

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Maja S. Trumić

**MODEL KINETIKE IZDVAJANJA  
ČESTICA TONERA IZ VODENE  
SUSPENZIJE PAPIRA**

doktorska disertacija

Bor, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Maja S. Trumić

**KINETIC MODEL OF TONER  
SEPARATION FROM FIBER  
SUSPENSION**

Doctoral Dissertation

Bor, 2015

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor: dr Milan Antonijević, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: dr Snežana Milić, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

dr Časlav Lačnjevac, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet u  
Beogradu

Datum odbrane:

## Zahvalnost

Ova teza je urađena na Tehničkom fakultetu u Boru, Univerziteta u Beogradu pod mentorstvom dr Milana Antonijevića, redovnog profesora. Profesoru Antonijeviću se zahvaljujem što mi je omogućio da se bavim ovom aktuelnom tematikom, kao i na korisnim savetima pri tumačenju rezultata i sadržajnim sugestijama tokom izrade ove doktorske disertacije.

Ogromnu zahvalnost dugujem ostalim članovima komisije, dr Snežani Milić, vanrednom profesoru sa Tehničkog fakulteta u Boru i dr Časlavu Lačnjevcu, redovnom profesoru na Poljoprivrednom fakultetu u Beogradu, na saradnji, stručnoj pomoći i na sugestijama pri konačnom formulisanju ove teze.

dr Vladanu Čosoviću, sa IHTM u Beogradu, se zahvaljujem na izuzetnoj saradnji i pomoći u delu koji se odnosi na određivanje DSC-TGA analize tonera.

dr Ljubiši Andriću, sa ITNMS u Beogradu, se zahvaljujem na pruženoj tehničkoj podršci prilikom izrade SEM analiza i dobijanja SEM snimaka čestica tonera.

Danijeli Ošap, diplomiranom tehnologu, iz fabrike papira UMKA zahvaljujem se na pomoći u delu koji se odnosi na određivanje stepena beline.

dr Jovici Sokoloviću, docentu sa Tehničkog fakulteta u Boru, se zahvaljujem na pomoći pri određivanju zeta potencijala tonera.

dr Zoranu Stevanoviću i Jeleni Petrović, iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru, zahvaljujem se na pruženoj tehničkoj pomoći prilikom izrade XRF analiza na uzorcima pepela tonera.

Dobrinki Trujić, Jasmini Stiković, Maji Savić i Ivani Novaković, laborantkinjama sa Tehničkog fakulteta u Boru, zahvaljujem se na pruženoj tehničkoj pomoći prilikom izvođenja eksperimenata.

Najveći deo ove disertacije urađen je na Katedri za MiRT i ovom prilikom se zahvaljujem svim članovima na podršci u toku izrade doktorske disertacije.

I na kraju, najtoplije se zahvaljujem svojim roditeljima, suprugu Milanu i kćerki Kristini, na strpljenju, razumevanju i ogromnoj podršci koje su mi ukazali tokom izrade ove disertacije.



## Model kinetike izdvajanja čestica tonera iz vodene suspenzije papira

### Rezime:

Izdvajanje čestica tonera iz vodene suspenzije papira ispitivano je na sintetičkim uzorcima celuloznih vlakana i čestica tonera da bi se eliminisao uticaj sraslaca vlakno - čestica kao i uticaj krupnoće čestica tonera na efikasnost procesa flotiranja tonera uz konstantan maseni odnos vlakana celuloze i čestica tonera. Takođe da bi se obezbedile iste fizičko hemijske karakteristike tonera kao nakon dezintegracije štampanog papira, sintetički uzorak je pripremljen postupkom topljenja u cilju simuliranja procesa oksidopolimerizacije do koje dolazi prilikom štampanja na laserskom štampaču, usitnjavanjem i prosejavanjem na seriji sita radi dobijanja srednjeg prečnika čestica tonera približnom prečniku pri dezintegraciji štampanog papira. Rezultati analiza SEM i DSC pokazale su da je moguće pripremiti sintetički uzorak koji ima skoro identične fizičko hemijske karakteristike kao i realni uzorak štampanog tonera nakon procesa dezintegracije.

Nakon obrade literature usvojili su se konstantni optimalni parametri u procesu flotacije, temperatura tečne faze, sadržaj čvrste faze, brzina agitacije, protok vazduha, vreme kondicioniranja, dok su promenljivi parametri u procesu flotacije bili vrsta i koncentracija surfakanata (oleinska kiselina koncentracije od  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  do  $2,03 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$  sa ili bez dodatka kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , MIBC koncentracije  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  do  $5,60 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ ), kao i pH vrednost sredine (od pH 3 do 12).

Radi upoređivanja ostvarenih rezultata sa rezultatima iz literature, testiranja i analiziranja kinetičkih modela izdvajanja čestica tonera iz suspenzije papira, definisani su optimalni uslovi pri kojima se ostvaruje dobra selektivnost u procesu flotacije (oleinska kiselina  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  pri pH 9; oleinska kiselina  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$  pri pH 3; MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri pH 7 i 9; MIBC  $2,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri pH 9 i 12). Rezultati eksperimentalnih istraživanja izdvajanja čestica tonera iz vodene suspenzije papira pri definisanim optimalnim uslovima, ukazuju na mogućnost primene postupka flotacije radi dobijanja dobre selektivnosti izdvojenog tonera u proizvodu pene ( $I$ ) i prečišćenih vlakana celuloze u proizvodu otoka ( $Y$ ) preko 90 %, tako da su kinetički modeli (klasičan model prvog

reda, modifikovani model prvog reda Arbiter i modifikovani model prvog reda Magdalinović-Trumić) testirani samo za prikazane optimalne parametre.

Analizom rezultata sva tri kinetička modela došlo se do zaključka da se primenom klasičnog modela prvog reda ne može opisati kinetika izdvajanja tonera iz vodene suspenzije papira pri datim optimalnim uslovima flotiranja, jer nije dobijena veća vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  u odnosu na minimalnu vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2_{min}$ . Ovaj uslov je neophodan da bi se sa određenim brojem tačaka na grafiku mogla dobiti pouzdana korelacija. Takođe, primena modifikovanog modela prvog reda Arbiter, ima limitirajuću upotrebu jer se modelom može opisati kinetika izdvajanja tonera iz vodene suspenzije papira sa dobrim koeficijentom korelacije ( $R^2=0,844 > R^2_{min}= 0,771$ ) samo pri optimalnim uslovima flotiranja, koncentracijama oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  i kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$  u jako kiseljoj sredini, pH 3, i za produženo vreme flotiranja. Međutim, za sve ostale ispitivane parametre modifikovani model prvog reda Magdalinović-Trumić je dao bolje rezultate, i može se konstatovati da je ovo optimalni model za opisivanje kinetike tonera pri definisanim uslovima.

**Ključne reči:** čestice tonera, vlakna celuloze, flotacija tonera, oleinska kiselina, kalcijum hlorid, MIBC, kinetički modeli.

**Naučna oblast:** Tehnološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Hemija i hemijska tehnologija

**UDK:** 622.765.063 (043.3)

## **Kinetic model of toner separation from fiber suspension**

### **Abstract:**

The flotation of toner has been tested on the synthetic samples of the cellulose fibers and toner particles in order to eliminate the influence of middlings: fiber-particle as well as the influence of toner particle sizes on flotation process efficiency of toner accompanied by the constant mass relation between the cellulose fibers and toner particles. In order to provide the same toner physical-chemical features, the same way as after the printed paper disintegration, the synthetic sample has been prepared by the melting procedure in order to achieve the simulation of the process of oxido-polymerization, which occurs during the process of printing on the laser printer, by comminuting and screening on the screen series for the sake of obtaining the middle diameter of the toner particles which would be close to that diameter while the printing paper is being disintegrated. The results of SEM and DSC analyses have shown that it is possible to prepare the synthetic sample which has got almost the same identical physical and chemical features as the real sample of the printed toner after the process of disintegration.

After dealing with literature, there were adopted the constant optimal parameters in the flotation process, the temperature of the liquid state, the content of the solid, the agitation speed, the air flow, the conditioning time, while the variable parameters in the flotation process were a type and a concentration of a surfactant (oleic acid concentration from  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  up to  $2,03 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$  with or without any addition of the calcium chloride  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , MIBC concentration from  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  to  $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ ), as well as the pH value of the medium (from pH 3 to 12).

For the sake of comparing the achieved results to the ones from the Literature, the testing and analyzing of kinetic models of the toner flotation, there were defined the optimal conditions under which it is possible to achieve a good selectivity in the process of flotation (oleic acid  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  with pH 9; oleic acid  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  with pH 7 and 9; MIBC  $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  with pH 9 and 12). The results of the experimental researches relating to the flotation of toner with the defined optimal conditions, point to the possibility of applying the flotation process for the sake of obtaining a good

selectivity of the flotation processed toner in the froth product ( $I$ ) and cleaned fibers cellulose in the sink product ( $Y$ ) over 90%, so that the kinetic models (the classical model of first order, the modified model of first order Arbiter as well as the modified model of first order Magdalinovic-Trumic) tested only for the given optimal parameters.

On the base of the analyzed results all three kinetic models, the conclusion followed that by applying the classical model of first order it is not possible to describe the kinetic of toner separation from fiber suspension under the given optimal conditions of flotation as it was not obtained a higher value of the correlating coefficient  $R^2$  in comparison to the minimal value of the correlating coefficient  $R^2_{min}$ . This condition is necessary for obtaining the confident correlation by a definite number of dots on the graphic. The application of the modified model of first order Arbiter has got also the limited usage because it is possible by this model to describe the kinetics of toner separation from fiber suspension with a good correlating coefficient ( $R^2 = 0,844 > R^2_{min} = 0,771$ ) only under the optimal conditions of flotation, by the concentrations of oleic acid of  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  and calcium chloride of  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$  in a very strong acid medium, with pH 3, as well as the prolonged time of flotation. However, as for all other tested parameters, the modified model of first order Magdalinovic-Trumic gave better results so that it can be stated that it is this optimal model for describing the kinetic of toner under the defined conditions.

**Key words:** toner particles, cellulose fibers, flotation of toner, oleic acid, calcium chloride, MIBC, kinetic models.

**Scientific discipline:** Technological engineering

**Scientific subdiscipline:** Chemistry and Chemical Technology

**UDK:** 622.765.063 (043.3)

## SADRŽAJ

	Str.
<b>1. UVOD</b>	1
<b>1.1. Papir</b>	1
<b>1.2. Tehnologija prerade starog papira</b>	4
1.2.1. Dezintegracija	5
1.2.2. Prečišćavanje	8
1.2.3. Prosejavanje	9
1.2.4. Flotacija	9
1.2.5. Pranje	11
1.2.6. Tretman mulja	12
<b>2. TEORIJSKI DEO</b>	13
2.1. Proces flotacije	13
2.2. Proces štampanja	14
2.2.1. Konvencionalna offset štampa	14
2.2.2. Štampa na laserskom štampaču i fotokopir mašini	17
2.3. Grafičkeboje	22
2.3.1. Konvencionalne offset boje	22
2.3.2. Boje za lasersku i fotokopir štampu - Toneri	25
2.4. Modelovanje procesa flotacije	30
2.4.1. Efikasnost sudara $E_c$ i efikasnost pripajanja $E_a$	34
2.4.2. Efikasnost stabilnosti $E_s$ i efikasnost transfera $E_f$	41
2.4.3. Mehanizam vezivanja čestica boje i vazdušnog mehurića pod uticajem anjonskog surfakanta	43
2.4.4. Mehanizam vezivanja čestica boje i vazdušnog mehurića pod uticajem katjonskog i anjonskog surfakanta	48
2.5. Parametri koji utiču na efikasnost procesa flotacije	56
2.5.1. Temperatura	56
2.5.2. Krupnoća čestica boja	57
2.5.3. Sadržaj čvrstog i veličina mehurića	58
2.5.4. Struktura vlakana i veličina mehurića	60
2.5.5. pH vrednost	61
2.5.6. Surfakanti	65
2.6. Kinetika flotiranja – teorijske osnove	71
2.6.1. Model kinetike prvogreda	73
2.6.2. Kinetika flotiranja po modelu ARBITER-a	76
2.6.3. Kinetika flotiranja po modelu Magdalinović-Trumić	82

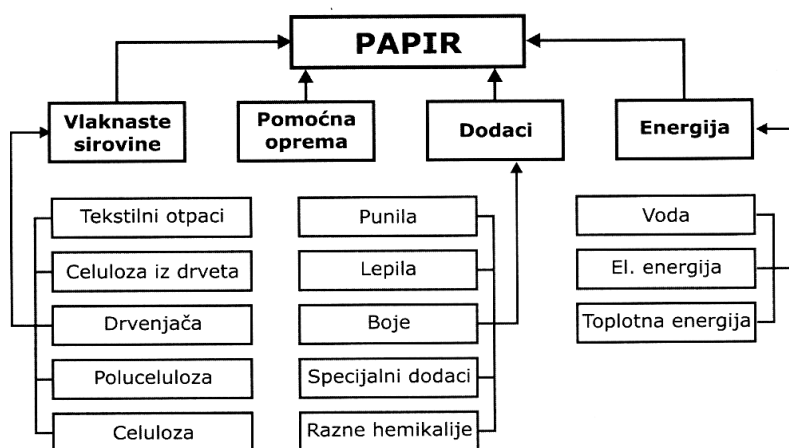
<b>3. CILJ RADA</b>	85
<b>4. EKSPERIMENTALNI DEO</b>	87
<b>4.1. Priprema i karakterizacija uzoraka</b>	87
<b>4.1.1. Toner</b>	87
<b>4.1.2. Celulozna vlakna</b>	92
<b>4.2. Tok eksperimenta i analiza proizvoda</b>	93
<b>4.3. Rezultati i diskusija</b>	95
<b>4.3.1. Određivanje optimalnih parametara procesa flotacije tonera</b>	95
<b>4.3.2. Testiranje kinetičkih modela</b>	120
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	143
<b>6. LITERATURA</b>	148
<b>PRILOG</b>	160
<b>BIOGRAFIJA</b>	174

# 1. UVOD

## 1.1. Papir

Papir je materijal složenog sastava. Po pravilu, sastoji se od celuloznih vlakana uz dodatak lepkova, punila i eventualno boje. Formira se na situ papir mašine, a potom presuje, suši u sušnoj partiji. Za pravilno razumevanje svojstva papira potrebno je poznavanje tehnologije njegove izrade. Već samim izborom sirovina, njihovom preradom i pripremom papirne mase, procesima izrade i dorade papira kao i skladištenjem gotovog proizvoda, određuju se njegove konačne osobine.

Na slici 1.1. prikazane su komponente koje se koriste u proizvodnji papira. Izbor vrste vlakana, načina obrade, kao i izbor hemijskih aditiva i punila, zavisi od vrste, odnosno namene papira (Krgović i dr, 2005).

