: $R^2 = 0,929$. Ez azt mutatja, hogy adott esetben a KOI értéke jó közelítésben meghatározható az UV-abszorbancia adataiból, ami a bikromátos módszerhez képest nagyságrendileg gyorsabb, és nincs szükség hozzá költséges tesztszövekre sem.

A rostanyag paramétereinek változása az egyes rostosítások után

A rostszuszpenzió őrlésfoka, a víztelenedés mértéke, valamint a WRV (vízviszatarító képesség) is nagy mértékben változik az egyre több lebegő és oldott anyagot tartalmazó rostosító víz hatására. Tiszta csapvízben végzett rostosítás után az OCC anyagból előállított rostszuszpenzió őrlésfoka $31\text{ }^\circ\text{SR}$, víztelenedési ideje 25,5 s, a vízviszatarítás mértéke 130,9% volt. Ezek az értékek az újbóli vízfelhasználással végzett rostosítások során jelentősen növekedtek. Az 5. rostosítás után pl. az őrlésfok 31-ről $40\text{ }^\circ\text{SR}$ -ra, a víztelenedési idő 25,5-ről 34,8 s-ra és a WRV-érték 130,9-ről 152,8 %-ra növekedett. A fenti paraméterek ilyen irányú változása döntő mértékben a „szitavízben” feldúsuló lebegőanyagok (törmelékrostok, finomanyag, stb.) következménye, amelyek hidrofilitása, valamint fajlagos felületük nagysága határoz-

za meg a fenti rost – víz kölcsönhatás mibenlétét és mértékét.

Üzemi körülmények vizsgálata

OCC anyagból rostosított szekunderrostszuszpenziót vizsgáltunk 3 gyárban, 2 magyar és 1 olasz gyár esetében, majd az adott rostszuszpenziókból üzemi papírgépen gyártott papírokat, illetve az egyes papírgépek szitavizét vizsgáltuk meg a labor körülmények között is vizsgált paraméterekre.

Az egyes gyárakban használt OCC anyagok rostosításakor kapott vizek vizsgálati eredményeit a **3. táblázatban** foglaltuk össze. Az eredményeket a 2. táblázat 1. rostosítási adataival összehasonlítva látható, hogy a 3. táblázat adatai hasonlóak, bár az adatokat bizonyosan az OCC papírok minőségében fennálló különbségek befolyásolják. Így nyilvánvaló, hogy az OL1 gyárban használt anyag jelentősen eltér a HU1 és HU2 gyárban használt papírhulladéktól. Valószínű továbbá az is, hogy az egyes gyárakban más és más minőségű vizet használnak, és ez is megmutatható a kapott paraméterek számszerű értékeiben.

A **4. táblázat** a papírgépek szitavizeinek elemzését mutatja. A gyári szitavizek esetében egy olyan állapotban került sor a minták vételére, amikor a papírgépi rendszerben az anyagkoncentráció stabilizálódott, így a feldúsulási tényező stabil állapotot vett fel. A feldúsulási tényező, mint ismeretes, a körvíz zárásának, végső soron a felhasznált frissvíz mennyiségé-

Paraméter	Papírgyár		
	HU-1	HU-2	OL-1
pH	7,5	7,6	7,6
Vezetőképesség, mS	0,61	0,74	1,66
Szárazanyag, g/l	1,26	2,25	2,56
Hamutartalom, %	28,4	21,8	44,6
Lebegőanyag, g/l	0,18	0,48	0,56
Oldott anyag, g/l	1,08	1,77	2,00
Oldott szervesanyag, g/l	0,75	1,28	0,86
KOI, mg/l	879	1310	893

3. táblázat. Gyári OCC anyagok rostosítása utáni vízparaméterei

Paraméter	Papírgyár		
	HU-1	HU-2	OL-1*
pH	6,7	6,0	6,5
Vezetőképesség, mS	1,95	2,45	4,15
Száranyag, g/l	3,94	8,11	8,60
Hamutartalom, %	45,3	34,3	44,5
Lebegőanyag, g/l	1,44	2,90	2,25
Oldott anyag, g/l	2,50	5,21	6,35
Oldott szervesanyag, g/l	1,37	4,32	5,05
Turbiditás, NTU	50	174	352
KOI, mg/l	1343	4387	5050
Fajlagos frissvíz-felhasználás, m ³ /t papír	21	7	4,5

*Megjegyzés: 12 különböző időben vett minta átlaga

4. táblázat. Gyári szitavizek paramétere

	I. rostosítás	II. rostosítás	III. rostosítás	IV. rostosítás	V. rostosítás
Négyzetmétertömeg, g/m ²	90,3	90,0	89,8	89,5	93,9
Vastagság, mm	0,162	0,158	0,160	0,157	0,162
Szakítási mutató, kNm/kg	44,10	44,02	47,74	47,16	45,23
Munkafelvétel, J/kg	702,9	643,5	746,9	736,7	699,0
Nyúlás, %	2,38	2,18	2,16	2,32	2,30
Repszéti mutató, kPam ² /g	2,84	2,76	2,38	3,00	2,76
Tépesi mutató, mNm ² /g	11,55	10,86	10,80	11,09	11,06
SCT, kN/m	1,745	1,813	1,810	1,830	1,924

5. táblázat. A különböző rostosítások után készült próbalapok vizsgálati eredményei