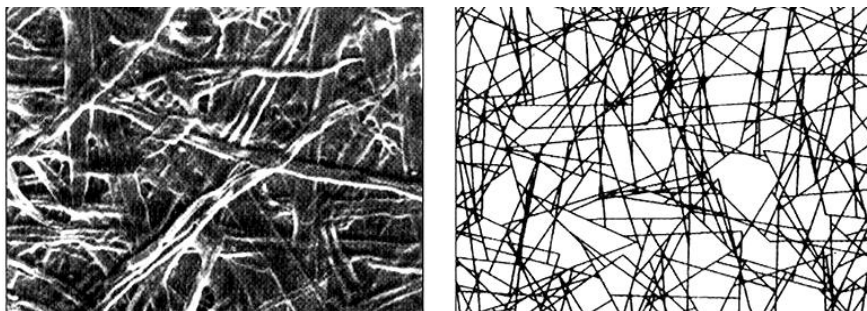


Slika 1.1. Komponente koje utiču u proizvodnji papira (Krgović i dr, 2005)

Pod pojmom papir, u širem smislu se podrazumevaju papir, karton i lepenka. Podela papira prema gramaturi prikazana je u tabeli 1.1., a na slikama 1.2a i 1.2b prikazana je struktura površine lista papira i mreža vlakana u papiru.

Tabela 1.1. Podela papira prema gramaturi (Krgović i dr, 2005)

Naziv	Gramatura, g/m <sup>2</sup>
Laki papiri	10-40
Srednji papiri	40-120
Teški papiri	120-150
Polu kartoni	150-250
Kartoni	250-600
Lepenke	>600



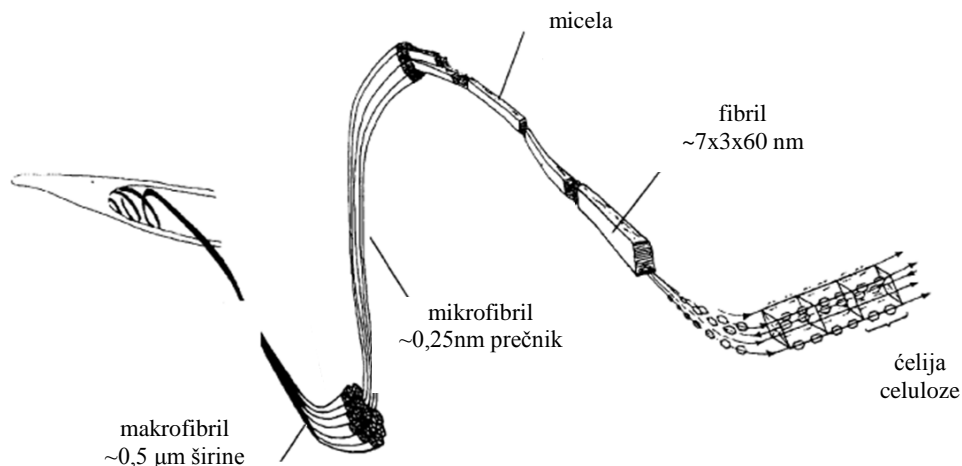
Slika 1.2. a) mikroskopski snimak površine papira b) dvodimenzionalna nepravilna mreža vlakana u papiru (Krgović i dr, 2005)

Proizvodnja papira se može podeliti u četiri faze:

1. Proizvodnja vlakana iz drveta ili drugih biljnih materijala,
2. Priprema papirne mase,
3. Izrada papira na papir mašini,
4. Dorada papira.

Za proizvodnju papira mogu se koristiti primarna i sekundarna vlakna. Primarna vlakna su vlakna jednogodišnjih i višegodišnjih biljaka, mineralna i sintetička vlakna, a sekundarna vlakna se dobijaju reciklažom starog papira.

Osobine papira zavise od sadržaja celuloze, dužine i širine vlakana. Biljno vlakno se sastoji od snopova ćelija i šupljina između snopova. Ćelija po hemijskom sastavu sastoji se od celuloze, hemiceluloze i lignina, a sami molekuli celuloze su linearni makromolekuli koji obrazuju mikrofibrile. Ukupna debljina zida vlakna je od 1 do 6  $\mu\text{m}$ , vazdušni kanal u sredini ćelije je prečnika od 5 do 30  $\mu\text{m}$ , a međućelijski prostor je debljine do 2  $\mu\text{m}$  i ispunjen je hemicelulozom i ligninom (Krgović i dr, 2005; Roberts, 1996).



Slika 1.3 Struktura biljnog vlakna (Roberts, 1996)



Primarna vlakna mogu se dobiti na više načina i u zavisnosti koji se postupak koristi, celuloza koja se dobija može biti:

1. mehanička,
2. poluhemijska i
3. hemijska.

1. Mehanička drvenjača dobija se mehaničkim brušenjem drveta i u zavisnosti od pripreme i obrade drveta za brušenje drvenjača može biti bela, smeđa, termomehanička (TMP) i hemijsko-termodinamička drvenjača (CTMP) (*Krgović i dr, 2005; Roberts, 1996*).

Ovim postupkom prerade se ne uklanja lignin. Iskorišćenje drveta je oko 95 %, ali je smanjena zatezna čvrstoća papira (vlakna postaju krta), koji usled oksidacije lignina ima žućkasto smeđu boju (*Roberts, 1996*). Drvenjača se češće koristi za proizvodnju kartona i lepenke, nego za proizvodnju novinskog papira, koji se danas uglavnom proizvodi od recikliranih vlakana.

2. Poluhemijska drvenjača dobija se mehaničkim razvlaknjivanjem i toplotnom obradom strugotine u rastvorima u kojima se oslobađa lignin i dobija se hemijskotermomehanička drvenjača (CMTP) koja se dalje može beliti (BCMTP) (*Krgović i dr, 2005; Roberts, 1996*).

Ovim postupkom iskorišćenje drveta je oko 85 % i poluhemijska drvenjača koristi se za proizvodnju ambalažnih papira i kartona, a nakon beljenja i za kvalitetne fine papire (*Roberts, 1996*).

3. Pri hemijskom tretmanu usitnjene sirovine dolazi do razlaganja i rastvaranja lignina, hemiceluloze i ostalih pratećih materija, a kao nerastvorna ostaje celuloza različitog stepena čistoće. Zavisno od vrste sirovine i željenog kvaliteta celuloze, u industriji se primenjuju dva postupka: alkalni (sulfatni) i kiseli (bisulfitni) postupak (*Krgović i dr, 2005; Roberts, 1996*).

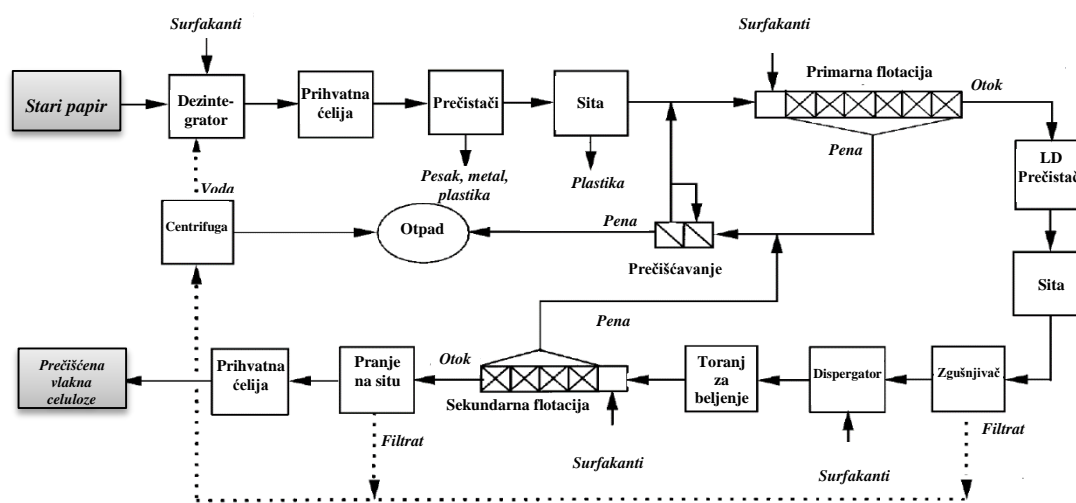
Papir proizveden ovim postupcima karakterišu dobre mehaničke osobine i zato se od njih proizvode određene vrste papira kao što su novčanice i vrednosni papiri (*Roberts, 1996*).

Stari papir je značajna sirovina za dobijanje novog papira. Sekundarna vlakana za proizvodnju novog papira dobijaju se razvlaknjivanjem starog papira, otklanjanjem grafičke boje, rafinacijom i beljenjem. Ovim postupkom se štiti životna sredina i sam postupak je jeftin ali je problem neujednačenost kvaliteta. Vlakna dobijena recikliranjem starog papira ne koriste se samo za dobijane ambalažnog papira, kartona i lepenke već i za proizvodnju štamparskih, novinskih papira, papira za časopise, higijenskih i dr. papira (Krgović i dr, 2005; Roberts, 1996).

Stari papir se prvo sortira po klasama i kvalitetu da bi se mogao primeniti odgovarajući postupak za preradu recikliranih vlakana. Ako se stari papir koristi kao ambalažni papir onda se ide samo na mehaničku obradu vlakana, a ako se radi o proizvodnji grafičkih papira mora se ići i na hemijsku obradu odnosno na flotacijski deinking sistem (Roberts, 1996; Krgović i dr, 2006).

## 1.2. Tehnologija prerade starog papira

Na slici 1.4. prikazane su faze tehnološkog procesa prerade starog papira. Iako nije uvek potrebno primeniti sve faze obrade jer njihova primena zavisi od prethodnog sortiranja, vrste i stepena čistoće starog papira kao i kvaliteta proizvoda koji se želi dobiti, postoje nekoliko faza koje su generalno neophodne. To su faza dezintegracije, prosejavanja, prečišćavanja, pranja i/ili flotacije, dispergacije, beljenja, tretmana voda i odlaganja mulja (Jiang et al, 2000; Gong, 2013; Sauve, 1999; Dorris et al, 2011).



Slika 1.4. Tipična tehnološka šema prerade starog papira (Jiang et al, 2000)

### 1.2.1. Dezintegracija

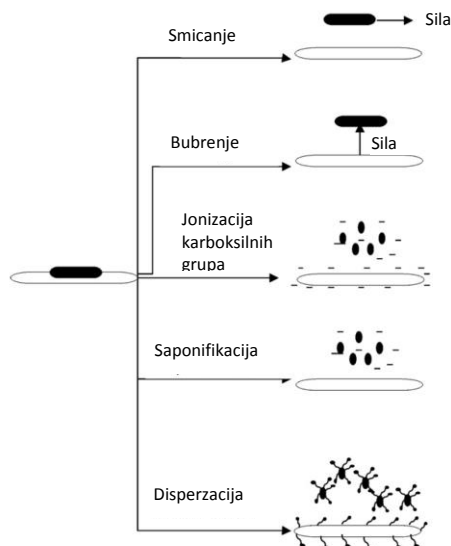
U ovoj fazi dolazi do odvajanja vlakana iz isprepletane strukture papira u pojedinačna vlakna kao i do odvajanja čestica grafičkih boja i drugih nečistoća sa vlakana papira.

Dezintegracija može biti kontinualni ili diskontinualni proces. U postrojenjima za proizvodnju novinskog papira koristi se kontinualni proces dezintegracije pri sadržaju čvrstog od 4-8 % (*Jiang et al, 2000*). Druga postrojenja uglavnom koriste diskontinualni proces dezintegracije pri većem sadržaju čvrstog od 8-18 % (*Jiang et al, 2000; Sarja, 2007; Dorris et al, 2011*).

Dejstvom hemijskih, termičkih i mehaničkih procesa u fazi dezintegracije oslobađaju se čestice grafičkih boja i druge nečistoće od vlakana usled smanjenja adhezije (*Behin et al, 2007; Dorris et al, 1994*). Mogući mehanizmi, po naučniku Johanssonu (*Johansson, 2002; Vashisth et al, 2011*), koji dovode do procesa odvajanja čestica grafičkih boja od vlakana, ali i samih vlakana međusobno, prikazani su na slici 1.5.

Mehanizmi se zasnivaju na mehaničkim procesima usled sila smicanja ili bubrenja vlakna celuloze ili hemijskim procesima usled jonizacije karboksilnih grupa na površini vlakana celuloze čime se povećava elektrostatičko odbijanje negativno naelektrisanih vlakana celuloze i poboljšava disperznost, ali i usled procesa saponifikacije (*Johansson, 2002; Borchardt, 1994; Vashisth et al, 2011*). Naučnici Behin and Vahed (*Behin et al, 2007*), Johansson (*Johansson, 2002; Vashisth et al, 2011*) i Ferguson (*Ferguson, 1992a*) pokazali su u svojim istraživanjima da dodatak natrijum hidroksida povećava intenzitet sile smicanja ali dovodi i do hidrolize boja koje u svom sastavu imaju za vezivo biljno ulje i tako pospešuje proces odvajanja grafičkih boja od vlakana. Predpostavka ovih naučnika je da peroksidi koji se pored faze dezintegracije uglavnom dodaju u fazi dispergacije, kao što se može videti na slici 1.4., dovode do efikasnijeg odvajanja čestica boja koje u svom sastavu imaju vezivo na bazi alkidnih smola. Takođe, površinski aktivne supstance, masne kiseline, u ovoj fazi procesa ne učestvuju u dispergovanju boje sa vlakana jer dolazi do formiranja sapuna masnih kiselina usled prisutnosti jona kalcijuma u vodenoj fazi. Koncentracija jona kalcijuma zavisi od tvrdoće vode. Generalno pH vrednost u fazi dezintegracije se kreće oko 9-11, u

zavisnosti od vrste papira koji se dezintegriše (alkalni ili kiseli papir), i koncentracije NaOH (*Borchardt, 1994; Gong, 2013; Behin et al, 2007; Ferguson, 1992a; Somasundaran et al, 1999; Dorris et al, 2011*).



Slika 1.5. Mehanizmi odvajanja čestica boja od vlakana (*Johansson, 2002; Vashisth et al, 2011*)

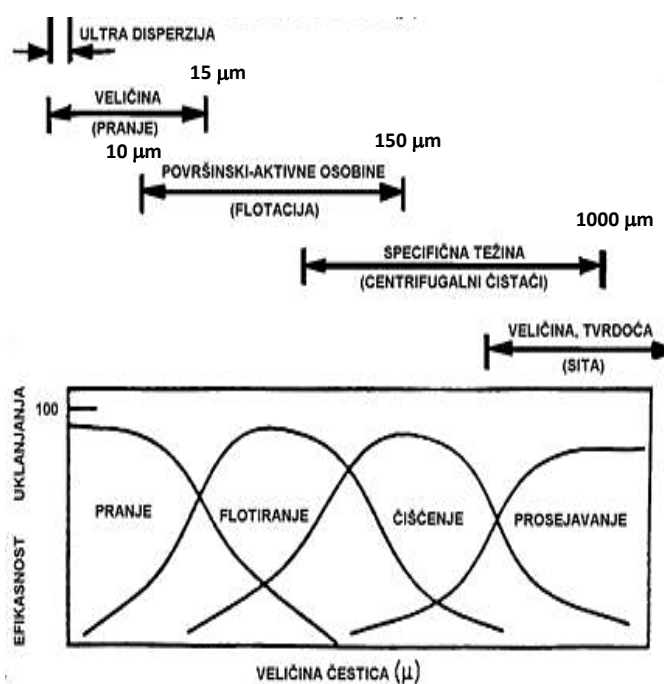
Miller (*Miller et al, 1997*) i Azevedo (*Azevedo et al, 1997*) su u svojim eksperimentima pokazali da krupnoća slobodnih čestica boja nakon dezintegracije zavisi od pH vrednosti suspenzije odnosno od koncentracije NaOH. Dezintegracijom štampanog papira laserskom i fotokopir štampom bez dodatka NaOH (pH 5), pri sadržaju čvrstog od 12 % i temperaturi tečne faze oko 80 °C, generisale su se čestice grafičkih boja-tonera srednjeg prečnika oko 188 µm (10-400 µm), dok dodatak NaOH (pH 10) je prouzrokovao generisanje krupnijih čestica srednjeg prečnika 390 µm (45-600 µm). Konstatacija naučnika Millera i Azeveda, da povećanje bazičnosti dovodi do smanjenja abrazije ali i do boljeg bubrenja vlakana celuloze što dovodi do oslobađanja krupnijih čestica boja, podržava mišljenja predhodno navedenih naučnika.

Takođe, mnogi naučnici ističu da i temperatura tečne faze i sadržaj čvrstog imaju značajan uticaj na krupnoću generisanih čestica boja u fazi dezintegracije. Dezintegracija pri višim temperaturama (> 40 °C) se primenjuje kod papira sa slabom moći upijanja kao što su papiri za kopir štampu, koji takođe zahtevaju i veći sadržaj čvrste faze (8-18 %) i duže vreme dezintegracije da bi se generisale sitnije čestice (*Jiang et al, 2000; Gong, 2013; Behin et al, 2007; Miller et al, 1997*). Generalno sadržaj čvrstog u procesu dezintegracije se kreće od 2-20 % (*Jiang et al, 2000; Dorris et al,*

1994; Somasundaran et al, 1999) a temperatura tečne faze od 20-90 °C (Jiang et al, 2000; Dorris et al, 1994; Ferguson, 1992a; Miller et al, 1997; Borchardt, 1994; Borchardt et al, 1998) u zavisnosti od vrste papira i grafičkih boja.

Na osnovu pregleda literature može se reći da dezintegracija kao prva faza tehnološkog procesa prerade starog papira predstavlja ključni korak jer dozvoljava određenu kontrolu krupnoće oslobođenih čestica grafičkih boja, i samim tim diktira redosled sledećih faza u procesu reciklaže.

Na slici 1.6. date su moguće faze odnosno procesi prerade starog papira na osnovu date krupnoće oslobođenih čestica grafičkih boja u fazi dezintegracije.

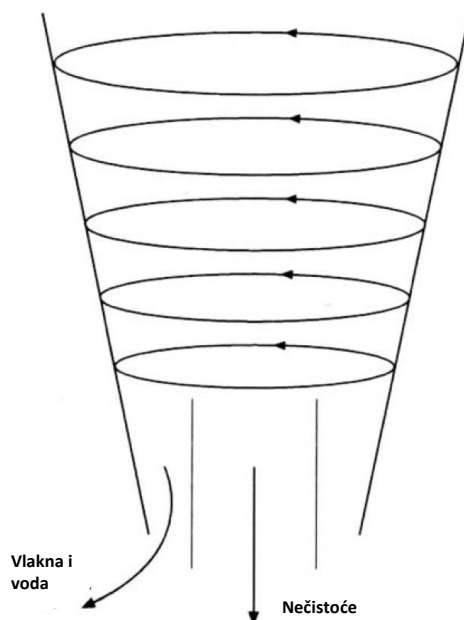


Slika 1.6. Teoretske vrednosti efikasnosti uklanjanja čestica grafičkih boja u zavisnosti od njihove krupnoće procesima prosejavanja, čišćenja, flotiranja i pranja (Ferguson, 1992b).

Dobro određen i definisan granulometrijski sastav čestica boja nakon dezintegracije je osnova za izbor odgovarajuće opreme odnosno narednih faza u procesu reciklaže starog papira. Kao što se sa slike 1.6. može uočiti, prosejavanje i čišćenje su faze koje su neophodne kada su čestice krupnije od 100  $\mu\text{m}$ . Flotacijom se mogu ukloniti čestice (10-150  $\mu\text{m}$ ) čija je krupnoća mala da bi se efikasno uklonile procesom prosejavanja ali u isto vreme i velika da bi ih uklonio proces pranja koji je najefikasniji za uklanjanje čestica boja krupnoće <math>< 15 \mu\text{m}</math> (Sauve, 1999; Ferguson, 1992b; Carr, 1991; Shrinath et al, 1991; Borchardt, 1994; Borchardt et al, 1998).

## 1.2.2. Prečišćavanje

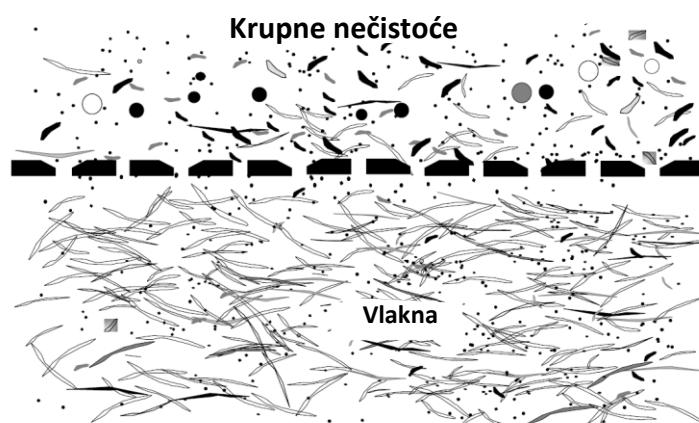
U fazi prečišćavanja iz suspenzije se uklanjaju nečistoće kao što su smole, pesak, metali, glina (prečišćavači retke mase), polietilen, polistiren, lepkovi i čestice grafičkih boja (prečišćavači guste mase). Efikasnost ovog procesa ne zavisi samo od krupnoće čestica već i od njihove specifične težine jer se prečišćavanje vrši u polju centrifugalnih sila uz pomoć centrifugalnih prečišćavača. Veličina čestica koje se mogu ukloniti iz suspenzije u ovoj fazi procesa je u granicama vidljivosti ljudstim okom. Najmanje vidljive čestice su veličine oko 40  $\mu\text{m}$ , a najkrupnije mogu iznositi i 4000  $\mu\text{m}$ , napr. polimeri. Specifična težina tih čestica je u rasponu od 0,5 do 2,0  $\text{g/cm}^3$  (Merriman, 1993; Ficker et al, 2007). Kao što je grafički prikazano na slici 1.7. suspenzija (voda i vlakna) se pod dejstvom centrifugalne sile kreće po obodu cilindričnog prečišćavača, dok se čestice sa većom specifičnom težinom akumuliraju u centralnom delu uređaja i tako separisane odvođe iz sistema (Ficker et al, 2007).



Slika 1.7. Princip rada centrifugalnog prečišćavača (Ficker et al, 2007)

### 1.2.3. Prosejavanje

Faza prosejavanja podrazumeva uklanjanje nečistoća (sraslaci vlakana i boje, plastika) koje su krupnije od vlakana celuloze u suspenziji, tako da krupnije čestice ostaju na situ dok vlakna zajedno sa tečnom fazom (suspenzija), prolaze kroz otvore na situ (*Borchardt, 1997; Fricker, 2007*). Princip prosejavanja je prikazan na slici 1.8.

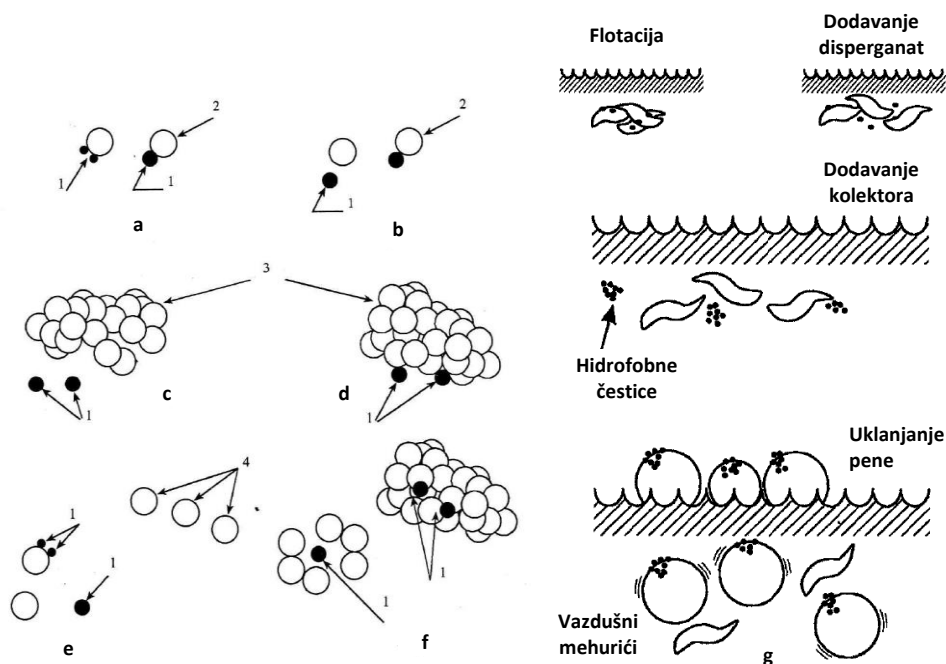


Slika 1.8. Princip prosejavanja (*Bliss, 1993*)

Postupak prosejavanja otežava ponašanje vlakana, koja su sklona stvaranju sloja na situ uprkos otvorima na situ koja su veća od vlakana. Voda iz suspenzije prođe kroz otvore na situ ostavljajući vlakna na njemu. Zbog toga je potrebno taj sloj vlakana uklanjati sa sita i vraćati u suspenziju. S obzirom da se time smanjuje efikasnost uređaja, prosejavanje se često vrši pod pritiskom tako da se vlakna potiskuju kroz otvore na situ (*Bliss, 1993*).

### 1.2.4. Flotacija

Flotacija je složen fizičko-hemijski proces pri kojem se vrši uklanjanje hidrofobnih suspendovanih, koloidnih i delom rastvorenih čestica, uz pomoć mehurića gasa. Na površini tečnosti formira se pena (izdvojene nečistoće) koja se kontinualno odvodi skimerima (*Jiang et al, 2000; Fricker, 2007*).



Slika 1.9. Princip flotiranja (Ferguson, 1992b; Pelach Serra, 1997)

Kod flotacije egzistira izuzetno složen sistem tečno-čvrsto-gas, tako da se dešava i veliki broj složenih fenomena kao što je grafički predstavljeno na slici 1.9. Jedan od mogućih mehanizama flotacije jeste da se na površinu čestice adsorbuje veći broj malih mehurića gasa. Ako su mehurići dovoljno blizu jedan drugom, može da dođe do koalescencije u veći mehur, (slika 1.9.a), a mehurići gasa mogu da se pričvrste i za individualnu česticu i da je transportuju na površinu tečnosti, (slika 1.9.b). Čestice prisutne u sistemu mogu da formiraju svoje agregate koje mehurići gasa transportuju ka površini tečnosti kao celinu, kao što je grafički prikazano na slikama 1.9.c., 1.9.d. Takođe se dešava da se simultano odvija, kako agregacija čestica, tako i koalescencija mehurića, (slika 1.9.e) ili da mehurići budu zarobljeni u unutrašnjosti aglomerata (slika 1.9.f) (Pelach Serra, 1997)

S obzirom da su čestice prisutne u suspenziji često hidrofilne, da bi proces flotacije bio efikasan potrebno je prethodno promeniti svojstva kvašljivosti prisutnih čestica uz pomoć površinski aktivne hemikalije sa polarno-nepolarnim molekulima. Molekuli se adsorbuju na površinu hidrofilnih čestica tako što se ugljovodonični deo molekula orijentiše prema zapremini tečnosti čineći tako nastale komplekse hidrofobnim (slika 1.9.g) (Ferguson, 1992b; Emerson, 2007).

Flotacija se uglavnom odvija u alkalnim sredinama (pH 7-10), pri sadržaju čvrstog 0,7-1,5 %, a hemikalije koje se koriste u procesu flotacije su masti i smeše proizvoda pri

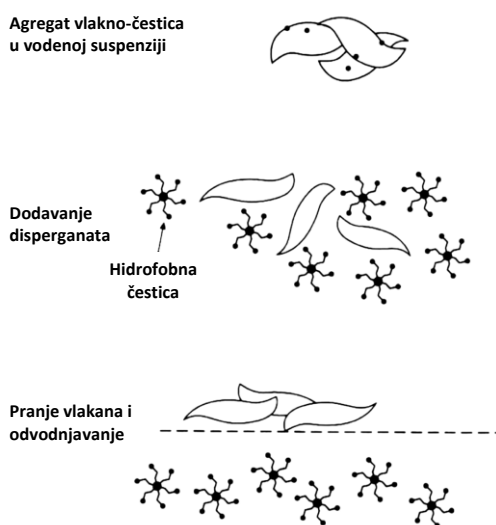


preradi nafte, drveta i uglja, kiseline ugljovodoničnog niza ( $C_4 - C_{20}$ ) ili organska jedinjenja sa sulfatnim jonom (Azevedo et al, 1997 Ferguson, 1992b; Emerson, 2007; Dorris et al., 2011).

Na tehnološkoj šemi prerade starog papira (slika 1.4.) može se uočiti da se proces flotacije odvija kroz dve faze kao primarna flotacija i sekundarna flotacija. U primarnoj flotaciji redno vezane 6 do 10 ćelija su neophodne za efikasno odvajanje grafičkih boja i drugih nečistoća iz sistema, dok u sekundarnoj flotaciji, najčešće kroz 2 flotacione ćelije, se prečišćava pena (isflotirane nečistoće) da bi se smanjio gubitak vlakana. Između dve faze flotacije postoji međufaza dispergacija, koja ima ulogu dodatne dezintegracije grafičkih boja i izbeljivanja vlakana radi postizanja odgovarajuće beline (Jiang et al, 2000).

### 1.2.5. Pranje

U zavisnosti od krupnoće generisanih slobodnih čestica u međufazi dispergacije, često se u procesu reciklaže sekundarna faza flotacije kombinuje sa fazom pranja. Faza pranja je mehanički proces uklanjanja čestica sitnijih od  $15 \mu m$  koje se nisu uklonile u fazi sekundarne flotacije (Jiang et al, 2000; Fricker, 2007; Borchardt, 1994; Borchardt et al., 1998). Princip pranja se ogleda u ispiranju suspenzije na situ krupnijih otvora od prečnika čestica nečistoće, tako da na situ ostaju prečišćena vlakna a nečistoće zajedno sa prekraćenim vlaknima prolaze kroz sito (slika 1.10).



Slika 1.10. Princip pranja (Fricker, 2007)

Proces pranja zahteva potrošnju velike količine vode što ovaj proces čini neekonomičnim u poređenju sa drugim predhodno opisanim fazama. S obzirom da mehanički (uklanjanje čestica boja i punioca) i hemijski (uklanjanje hemikalija) tretman voda dodatno utiče na ekonomske faktore u zemljama u Evropi ova faza nije sastavni deo tehnološkog procesa prerade starog papira. U ovim zemljama sitne nečistoće se ukupnjuju procesom aglomeracije i uklanjaju u fazi flotacije (*Borchardt et al., 1998; Fricker, 2007*).