	HU-1	HU-2	OL-1
Négyzetmétertömeg, g/m ²	129,3	107,8	137,1
SCT, kN/m	2,73	2,83	2,98
CMT ₃₀ , N	186	179	180
Repszéti mutató, kPa m ² /g	2,09	2,18	1,58
Szakítási mutató, kNm/kg	45,8	34,7	32,7
Munkafelvétel, J/kg	609,3	471,5	463,0
Nyúlás, %	2,25	2,32	2,26
Hamutartalom, %	11,3	10,7	14,7

6. táblázat. Üzemileg gyártott hullámalappapírok fizikai-mechanikai tulajdonságai

nek függvénye [4]. Jól látszik ez a 4. táblázat adataiból, hiszen minél kevesebb a fajlagos frissvíz-felhasználás, annál „dúsabb” a szitavíz. A 4,5 m³/t vízfogyasztásnál a 21 m³/t vízfogyasztással szemben a szitavíz száranyag-tartalma több mint a duplája, az oldott szerves anyagok mennyisége, és ezzel együtt a víz KOI-értéke is majdnem négyszeresére növekedett. Hasonló módon, bár kisebb mértékben változtak a víz egyéb paramétere is.

Az előállított papírok vizsgálata

A laboratóriumi rostosítások során készült szuszpenziókból előállított próbalapok vizsgálati eredményeit az **5. táblázat**, az üzemileg gyártott papírok jellemzőit a **6. táblázat** mutatja be. Meg kell jegyezni, hogy a laboratóriumi próbalapok, illetve az üzemi papírok értékei nem hasonlíthatók össze, mivel az üzemi papírok enyvezőpréss felületkezelést kaptak.

A 4. és 5. táblázat adatait vizsgálva megállapítható, hogy az ötszöri szitavíz-visszaforgatással a vízben feldúsuló anyagok mennyisége jelentősen megnőtt, ezzel együtt a vizsgált rostjellemzők nagy mértékben változtak, ennek ellenére a próbalapok paramétereinek változása nem szignifikáns. Ahhoz, hogy szignifikáns változásokat kapjunk, a visszaforgatások számát jelentősen növelni kellene, ami viszont mérés technikai és metodikai nehézségek miatt nehezen kivitelezhető.

A gyári minták mérési eredményeit (lásd 6. táblázat) elemezve megállapítható, hogy a vízrendszer zárásával, és így az oldott és kolloid anyagok feldúsulásával a hullám-alappapírok minősítő SCT- és CMT-értékek szignifikánsan nem változnak, ugyanakkor a szakítási és repesztési mutató csökkenő tendenciát mutat. A CMT- és az SCT-értékek alakulása azonban nem a feldúsulási faktor és a körvízzárás, hanem sokkal inkább az enyvezőprézés felületkezelés függvénye.

Összefoglalás

A retúrvízben feldúsuló oldott és kolloid szerves anyagok vizsgálatára OCC papírhulladékot rostosítottunk. A rostosítás ötször, egymás után az előző rostosítás vizével történt, így modellezve a teljes körvíz-zárást. Megállapítottuk, hogy a retúrvízben az oldott és kolloid anyagok feldúsulása monoton növekszik, a teljes telítődésig azonban sokkal több ciklust kellene elvégezni.

A feldúsulás hatására a rostjellemzők ($^{\circ}$ SR, WRV, víztelenedési idő) jelentős változáson mennek keresztül, ugyanakkor az egyes rostosítások után előállított próbalapok szilárdsági tulajdonságaiban még nem tapasztalható lényeges változás.

A hasonló rostanyagokból hullám-alappapírt gyártó 3 üzemet összehasonlítva megállapítható, hogy a retúrvízben a kolloid és az oldott anyagok feldúsulása a vízkörök zárásának függvénye. Minél nagyobb a zárás mértéke, annál több kolloid és oldott anyag található a körvízben. Az üzemszerűen gyártott papírok szilárdsági értékeit tekintve megállapítható, hogy minél kisebb a frissvíz-felhasználás, annál

kisebb a szakítási és repesztési mutató, de az SCT és a CMT értéke nem változik. Ennek oka a keményítőfős felületkezelésben keresendő.

Irodalom

1. *Hernádi S.*: Papíripar, **49** (1) 8-13 (2005)
2. *Hernádi S., Lele I.*: EPPIC Workshop, Bratislava, 2003.
3. Colloid Control: Characterisation and control of colloids in paper mills recycling recovered paper, FAIR CT 98 3893
4. *Dobbins, R.J., Alexander, S.D.*: TAPPI Journal **60** (12) 120-121 (1977)

Summary

Enrichment of DCM in the white water and its influence on the pulp and paper properties

Enrichment of DCM in the white water was investigated in lab scale by repeated repulping of the OCC waste paper. Altogether five pulping was made consequently in such way that the fiberizing of the waste paper was performed in the water gained in the previous pulping step.

It was observed that the enrichment of DCM in the white water monotonously rised but for the reaching total saturation much more cycles have to be performed. Due to the enrichment of DCM pulp properties/SR $^{\circ}$, WRV, drainage time/underwent on the sufficient changes but contrary to this the measured properties of papers produced from the pulps after each steps of repulping had no changes.

Comparing three mills producing similar papers from OCC waste papers as raw material it was established that enrichment of DCM depends on the closure of the water circuits. The more the water closure is the more DCM has to be found in the white water. Concerning properties of papers produced in the mill conditions it can be stated that tensile and burst indexes decrease if less fresh water is used but the SCT and CMT values did not change the reason of which can be found in the surface treatment on the size press.