### **1.2.6. Tretman mulja**

Na osnovu šeme prerade starog papira (slika 1.4.), mogu se definisati mesta nastajanja otpada-mulja. U fazama prosejavanja i prečišćavanja nastaje otpad koji generalno ima sledeći sastav: 40-50 % sraslaci vlakna i boje, 20-40 % plastika, do 6 % staklo, keramika, pesak, do 2% metalni delovi, do 3% ostale nečistoće. Mulj (flotaciona pena) koji nastaje u fazama primarne i sekundarne flotacije uglavnom se sastoji od: 40-60 % mineralni punioci kao što su kaolin, kalcijum karbonat, kreč i dr., 20-40 % prekraćena vlakna, do 8 % sraslaci vlakno i čestice boja. Takođe, nakon tretiranja otpadnih voda stvara se određena količina mulja čiji sastav zavisi od vrste tretmana koji može biti mehanički, hemijski ili biološki. Sve vrste muljeva se ugušćuju do koncentracije 1-2 % čvrstog, suše do odstranjivanja 50 % vlage i zatim se spaljuju ili odlažu na deponijama (*Usherson, 1992; Deviatkin, 2013*). U nekim zemljama se mulj koristi kao kompost, za razliku od zemalja EU gde zakonski propisi to ne dozvoljavaju zbog mogućnosti prisustva teških metala (*Presta Maso, 2002; Svensson, 2011*).

Generalno, pregledom literature se može konstatovati da pored prve faze dezintegracije, glavna faza koja predstavlja srce procesa prerade starog papira je faza flotacije. Shodno tome, u ovoj disertaciji, akcenat će biti stavljen na proučavanje procesa flotacije u cilju odvajanja grafičkih boja od vlakana celuloze.

## 2. TEORETSKI DEO

### 2.1. Proces flotacije

Proces flotacijske koncentracije je krajem 19. veka, prvi put primenjen za separaciju mineralnih ruda, a već početkom 20. veka postao je primarni proces za valorizaciju velikog broja minerala (*Scmitdh, 1996; Jameson, 1998; Nguyen et al, 2004*). Ubrzo posle primene u rudarskoj industriji, proces flotacijske koncentracije počeo je uspešno da se primenjuje u hemijskoj i naftnoj industriji, da bi nakon par desetina godina proširio svoju primenu na tretman otpadnih voda (*Rubio et al, 2002; Beneventi et al, 2009; Santander et al, 2011*), remedijaciju zemljišta (*Shibayama et al, 2005; Dermont et al, 2010; Alam et al, 2012*), separaciju plastike, PETa - polietilen tereftalat od PVCa - polivinil hlorid (*Drelich et al, 1999; Fraunholcz, 2004; Alter, 2005*) i ABSa - acrylonitrile butadiene styrene od PSa - polystyrene (*Hui et al, 2012*), i separaciju grafičkih boja od celuloznih vlakana papira (*Epple et al, 1994; Rutland et al, 1997; Moon et al, 1998; Jameson, 1998; Julien Saint Amand, 1999; Somasundaran et al., 1999; Chairrekij et al, 2000; Paria et al, 2004; Zhao et al., 2004; Zhu et al, 2005; Presta Maso, 2006; Behin et al, 2007; Dumea et al, 2009; Allix et al., 2010; Pathak et al., 2011; Vashisth et al, 2011*).

U poređenju sa flotacijom minerala, flotacija uklanjanja grafičkih boja sa celuloznih vlakana (deinking flotacija) je relativno mlad proces. Prva fundamentalna istraživanja koja je naučnik Hines sproveo 1933. godine, naučnik Kowalewski je, uz dodatna objašnjenja, objavio u Nemačkom časopisu "Zellstoff und Papier" iste godine (*Kemper, 1999*). Međutim, i pored uspešnih fundamentalnih istraživanja i odobrenog patenta 1935. godine naučnika Hinesa, komercijalna primena flotacije uklanjanja boja sa vlakana celuloze dogodila se tek 1955. godine u Severnoj Americi, (*Heindel, 1999*), a 5 godina kasnije i u Evropi (*Kemper, 1999; Julien Saint Amand, 1999*). Od tada, proces flotacije (deinking flotacija) se veoma uspešno primenjuje kod tretmana starog novinskog papira (*Shrinath et al, 1991*). Razvojem grafičke industrije, proizvodnjom novih boja odnosno termoplastičnih polimera (tonera) i uvođenjem novih procesa štampanja (fotokopir mašine i laserski štampači), dovelo je do poteškoća pri uklanjanju

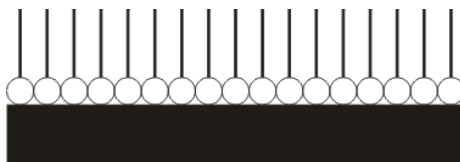
tonera sa vlakana celuloze procesom flotacije (*Quick et al, 1986; Carr et al, 1991; Shrinath et al, 1991; Epple et al, 1994; Dumea et al, 2009*). Mnogi naučnici vršili su istraživanja tražeći razlog pojave siromašne flotacije odnosno smanjenja efikasnosti u procesu flotiranja tonera i došli su do zaključka da je uzrok tome razlika u karakteristikama grafičkih boja, konvencionalnih ofset boja za novinsku štampu i tonera za lasersku i fotokopir štampu (*Dorris et al, 1994; Johnson, 1995; Nie et al, 1998; Carré et al, 2000; Fricker et al, 2007; Dumea et al, 2009; Shemi et al, 2010*).

## 2.2. Proces štampanja

Štampanje je postupak prenošenja boje sa štamparske forme posredstvom pritiska na materijal za štampu čime dobijamo odgovarajući otisak.

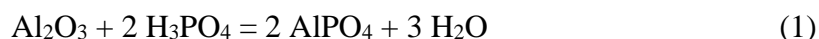
### 2.2.1. Konvencionalna ofset štampa

U ofset štampi dolazi do adsorpcije tj. hemisorpcije na površini ofsetnih ploča. Aluminijske ofset ploče se ukoliko stoje na vazduhu presvlače tankim slojem aluminijumoksida koji menja hemijske osobine same površine ploče. Čist metal je po svojoj prirodi manje ili više hidrofoban međutim oksid metala je manje ili više hidrofilan. Tako je  $Al_2O_3$  hidrofilan tj. ima polarnu površinu usled čega privlači polarne delove drugih molekula tkz. površinski aktivne supstance (PAM) koje se svojim polarnim delom okreću ka aluminijum-oksidu i vezuju za njega a svoj nepolarni deo usmeravaju ka okolini i time tu površinu čine nepolarnom. Tako dolazi do orjentisane adsorpcije i od polarne hidrofilne površine nastaje nepolarna hidrofobna površina. Na ovaj način se stvaraju površine različite polarности - metalni oksid će ostati polaran i hidrofilan a deo koji je vezao tkz. kopirni sloj sa filma postaje nepolaran i hidrofoban (*Gebeješ, 2007*).



Slika 2.1. Promena hidrofilne površine u hidrofobnu (*Gebeješ, 2007*).

Veoma je bitna pojava hemisorpcije kod stvaranja slobodnih površina gde se postojanost ovih površina postiže kada se hidrofilna prevlaka formira hemisorpcijom koloida. U procesu hidrofilizacije dolazi do vezivanja sredstva za hidrofilizaciju na površinu metalne ploče radi povećanja i održanja njene hidrofilnosti. Ova sredstva su sastavljena od hidrofilnih koloida (dekstin, skrob, NaKMC) i elektrolita (kiselina, soli). Elektrolit na površini aluminijuma stvara sloj nerastvornog jedinjenja na čijoj se površini adsorbuje koloid (*Gebeješ, 2007*).



Na ovaj način dobija se  $\text{AlPO}_4$  koji je jak adsorbens koloida koji se samo jednim delom vezuju za njega dok veliki deo koloida ostaje sposoban da veže sredstvo za vlaženje.

Kod konvencionalnog ofset postupka sredstvo za vlaženje služi za odvajanje štampajućih i neštampajućih elemenata na štamparskoj formi. Kao što je prikazano na slici 2.2. štampajući i neštampajući elementi nalaze se u prividno istoj ravni. Hidrofilni delovi (neštampajući elementi) na ploči preuzimaju polarnu tečnost (kao što je sredstvo za vlaženje), a oleofilni (štampajući elementi) preuzimaju nepolarne tečnosti (kao što je štamparska boja) (*Majnarić, 2004*).



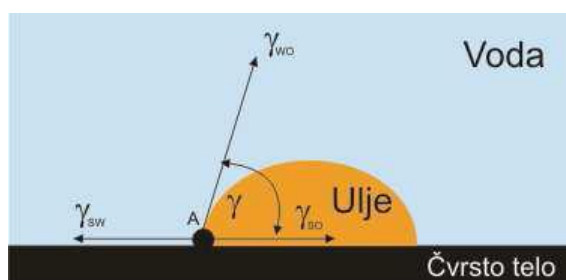
1- štampajuće površine; 2-neštampajuće površine; 3-boja; 4-telo forme

Slika 2.2. Štampajući i neštampajući elementi na štamparskoj formi (*Majnarić, 2004*)

Sredstvo za vlaženje, najvećim delom se sastoji od vode ali u njoj se nalazi određena koncentracija isopropil alkohola (IPA), pufer supstanci, antimikroboloških materija, sredstvo za umrežavanje i zaštitu ploča (gumirabika). IPA i sredstvo za umrežavanje imaju zadatak da snize površinski napon. Iskustvo i dugogodišnja ispitivanja su pokazala da je za ofset štampu potrebno da sredstvo za vlaženje ima pH

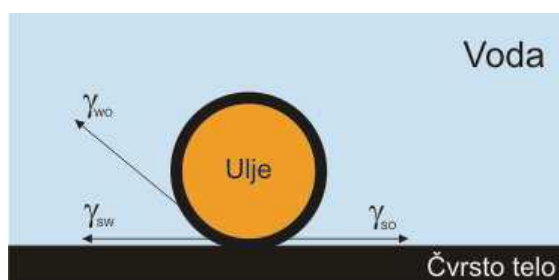
između 4,8 i 5,5 zbog čega se njemu dodaju puferi kako bi održali pH konstantnim. Održavanjem ove kislosti sredstvo za vlaženje deluje kao neki deterdžent koji ne dozvoljava razmazivanje boje a površinu na kojoj se nalazi održava hidrofilnom. Puferi koji se najčešće koriste su oksalatin, tartaratin, biftalatin, fosgatin, boratin, karbonatin, kalcijum-hidroksid (*Lezama, 2002*).

U ofset štampi na metalnu štamparsku formu istovremeno deluju dve tečnosti različite polarnosti i hemijskog sastava tako da na njoj dolazi do tzv. selektivnog kvašenja. Hidrofilni delovi forme se kvase vodom zato što su adhezione sile između metala i sredstva za vlaženje jače od kohezivnih sila u samom sredstvu za vlaženje, a hidrofobni delovi bojom jer su adhezione sile između boje i štampajućih elemenata jače od kohezivnih sila u samoj boji. Pošto su ove dve tečne faze različite polarnosti one se ne mešaju a štampajuće i neštampajuće površine se kvase samo jednom tečnošću u prisustvu druge. Da štamparska boja ne bi dobila vodu, napon između graničnih površina između boje i sredstva za vlaženje ne sme da bude previše velik. Ispitivanja su pokazala da napon graničnih površina utiče na vodu adsorbovanu na površini boje dok na emulgovanje vode utiče kohezija same boje. U uslovima selektivnog kvašenja nijedna površina se ne graniči sa vazduhom već samo jedna s drugom pa se s toga ovde javljaju tri napona: međufazni napon na granici čvrsto-ulje (boja); međufazni napon na granici voda-ulje (boja); međufazni napon na granici čvrsto-voda. Na neštampajućim elementima štamparske forme za ravnu štampu međufazni napon na granici čvrste i tečne faze mora biti manji od međufaznog napona na granici boje i čvrste faze dok je na mestu štampajućih elemenata slučaj obrnut (*Gebeješ, 2007*).



( $\gamma_{sw}$ ) Površinski napon čvrste faze – on privlači adhezionim silama molekule tečne faze i teži da razlije kap po svojoj površini.

a)



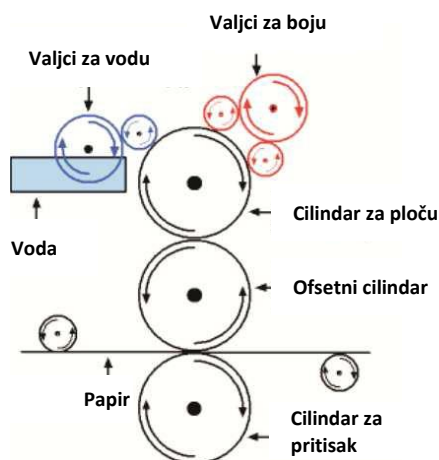
( $\gamma_{so}$ ) Napon u graničnoj površini koji se suprotstavlja površinskom naponu čvrste faze.

( $\gamma_{wo}$ ) Površinski napon tečne faze koji teži da kap održi u sfernom obliku.

b)

Slika 2.3. a) Štampajuće površine u uslovima selektivnog kvašenja, b) slobodne površine u uslovima selektivnog kvašenja (*Lezama, 2002; Gebeješ, 2007*).

Nakon nanošenja sredstva za vlaženje i boje na formu u ofset štampi sledi prenošenje boje na međuprenosni gumeni cilindar pa tek sa njega se slika prenosi na materijal za štampu.

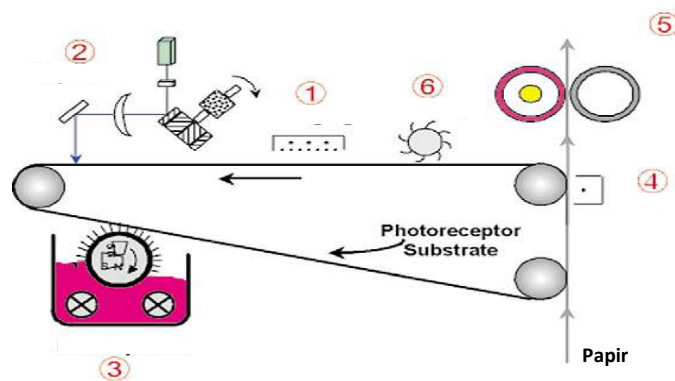


Slika 2.4. Šema ofset štamparskog postupka (Gebeješ, 2007).

Konvencionalne ofset boje, koje se koriste za štampanje novinskog papira, uglavnom ne sadrže veziva na bazi sušivih ulja i sušenje se odvija isključivo penetracijom (fizički proces). U slučajevima kad su ona ipak prisutna, nakon penetracije odnosno prodiranja boje u podlogu dolazi do sušenja oksidopolimerizacijom. Sušenje boje oksidopolimerizacijom zasniva se na hemijskoj reakciji, tj. reakciji polimerizacije ulja za sušenje koja je inicirana molekulima kiseonika a katalizovana kobaltnim i manganovim sušilima. Kobaltna sušila se koriste za površinsko sušenje a manganova za sušenje unutar same boje. Različitim kombinovanjem ovih sušila proizvođači i formulišu boje za različite primene (Lezama, 2002).

### 2.2.2. Štampa na laserskom štampaču i fotokopir mašini

Većina mašina za fotokopiranje ali i laserskih štampača koristi elektrostatički proces koji se naziva kserografija -xerography (od grčkih reči kseros – suvo i grafos – pisanje), a takođe je poznata i pod imenom elektrofotografija. Elektrofotografija je kompleksan višestepeni proces kod koga se u procesu štampanja koristi sledećih šest koraka kao što je prikazano na slici 2.5. (Pai et al, 1993; Duke et al, 2002; Presta Maso, 2006; Jeong et al, 2011).

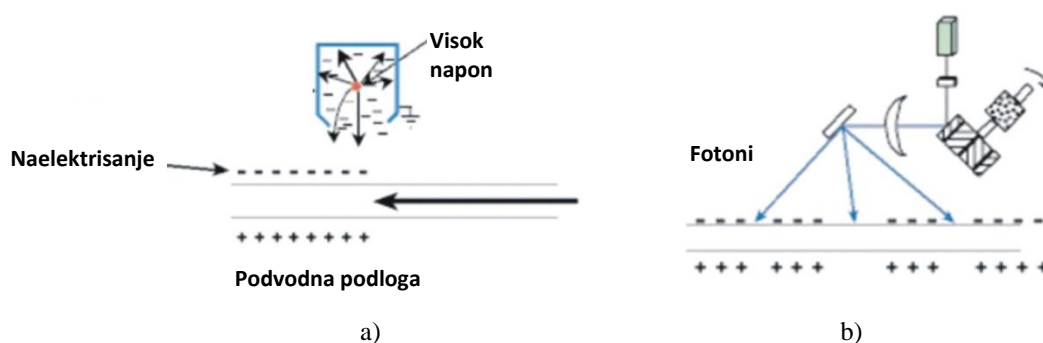


1. naelektrisanje; 2. eksponiranje; 3. razvijanje; 4. prenos; 5. fiksiranje; 6. čišćenje  
Slika 2.5. Šematski prikaz procesa kserografije (Duke et al, 2002)

Na slikama 2.6.-2.10. prikazan je princip kserografije kroz šest faza.

1. Naelektrisanje - fotoprovodna površina se izlaže "korona" razelektrisanju da bi se nakon toga uniformno naneo elektrostatički tovar na fotoprovodnu površinu (slika 2.6.a).

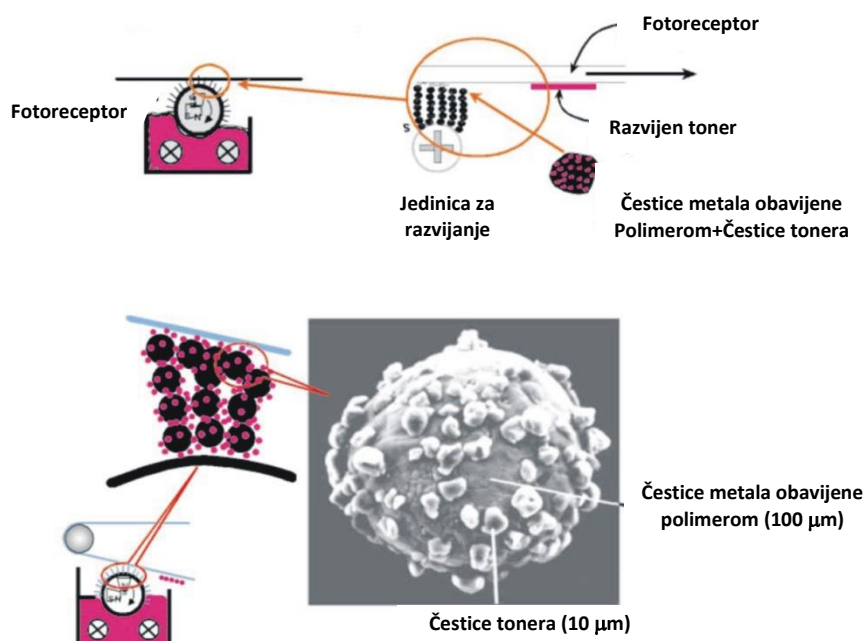
2. Eksponiranje - naelektrisana fotoprovodna površina se eksponira svetlećem snopu odgovarajuće talasne dužine i na taj način se vrši selektivno razelektrisanje. Ako se razelektrisanje javlja na onim oblastima koje će u konačnoj štampanoj verziji biti bele proces se zove naelektrisana oblast (CAD - charged area) ili direktno razvijanje. Ako se razelektrisanje javlja na onim oblastima koje će se štampati kao crne, proces se zove razelektrisana oblast (DAD - discharged area) ili inverzno razvijanje. Kod elektrofotografskih štampača sreću se obe tehnike razvijanja (slika 2.6.b).



Slika 2.6. Šematski prikaz faze a) naelektrisanja i b) eksponiranja (Duke et al, 2002)

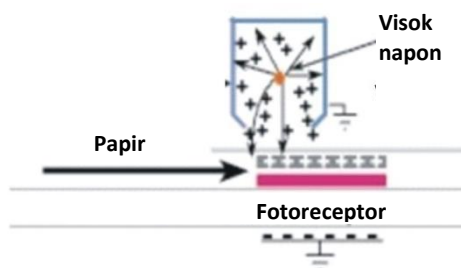


3. Razvijanje - čestice tonera pomoću elektrostatičkih ili elektromagnetnih sila prenose se u blizinu fotoprovodne površine. Čestice tonera se elektrostatički privlače na odgovarajuću fotoprovodnu površinu, pa se na taj način razvija latentna slika (oni delovi površine koji nisu bili razelektrisani) (slika 2.7.).



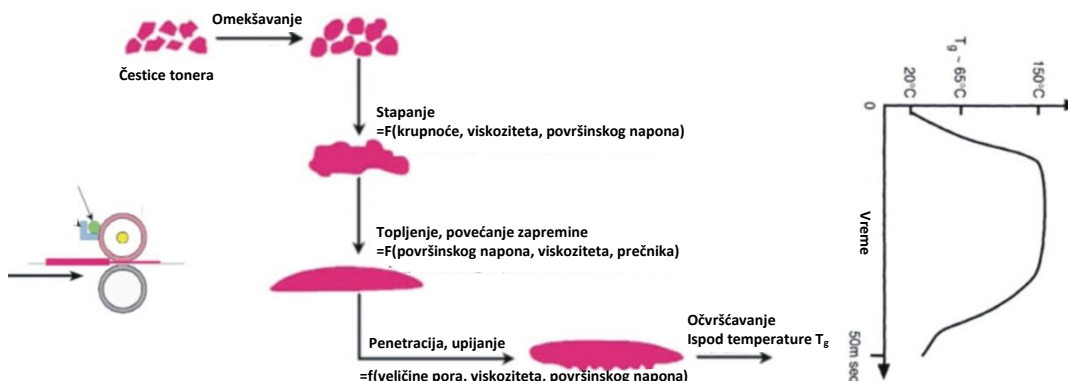
Slika 2.7. Šematski prikaz faze razvijanja (Pai et al, 1993; Duke et al, 2002)

4. Prenos - vrši se prenos razvijene slike sa fotoprovodne površine na deo papira koji je u kontaktu sa fotoprovodnom površinom (slika 2.8.).



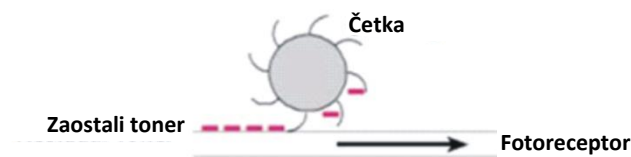
Slika 2.8. Šematski prikaz faze prenosa (Duke et al, 2002)

5. Fuziranje - slika preneti na papir se fiksira pomoću pritiska i zagrevanja.



Slika 2.9 Šematski prikaz faze čišćenja sa mehanizmom fuziranja-fiksiranja (Pai et al, 1993; Duke et al, 2002)

6. Čišćenje - čisti se površina fotoprovodnog bubnja od ostataka tonera pomoću oštре grebalice ili četkice, kako bi sistem bio sposoban da nastavi sa sledećim ciklusom (štampanje naredne stranice).

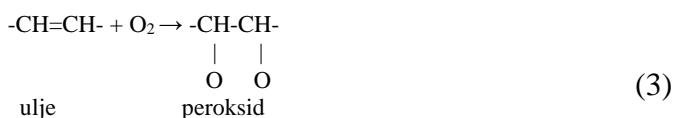


Slika 2.10 Šematski prikaz faze čišćenja (Duke et al, 2002)

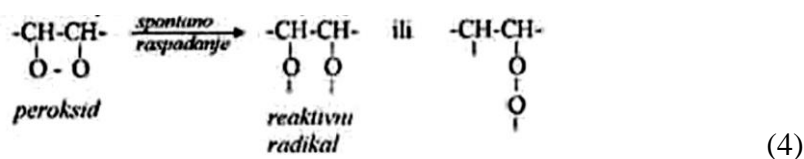
Prilikom procesa fotokopiranja i laserskog štampanja u fazi fiksiranja tonera (slika 2.9.) dolazi do pojave polimerizacije tonera odnosno do oksidopolimerizacije: čestice tonera izložene temperaturi (iznad vrednosti temperature omekšavanja tonera -  $65^{\circ}\text{C}$ ), tope se i prelaze u tanak polimerni film odnosno u krupnije čestice tonera (čestice su oko 1000 puta krupnije) koje se pod dejstvom pritiska fiksiraju za list papira (Pai et al, 1993; Duke et al, 2002).

Oksidopolimerizacija je hemijski proces. Ovim mehanizmom se suše boje na bazi prirodnih i sintetičkih sušivih ulja (estera nezasićenih masnih kiselina i glicerina). Oksidopolimerizacija je proces pri kome se na vezivo boje vezuje kiseonik iz vazduha, u molekularnom obliku, a ujedno dolazi do povezivanja istovrsnih molekula, preko dvostrukih veza nezasićenih kiselina, u molekul sa mnogo većom molekulskom masom

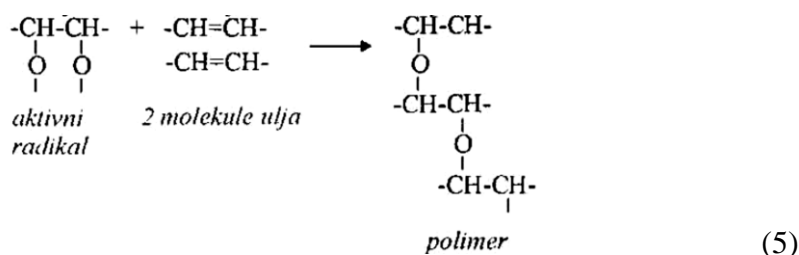
u odnosu na molekulsku masu reaktanata odnosno istovrsnih molekula. Uz hemijsku reakciju oksidacije, važnu ulogu igraju i fizičko hemijski koloidni procesi. Prema toj teoriji sušiva ulja sa molekularnim kiseonikom iz vazduha daju perokside:



Kao nestabilni, peroksidi se brzo raspadaju u reaktivne radikale:



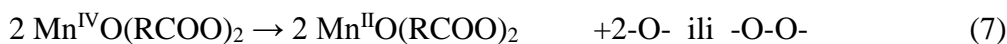
i ujedno dolazi do stvaranja oksinskih kiselina. Kada se uspostavi ravnoteža, dolazo do koagulacije, a paralelno sa njom ili u nastavku dolazi do polimerizacije. Polimerizacija se može odvijati direktno ili preko kiseonikovih mostova:



Na samom početku reakcije vezivo postaje viskoznije, lepljivije i zbog veće koncentracije kiseonika na površini se stvara vrlo tanak film. S vremenom se otisak sušila u celoj svojoj debljini i postaje netopljiv i postojan na povišene temperature. Proces oksidacije ubrzavaju sušila jer ona daju kiseonik u aktivnom obliku (atomski kiseonik). Na primer manganovo sušilo reaguje sa kiseonikom iz vazduha:



Oksidni oblik molekula vrlo je nestabilan i u kratkom vremenu raspada se na molekul sušila i 2 atoma kiseonika:



Kako količina sušila ostaje nepromenjena za vreme odvijanja procesa, sušilo u ovom slučaju predstavlja katalizator. Reakcije oksidacije veziva preko sušila odvijaju se u kraćem vremenu nego oksidacija sa molekularnim kiseonikom, i zato se vezivo boje koja se suši oksidopolimerizacijom osuši u kraćem vremenu ukoliko boja sadrži sušila (*Presta Maso, 2006*).

### 2.3. Grafičke boje

Reč "boja" ima dvojako značenje u svakodnevnom govoru. Može označavati vizuelni utisak, optički osećaj koji deluje u čoveku kada vidi neku obojenu materiju, i samo sredstvo za obojavanje (bojilo). U fizici ona predstavlja optički fenomen dok u organskoj hemiji ona predstavlja materiju koja ima moć davanja obojenja drugim materijama i definiše se kao intenzivno obojena nezasićena organska supstanca koja je sposobna da oboji druge nebojene materije sa dovoljnom postojanošću. Grafička boja predstavlja obojenu supstancu koja ima sposobnost da se u toku procesa štampe veže za podlogu koja se štampa.

#### 2.3.1. Konvencionalne ofset boje

Konvencionalne ofset boje, koje se koriste za štampanje novinskog papira, sastoje se od:

- pigmenta - čvrste faze, najčešće ugljenika, 15 - 20 % (*Erhan et al, 1995; Scmitdh, 1996; Lezama, 2000*), 5 - 30 % (*Behin et al, 2007; Dumea et al, 2009*), 10 - 25 % (*Dorris et al, 2011*)
- veziva - tečne faze, najčešće biljnog ulja, minimum 40 % (*Scmitdh, 1996*), 60 % (*Nie et al, 1998*), 20 - 70 % (*Dumea et al, 2009; Dorris et al, 2011*), ili mineralnog ulja 50 - 70 % (*Erhan et al, 1995; Lezama, 2000*), 35 - 45 % (*Nie et al, 1998*), 20 - 70 % (*Dumea et al, 2009; Dorris et al, 2011*)
- rastvarača - ugljovodonika 15 - 25 % (*Erhan et al, 1995*), 5 - 35 % (*Nie et al, 1998*), 5 - 50 % (*Behin et al, 2007*), 10 - 50 % (*Dorris et al, 2011*)

- aditiva 1 - 10 % (*Erhan et al, 1995; Behin et al, 2007*), 1 - 3 % (*Lezama, 2000; Dorris et al, 2011*)

Uloga ovih komponenata u grafičkim bojama opisana je u tabeli 2.1.

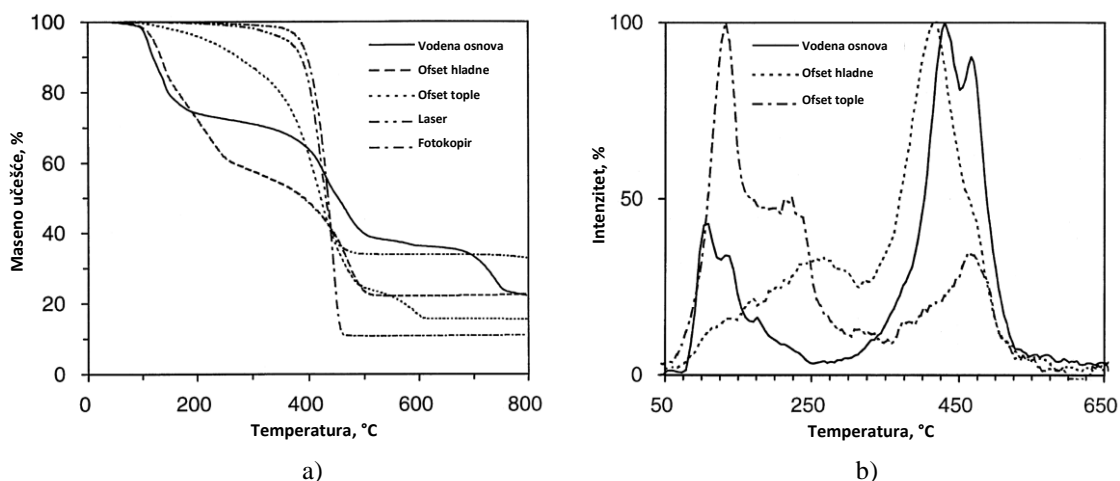
Tabela 2.1. Sastav, sadržaj i uloga komponenata grafičkih boja  
(*Olson et al, 2003; Dumea et al, 2009*)

Komponenta	Sadržaj	Uloga / Opis
Pigment • crno-elementarni ugljenik-čad i grafit organski sintetički: • plavo-ftalocijanin • crveno-azopigmenti • žuto-azopigmenti	5-30 %	Obezbeđuje obojenost / Čestice (oko 0,1 - 2 $\mu\text{m}$ ) nerastvorne u medijumu u kome se disperguju obavijene vezivom. Moraju da imaju određeno obojenje i pokrivnu moć, praškast oblik ili sposobnost prevođenja u prah, da imaju čestice optimalne veličine, da imaju lako kvašenje, mešanje i homogenizovanje sa vezivima, da imaju čisto obojenje stabilno prema svetlosti i temperaturi, stabilnost osnovnog obojenja prema vezivima i rastvaračima, sposobnost da se ne talože, postojanost u odnosu na vodu, kiseline, baze, alkalije i da ne usporavaju proces sušenja na odštampanoj podlozi
Vezivo • alkidne smole • biljna ulja • mineralna ulja	20-70 % 0-20 0-30 20-40	Povezuje sve komponente boje i omogućava vezu boje i podloge i uz to stvara zaštitni film oko pigmenta da bi ga zaštitio od mehaničkog skidanja. To je ustvari tečna komponenta štamparske boje koja služi kao disperzno sredstvo, omogućuje dispergovanje i prenošenje pigmenata od bojanika štamparske mašine, preko štamparske forme, do podloge za štampanje. Vezuje pigment za površinu koja se štampa i doprinosi sušenju boje na otisku / Amorfnim polimernim materijalima kao što su smole ili ulja (biljna, mineralna, sintetička)
Rastvarači	15-50 %	Rastvarači imaju zadatak da zadrže smolu u rastvoru, sve do trenutka nanošenja boje na podlogu, kao i da joj daju potrebnu viskoznost i konzistenciju (veliki broj svojstava, kao npr. lepljivost, tečljivost i dr., mogu da se obuhvate zajedničkim pojmom konzistencija, kojom se definiše opšte stanje boje u masi. Kako većina boja sadrži ulja i voskove, njihova konzistencija varira u zavisnosti od temperature i vremenskih uslova) / Ketoni, etri, estri, alkoholi, ugljovodonici, hlorovani ugljovodonici, furfurool, hidrogenovani proizvodi nafte
Aditivi	1-10 %	Omogućavaju poboljšanje određenih karakteristika boja odnosno upotrebom ovih dodataka se eliminišu razni nedostaci boja usled kojih dolazi do problema u toku štampanja, slepljivanja, razmazivanja i preslikavanja / Katalizatori sušenja (kombinacija kobaltnih, manganovih i drugih sušila); Vosak koji poboljšava otpornost boje na otiranje ili odbojnost filma boje prema elementima štamparske mašine npr. prenosni cilindri; Sastojci koji sprečavaju sušenje boje u spremištu za boju (kantica, bure) ili u samom bojaniku; Sikativi koji ubrzavaju proces sušenja boje (Sikativi su katalizatori oksidacione polimerizacije i omogućavaju stvaranje peroksida na nezasićenim vezama sušivih ulja)

Grafičke boje na bazi ulja, imaju gustinu od 0,96 do 1,1  $\text{g/cm}^3$ , viskozitet 15 - 25 Pa s i na temperaturi od 25  $^{\circ}\text{C}$  nalaze se u tečnom stanju (*Nie et al, 1998*). Međutim, u

zavisnosti od vrste ulja koje se nalazi u sastavu grafičke boje, (biljno ulje - ofset hladne boje ili mineralno ulje - ofset tople boje), njihove termalne karakteristike se znatno razlikuju. Ofset hladne boje uglavnom se koriste za štampanje novina - na manje kvalitetnim papirima a ofset tople boje za štampanje magazina i časopisa.

Na primer, (Nie et al, 1998), ofset tople boje imaju širi opseg tačke ključanja (230 - 370°C) za razliku od ofset hladnih boja (270 - 315°C). Kod ofset hladnih boja, u intervalu od 80 - 320°C, 18 wt % pratećih supstanci (voskova) ispari formiranjem zasićenih ugljovodonika, dok se u intervalu od 320 - 500°C sadržaj mineralnog ulja naglo povećava na 60 wt %. U temperaturnom opsegu od 550 - 600°C, nastavlja se razlaganje 5 wt % smole. Ofset tople boje sadrže veći procenat zasićenih ulja (45 wt %) koja se razlažu na nižim temperaturama od 60 - 260°C formirajući zasićene ugljovodonike. U temperaturnom opsegu od 350 - 500°C, nastavlja se razlaganje 35 wt % smole (slika 2.11.a,b).



Slika 2.11. a) TG analiza grafičkih boja, ofset hladnih i toplih boja, boja za lasersku fotokopir štampu, b) MS analiza grafičkih boja, ofset hladnih i toplih boja (Nie et al, 1998)

Ofset hladne boje se u procesu štampanja preko veziva, adsorbicijom, prenose na površinu papira i boja se suši penetracijom (fizički proces) u papir, dok ofset tople boje se dodatno izlažu sušenju na temperaturi ispod 60 °C, odnosno suše se isparavanjem (fizički proces). Ove grafičke boje, nakon procesa štampanja, nemaju značajnu promenu hemijskog sastava, posebno hidrofobnih karakteristika, tako da ih je moguće odvojiti od hidrofilnih celuloznih vlakana postupkom flotacije.

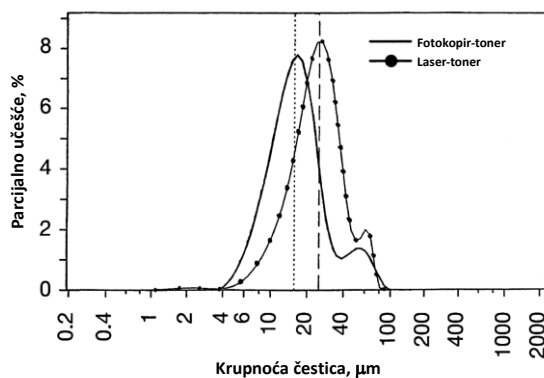
### 2.3.2. Boje za lasersku i fotokopir štampu - Toneri

Toneri, koje se koriste za štampanje (lasersko i fotokopir) ofset papira, sastoje se od:

- pigmenta, ugljenika (fotokopir) 5 - 10 % (*Epple et al, 1994; Johnson, 1995; Scmitdh, 1996; Emerson, 2007*), 10 - 15 % (*Nie et al, 1995; Nie et al, 1998; Lezama, 2000*) ili oksida gvožđa  $Fe_3O_4$  (lasersko štampanje), 30 - 60 % (*Scmitdh, 1996; Snyder, 1996*), 25 - 60 % (*Miller et al, 1997*), 30 - 40 % (*Drelich et al, 1996; Nie et al, 1998*), 45 - 55 % (*Lago et al, 2003*)
- termoplastične smole, stiren/akrilat kopolimer, > 90 % (*Epple et al, 1994*), 60 - 90 % (*Scmitdh, 1996; Snyder, 1996; Zappa et al, 2009*), 45 - 55 % (*Lago et al, 2003*), 50 - 70 % (*Drelich et al, 1996*) (lasersko štampanje) i 85 - 90 % (fotokopir) (*Nie et al, 1995; Nie et al, 1998*), stiren/butadien kopolimer (*Scmitdh, 1996; Snyder, 1996*), poli(metil metakrilat) ili poli(akril kiselina) (*Emerson, 2007*)
- aditiva, amorfni silicijum i cink stearat < 1% (fotokopir) (*Nie et al, 1995; Nie et al, 1998*), (lasersko štampanje) (*Ferguson, 1992; Kemper, 1999*)

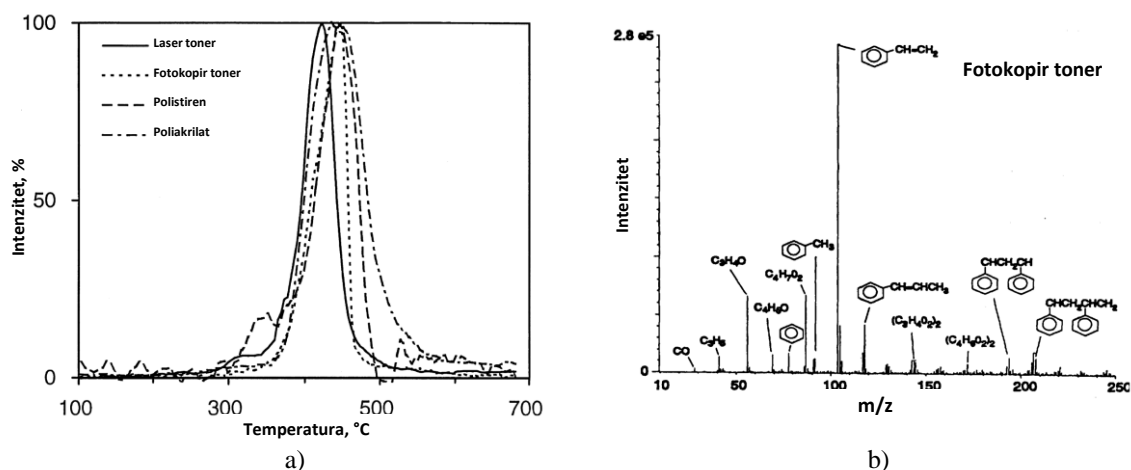
Uloga ovih komponenata u grafičkim bojama delimično je opisana u tabeli 2.1.

Toneri za fotokopir i lasersku štampu, imaju gustinu od 1,21 do 1,48 g/cm<sup>3</sup>, srednji prečnik zrna 15 μm (fotokopir) odnosno 25 μm (laser štampa), slika 2.12, i na temperaturi od 25 °C nalaze se u čvrstom stanju (*Olson et. al., 1993; Nie et al, 1998*).



Slika 2.12. Granulometrijski sastav fotokopir i laserskog tonera (*Nie et al, 1998*)

Generalno, toner za fotokopir i lasersku štampu ima slični hemijski sastav koji se ogleda u 60 ~ 90 wt % stiren/akrilat kopolimera u ulozi smole (*Zhenying et al, 2009*). Glavna razlika između fotokopir i laserskog tonera je u sadržaju ~ 35 wt % oksida gvožđa kao pigmenta kod tonera za laser štampu, odnosno u sadržaju ~ 12 wt% ugljenika kao pigmenta kod fotokopir tonera (*Nie et al, 1995*). Na slici 2.13.a) se može videti da i kod ugljenika i kod oksida gvožđa u temperaturnom intervalu od 350 ~ 460 °C dolazi do dekompozicije odnosno razlaganja (javlja se samo jedan pik) sa identičnim produktima razlaganja kao što je prikazano u tabeli 2.2. (*Nie et al, 1998; Kannan et al, 2009*) i na slici 2.13.b) (*Nie et al, 1995*). Nečistoće (pigmenti i aditivi) koje se nalaze u samom toneru (ketridžu) imaju ulogu katalizatora u reakciji termalne dekompozicije i mogu biti odgovor na pitanje zašto je temperatura razlaganja tonera za fotokopiranje i lasersku štampu niža od temperature razlaganja čistog polistirena i poliakrilata (slika 2.13.a) (*Nie et al, 1997; Nie et al, 1998*).



Slika 2.13.a) MS analiza fotokopir, laserskog tonera, polistirena i poliakrilata, 30 °C/min, helijum (*Nie et al, 1998*); b) TG/MS analiza fotokopir tonera (*Nie, 1995*)

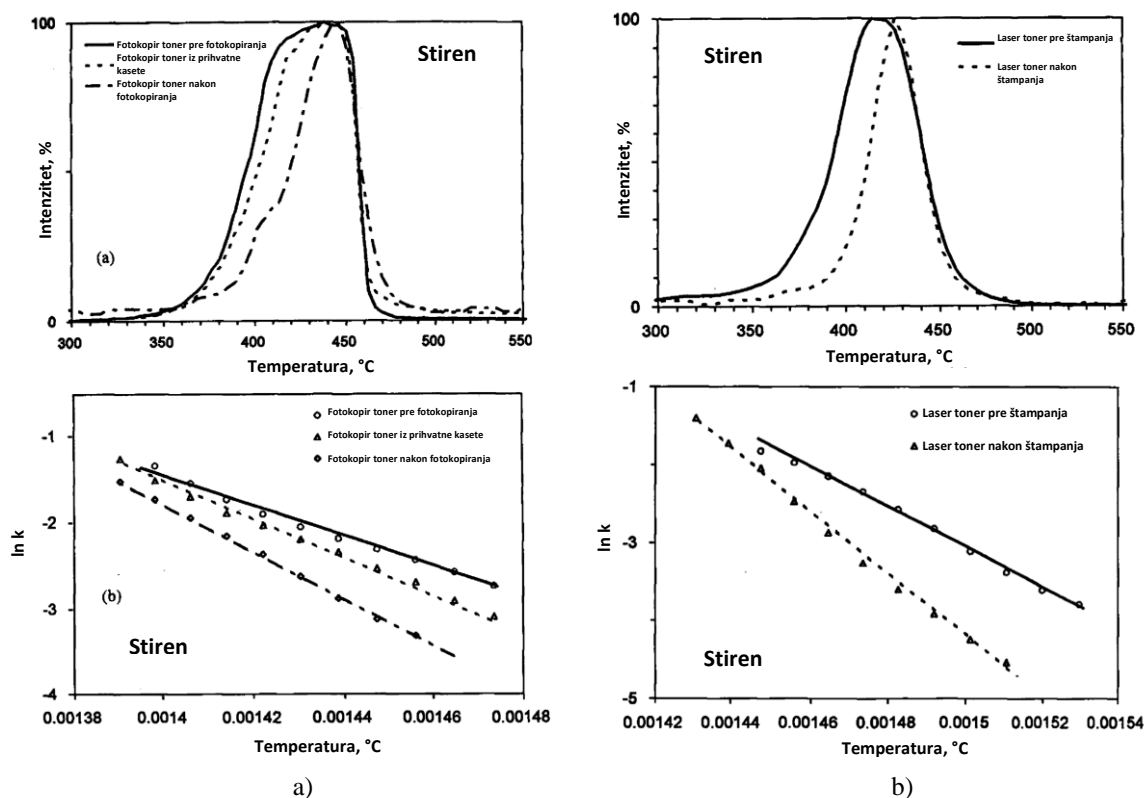
Tabela 2.2. MS analiza polistirena, fotokopir i laserskog tonera (*Nie et al, 1998*)

m/z	relativni intezitet, %		
	fotokopir toner	laser toner	polistiren
56 (acrylic aldehyde)	23.2	6.3	-
78 (benzene)	6.8	5.3	19
92 (toluene)	4.0	5.8	21
104 (styrene)	100	100	100
118 (a-methylstyrene)	16.1	11.6	29
130, 194 (dimer, trimer styrenes and acrylates)	3.6	6.6	16
	5.4	5.6	24

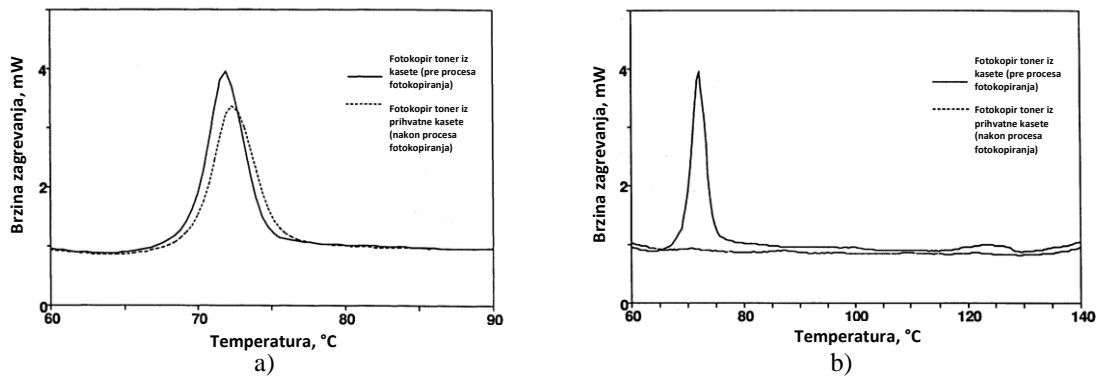


Čestice tonera (fotokopir i laser) su u procesu štampanja izložene temperaturi (od 70 do 200 °C), svetlosti i kiseoniku (vazduhu) i podvrgavaju se procesu polimerizacije i oksidacije, pri čemu stiren grupe koje se nalaze na površinama čestica tonera formiraju perokside (*Shrinath et al, 1991; Nie et al, 1995; Drelich et al, 1996; Bolanca et al, 2001*). Zbog oksidacije i polimerizacije stiren dvogube veze se kidaju u više stabilnih jednostrukih veza, koje imaju veću aktivacionu energiju za reakciju termalne dekompozicije (slika 2.14 a,b) (*Nie et al, 1998*).

Rezultati diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) prikazani na slici 2.15.a), pokazuju da topljenje čestica fotokopir tonera (iz kasete pre procesa fotokopiranja) počinje na temperaturi od 67 °C, dostiže max na 72 °C, a završava pri temperaturi od 75 °C. Ako se isti uzorak tonera pod istim uslovima ponovo propusti kroz DSC, zbog polimerizacije koja se već odigrala, dolazi do izostanka endotermnog pika topljenja (slika 2.15.b) i čestice tonera se više ne tope na temperaturi od 72 °C (*Nie et al, 1995*).

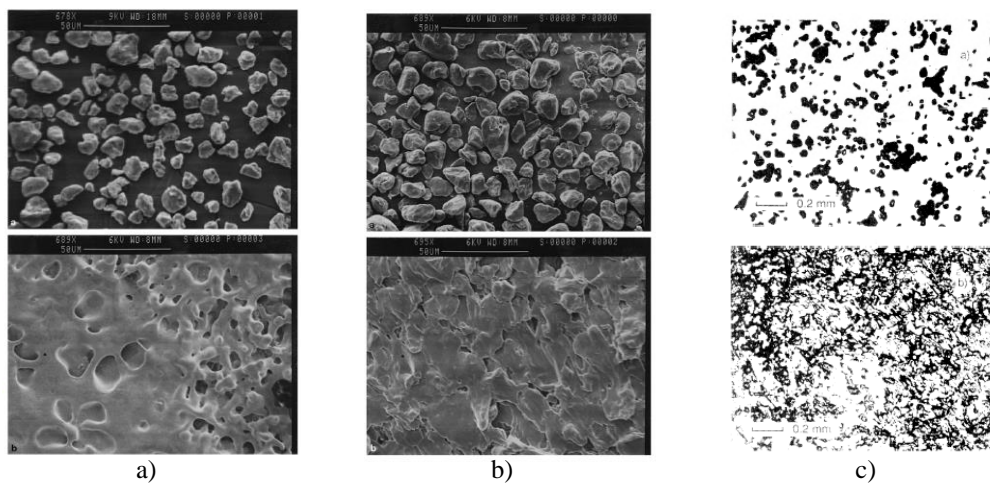


Slika 2.14 a) MS analiza dekompozicije fotokopir tonera pre i posle fotokopiranja i aktivaciona energija potrebna za proces dekompozicije; b) MS analiza dekompozicije laserskog tonera pre i posle procesa štampanja i aktivaciona energija potrebna za proces dekompozicije (*Nie et al, 1997; Nie et al, 1998*)

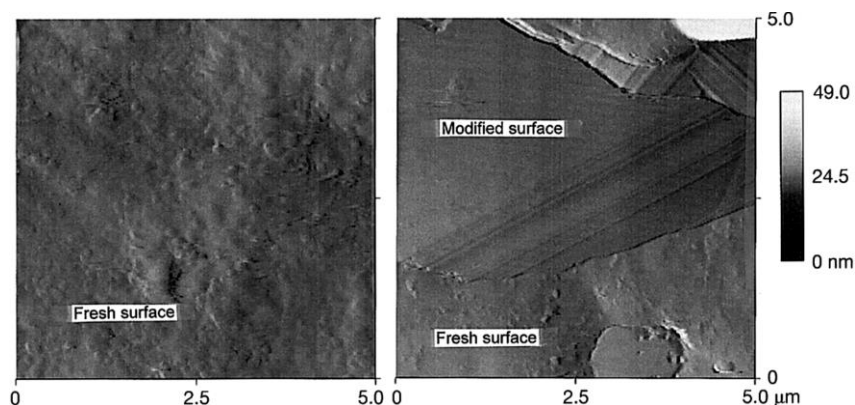


Slika 2.15. a) DSC analiza čestica iz toner kasete pre procesa fotokopiranja (fresh) i tonera koji se sakuplja u prihvatnoj kaseti prilikom fotokopiranja (oksidizovan),  
 b) DSC analiza čestica iz toner kasete (fresh) i procesa nakon fotokopiranja odn. oksidzovan toner se ponovo podvrgnuo procesu fotokopiranja (fused) (Nie, 1995)

Polimerizacija prouzrokuje hemijsku i fizičku adsorpciju čestica sa celuloznim vlaknima, formirajući krupnije čestice tonera pločastog oblika i sraslace (vlakno celuloze zarobljeno između čestica tonera) (Somasundaran et. al., 1999; Epple et al, 1994). Veličina čestica tonera za lasersku štampu pre štampanja kreće se oko 20  $\mu\text{m}$ , a nakon štampanja oko nekoliko milimetara (slika 2.16.a). Kod fotokopir tonera u samom ketridžu, na slikama 2.16.b i 2.16.c se može videti da se krupnoća čestica kreće oko nekoliko mikrometara, a nakon procesa fotokopiranja oko 1 mm, a promene nastale na površini sitnih originalnih čestica mogu se videti iz rezultata atomske mikroskopije (AFM - atomic force microscopy) na slici 2.17. (Nie et al, 1997; Nie et al, 1998). Takođe, temperatura dekompozicije tonera (fotokopir i laser) nakon štampe povećava se za 20  $^{\circ}\text{C}$  u odnosu na temperaturu dekompozicije tonera pre štampanja (slika 2.14.a,b) (Nie et al, 1997; Nie et al, 1998).



Slika 2.16. a) SEM snimak tonera pre štampanja iz toner kasete (gore) i tonera nakon laserske štampe (dole) (Nie et al,1998); b) SEM snimak tonera pre fotokopiranja iz kasete (gore) i tonera nakon fotokopiranja (dole); c) Mikroskopski snimak tonera pre fotokopiranja iz toner kasete (gore) i tonera nakon fotokopiranja (dole), (Nie, 1997; Nie et al,1998)

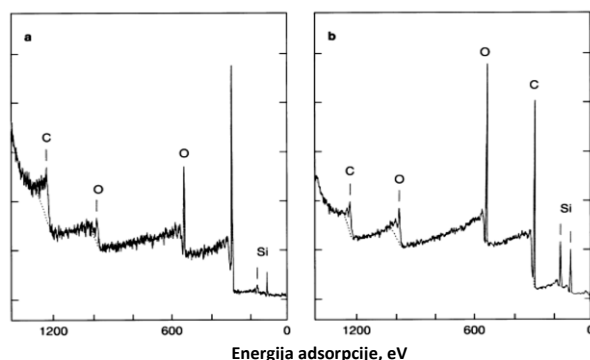


Slika 2.17. AFM snimak površine čestice tonera pre fotokopiranja-fresh surface (levo) i nakon fotokopiranja-modified surface (desno) (Nie et al., 1998)

Pod uticajem temperature, svetlosti i kiseonika iz vazduha, dolazi do oksidacije čestica tonera (fotokopir i laser) odnosno do oksidacije stiren grupa koje se nalaze na površinama čestica tonera, što dovodi do povećanja naelektrisanja na površini čestice i prouzrokuje manju efikasnost u flotaciji (tabela 2.3). Analize spektroskopije rentgenskim fotoelektronima (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) prikazane na slici 2.18., pokazuju da koncentracija kiseonika na površini čestica tonera nakon štampanja je duplo veća u odnosu na toner pre štampanja (iz kasete) i iznosi respektivno 18 % i 9,8 % (Nie et al, 1998). Određivanje vrednosti ugla kvašljivosti tonera (pre i posle štampanja) sa vodom (tabela 2.3) pokazuje da nakon procesa štampanja toner postaje hidrofilniji jer se vrednost ugla kvašljivosti smanjuje (Epple et al, 1994; Drelich et al, 1996; Nie et al, 1998).

Tabela 2.3. Ugao kvašljivosti za različite tipove grafičkih boja (Nie et al., 1997)

uzorak	ugao kvašljivosti
neštampan novinski papir	0.0 <sup>o</sup>
fotokopir toner iz kasete	93.0 <sup>o</sup>
fotokopir toner iz prihvatne kasete	68.5 <sup>o</sup>
laser toner iz kaste	91.5 <sup>o</sup>



Slika 2.18. XPS analiza fotokopir tonera pre (levo) i posle (desno) procesa fotokopiranja (Nie et al, 1998)

Kao što su autori (*Epple et al, 1994; Vashisth et al, 2011; Pathak et al, 2011*), naveli u svojim radovima, proces fotokopiranja i laserskog štampanja ima veliki uticaj na hemijsko fizičke karakteristike čestica tonera, a samim tim i na efikasnost flotacije tonera. Laboratorijski istraživanjima su pokazali da se toner pre štampanja (iz kasete), bez dodavanja reagenasa pri pH vrednosti 7, izdvojio u prvim sekundama flotiranja. Slično novinskom papiru, celulozna vlakna offset papira, u dodiru sa vodom se intenzivno hidriraju (zbog velikog sadržaja kiseonikovih funkcionalnih grupa, prvenstveno -OH i -O- veze) i ta hidrofilna karakteristika (ugao kvašljivosti je nula, tabela 2.3.) je omogućila efikasno odvajanje hidrofilnih vlakana od hidrofobnog tonera procesom flotacije. Međutim, kako je opisano u predhodno obrađenoj literaturi, tokom procesa štampanja i fotokopiranja čestice tonera se termički lepe i vezuju za papir i stiren grupe koje se nalaze na površini čestica podvrgavaju se fototermalnim reakcijama (polimerizaciji i oksidaciji), formirajući perokside. Kao rezultat fotokopir i laserskog štampanja dolazi do pojave sledećih fenomena: polimerizacije koja dovodi do formiranja krupnijih čestica tonera u odnosu na inicijalne čestice u kaseti tonera (slike 2.16 a.,b.) i oksidacije stiren grupa što dovodi do povećanja naelektrisanja na površini čestica tonera. Oba faktora imaju uticaj na pojavu siromašne flotacije. U cilju poboljšanja efikasnosti flotacije tonera (deinkinga), autori su predložili da bi istraživanja trebalo nastaviti ka modifikaciji fizičko hemijskih karakteristika čestica tonera nakon procesa štampanja.

#### **2.4. Modelovanje procesa flotacije**

Veći deo teorijskog i eksperimentalnog rada vezanog za fundamentalna istraživanja mikroprocesa flotacije, eksplicitno je razvijen za flotaciju minerala. Ipak, mnogi naučnici (*Pan et al, 1993; Schmidt, 1996; Heindel, 1997; Bloom et al, 1997a; Magda et al, 1999; Amand 1999; Heindel, 1999; Bloom et al, 2002; Presta Maso, 2006, Emerson, 2007*), su pokazali da te fundamentalne principe je moguće primeniti uspešno na flotaciju tonera (deinking) sve dok postoje osnovne sličnosti između ova dva procesa (*Rutland et al, 1997; Magda et al, 1999; Heindel, 1999; Julien Saint Amand, 1999; Presta Maso, 2006; Vashisth et al, 2011*). Proces flotacije tonera je veoma sličan procesu flotacije prirodno hidrofobnih minerala, kao što su talk, grafit, molibden, ugulj.

Ovi minerali ne zahtevaju dodavanje kolektora jer su prirodno hidrofobni kao i toneri koji se koriste za lasersku štampu i fotokopiranje (*Schmidt, 1996*). U tabeli 2.4. prikazane su sličnosti i razlike između procesa flotacije minerala i flotacije tonera (*Heindel, 1999*).

Tabela 2.4. Uporedna analiza flotacije minerala i tonera (*Heindel, 1999; Presta Maso, 2006*)

Parametar	Flotacija tonera, deinking	Flotacija minerala
Površinski napon	aditivi - mali površinski napon, hidrofobni toner -srednji površinski napon, hidrofoban vlakna - veliki površinski napon, hidrofilni	veliki površinski napon, hidrofilni karakter
Krupnoća / oblik zrna - čestica	širok raspon / pločast	širok raspon / različiti geometrijski oblici
Gustina zrna - čestica	veoma mala, često niža od gustine vode	širok raspon ali veća od gustine vode
Način dobijanja slobodnih zrna - čestica	dezintegracijom u prisustvu hemikalija	usitnjavanjem bez hemikalija
Karakteristike pulpe	veoma heterogena sadržaj čvrstog u pulpi je do 2% visoka temperatura (40-60°C) moguća je redepozicija čestica mogućnost stvaranja celulozne mreže	homogena sadržaj čvrstog je i više desetina puta veći niska temperatura redepozicija zrna nije bitna
Karakterizacija koncentrata odn. dobre mase	merenjem beline određivanjem količine zaostalih nečistoca (čestice tonera -ggk+40µm, -40µm+0) Image Analyzer i mikroskopske analize	hemijske analize

Razlike između ova dva procesa ogledaju se u fizičkim osobinama kao što je na primer gustina. Vrednost gustine tonera je veoma slična vrednosti gustine vode, a u nekim slučajevima ima čak i nižu vrednost, dok vrednost gustine minerala je uvek veća od gustine vode (*Pan et al, 1993; Olson et al, 1993; Bloom et al, 1997b; Heindel, 1999; Amand, 1999; Vashisth et al, 2011*). Razlika u samoj suspenziji odnosno pulpi može se sagledati preko sadržaja čvrste faze u pulpi odnosno koncentracije. Kod mineralne flotacije sadržaj čvrste faze kreće se od 20 - 40 % (*Zheng et al, 2005*) odnosno 30 - 40 % (*Rodrigues et al, 2007*), a kod flotacije tonera (deinkinga) od 1-1,5 % (*Rutland et al, 1997; Behin et al, 2007*), 0,75 - 1,25 % (*Hardie, 1998; Borchardt et al., 1998; Labidi et al, 2007*) odnosno od 1-2 % (*Kemper, 1999; Costa et at, 2005; Vashisth et al, 2011*). Ukoliko je sadržaj čvrstog veći od 2 %, celulozna vlakna u pulpi mogu se grupisati u flokule i formirati mrežu koja može poremetiti homogeno mešanje pulpe (*Theander et al, 2004; Vashisth et al, 2011*).

Uprkos razlikama predstavljenim u tabeli 2.4., fundamentalni principi flotacijskog procesa separacije slični su za oba procesa, tako da se i za opisivanje mehanizma

flotacije tonera (deinkinga) u flotacijskoj ćeliji koriste četiri osnovna mikroprocesa kao i kod flotacije minerala (*Pan et al, 1996; Bloom et al, 1997b; Heindel, 1999*).

Mnogi autori u svojim radovima predstavili su rezultate svojih eksperimentalnih istraživanja koji pokazuju da proces flotacije može uspešno da se primeni za separaciju tonera od celuloznih vlakana, ali i da efikasnost procesa zavisi od karakteristika tonera.

Naučnik Pfalzer je 1979 u svom radu pokazao da je moguće postići efikasnost flotiranja tonera preko 95 %, ako se proces dezintegracije štampanog papira odvija u baznoj sredini na temperaturi od 20 °C u trajanju od 60 min, a proces flotacije odvija uz dodavanje kolektora oleinske kiseline. Međutim, sedam godina kasnije, naučnici Quick i Hodgson svojim istraživanjima pokazali su da proces flotacije nije efikasan za sve tonere, odnosno da zavisi od tipa mašine kojom se vrši štampanje, jer se nakon procesa štampanja menjaju hemijsko fizičke karakteristike čestica tonera. Eksperimentalni podaci u njihovom radu pokazali su da je pri istim uslovima dezintegracije i flotiranja (*Pfalzer, 1979*), postignuta efikasnost oko 75 %, a uočena je i pojava sraslaca toner-celulozno vlakno nakon procesa dezintegracije (*Snyder, 1996*). Mnogi istraživači su takođe potvrdili da efikasnost procesa flotacije zavisi od tipa mašine za štampanje ali i od krupnoće čestica tonera nakon dezintegracije (*Vidotti et al, 1993; Vidotti et al, 1994; Snyder et al, 1994; Snyder, 1996; Amand, 1999; Theander et al, 2004; Dumea et al, 2009*).

Istraživanja Quick i Hodgson 1986 godine, podstakla su istraživače da se fokusiraju na modelovanje procesa flotacije u zavisnosti od krupnoće čestica tonera, gledajući posebno sraslace odnosno agregate čestica tonera - celulozno vlakno. Naučnici Johnson i Thompson 1995 godine i Scmitdh 1996 godine, pokazali su da agregati vlakno - krupna čestica tonera u procesu flotacije utiču na smanjenje efikasnosti flotiranja tonera ističući da krupnoća čestica tonera ali i oblik čestica ima veliki uticaj na pripajanje sa vazдушnim mehurićem. Istraživanja ovih, ali i drugih autora bazirana su na eksperimentalnom radu o uticaju krupnoće i oblika čestica elektrostatičkog tonera na pojavu siromašne flotacije, kao i na proučavanje modela flotiranja (*Snyder et al, 1994; Snyder, 1996; Scmitdh, 1996; Bloom et al, 1997a; Bloom et al, 1997b; Samasundaran et al, 1999; Vashisth et al, 2011*). Njihov pristup ka proučavanju modela bazirao se na fundamentalnim principima procesa flotacije, koja se može predstaviti kao višestepeni proces verovatnoće, odnosno niz zasebnih ali uzastopnih mikroprocesa:

- približavanje čestice ka mehuriću i klizanje čestice u polju struje oko mehurića
- formiranje tanke hidrantne opne između čestice i mehurića, pucanje hidrantne opne i formiranje trofaznog sistema mehurić-hidratna opna-čestica
- stabilizacija agregata čestica-mehurić, (da ne dođe do njihovog odvajanja)
- transport odnosno levitiranje agregata čestica-mehurić do sloja pene i uklanjanje iz sistema

Ovi mikroprocesi se odvijaju u svim flotacionim ćelijama, bez obzira na tip flotacione ćelije.

Svaki od ovih četiri koraka ima svoju verovatnoću odvijanja, a ukupna verovatnoća procesa flotacije je proizvod svih pojedinačnih verovatnoća. Verovatnoća sudara između slobodne čestice i mehurića u prvom koraku može se predstaviti preko efikasnosti sudara  $E_c$ . Nakon sudara, verovatnoća pripajanja čestice za mehurić u drugom koraku, može se prikazati kao efikasnost pripajanja  $E_a$ . Verovatnoća da u trećem koraku neće doći do destabilizacije formiranog agregata i odvajanja čestice od mehurića, može se predstaviti kao efikasnost stabilnosti  $E_s$ , a verovatnoća uklanjanja agregata iz sistema u četvrtom koraku kao efikasnost transfera čestice u penu  $E_f$ . Ukupna verovatnoća, odnosno efikasnost  $E$ , može se predstaviti kao proizvod efikasnosti  $E_c$ ,  $E_a$ ,  $E_s$  i  $E_f$  (*Pan et al, 1992; Paulsen et al, 1996; Bloom et al, 1997b; Heindel, 1997; Pelach Serra, 1997; Nguyen et al, 1998; Carrasco et al, 1999; Samasundaran et al., 1999; Presta Maso, 2006; Emerson, 2007; Basařová et al, 2010; Miskovic, 2011*):

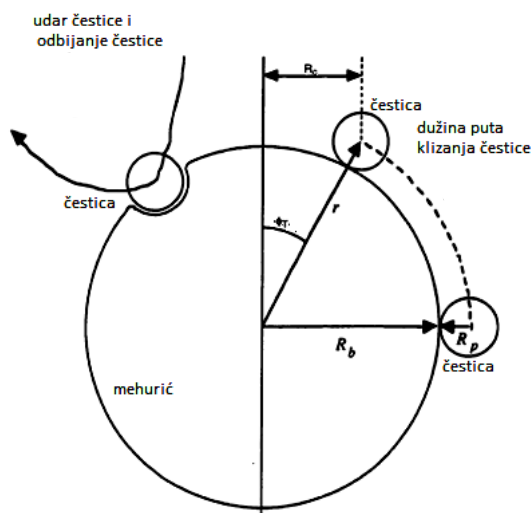
$$E = E_c E_a E_s E_f \quad (8)$$

Vrednosti i matematički opisi verovatnoće pojedinačnih mikroprocesa mogu se naći u literaturi (*Schulze, 1992; Pan et al, 1996; Scmitdh, 1996; Bloom et al, 1997a; Heindel, 1999; Bloom et al, 2002; Phan et al, 2003; Presta Maso, 2006; Vashisth et al, 2011*). Većina ovih modela je razvijena za čestice i mehuriće sferičnog oblika, i sagledavaju interakciju slobodne jedne čestice sa jednim mehurićem. Pokušaji da se u modelima uključe interakcije između više čestica sa jednim mehurićem (*Vinke et al, 1991; Heindel, 1999*), ili sa više mehurića (*Vinke et al, 1991*), znatno su iskomplikovali analizu.

### 2.4.1. Efikasnost sudara $E_c$ i efikasnost pripajanja $E_a$

Kontakt između čestice i mehurića, kao što je prikazano na slici 2.19., može se ostvariti na dva načina:

1. udarom čestice ili
2. klizanjem čestice po površini mehurića

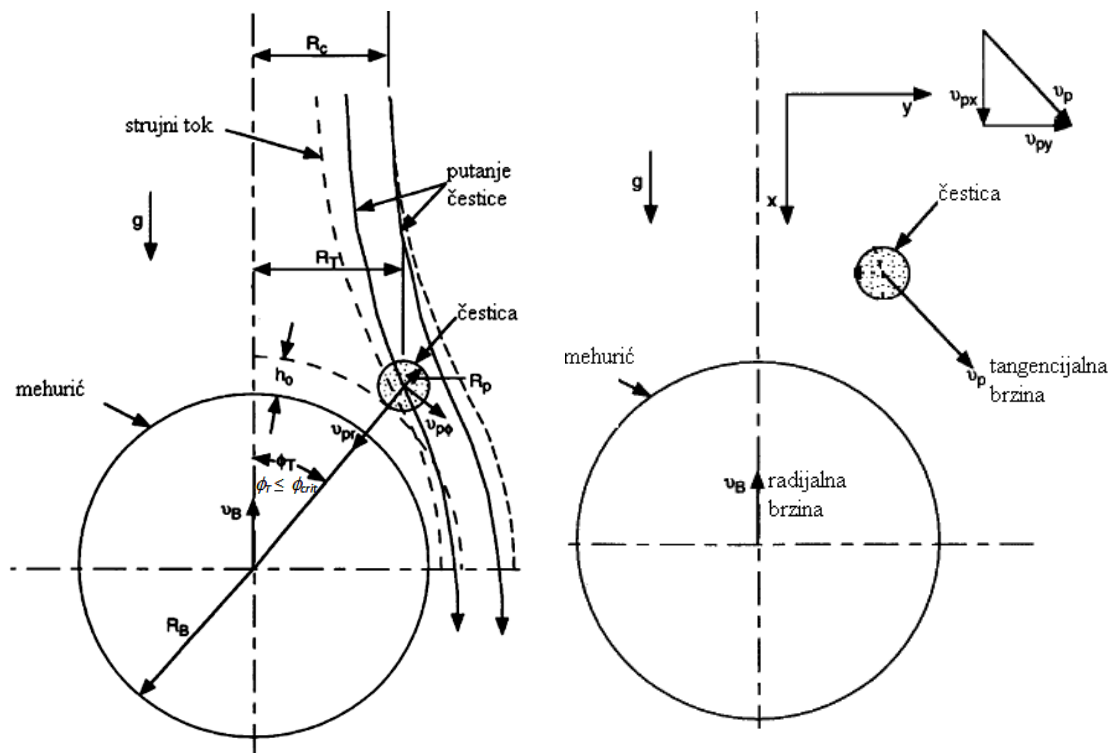


Slika 2.19. Ostvarivanje kontakta između čestice tonera i mehurića (Scmitdh, 1996)

1. Kontakt između čestice i mehurića ostvariće se udarom kada se krupna čestica, radijalno usmerena ka površini mehurića, kreće relativno velikom brzinom u odnosu na mehurić. Ako čestica pri udaru ne probije hidratnu opnu i odmah se ne pripoji za mehurić, doći će do odskakanja čestice, najverovatnije više puta, i do rasipanja kinetičke energije tako da će čestica nastaviti da klizi po površini hidratne opne. Uobičajena pretpostavka u literaturi je da sa porastom krupnoće čestice i mehurića, kao i sa povećanjem gustine čestice, smanjuje se verovatnoća pripajanja čestice i mehurića jer će doći do odskakanja čestice sa površine mehurića. Druga pretpostavka, koju su naučnici Stechemesser i Weber dali na osnovu svojih eksperimentalnih rezultata, je da čak i jako hidrofobne sferične čestice neće se pripojiti za mehurić prilikom prvog udara, kao i da jak udar (sa dovoljno kinetičke enegrije) neće odmah dovesti do pripajanja kao što je naučnik Schulze to istakao u svom istraživanju. U najvećem broju slučajeva, pretpostavlja se, da će se pripajanje čestice i mehurića dogoditi tokom klizanja čestice po površini hidratne opne (Pan et al, 1992; Scmitdh, 1996; Verrelli et al, 2011; Verrelli et al, 2014).

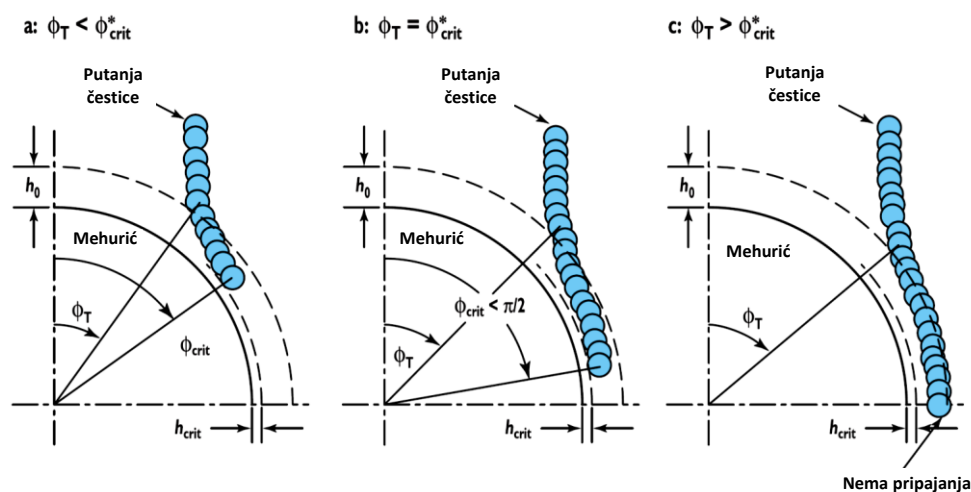


2. U procesu flotacije, do sudara čestice i vazdušnog mehurića može doći i ukoliko je putanja kretanja čestice u okviru strujnog toka radijusa  $R_c$ , slika 2.20. (Bloom et al, 1997a; Pelach Serra, 1997; Heindel, 1999). Čestica klizi po površini hidratne opne. Kidanje hidratne opne je prvi stepen u procesu pripajanja, i za njega je potrebno određeno vreme indukcije. Vreme indukcije  $\tau_i$  je minimalno vreme koje je potrebno da se hidratna opna, debljine  $h$ , istanji kako bi došlo do njenog kidanja. Da bi došlo do pripajanja (adhezije), čestice i vazdušnog mehurića, vreme kontakta  $\tau_{sl}$  mora biti  $\geq$  vremenu indukcije  $\tau_i$ , pripajanje se mora desiti za dodirni ugao  $\phi_T$  (slika 14) u opsegu  $0 < \phi_T < \pi/2$ . Sa povećanjem ugla  $\phi_T$  povećava se i vreme idukcije  $\tau_i$ . Sa porastom ugla  $\phi_T$  od  $0 - 90^\circ$  vrednosti tangencijalne brzine rastu od 0 do max, dok vrednosti radijalne brzine opadaju od max do min. Sa porastom ugla dodira opada površina kontakta, pa je zbog toga jasno da će verovatnoća pripajanja biti maksimalna za  $\phi_T = 0$ , a za  $\phi_T = 90^\circ$  verovatnoća je jednaka nuli (Paulsen et al, 1996; Bloom et al, 1997a; Bloom et al, 1997b; Heindel, 1999; Nguyen, 1999; Presta Maso, 2006; Albijanac et al, 2010; Verrelli et al, 2012; Verrelli et al, 2014).



Slika 2.20. Pripajanje čestice i vazdušnog mehurića pri uglu dodira  $\phi_T$  (Bloom et al, 1997a)

Na slici 2.21. prikazana je zavisnost između ugla dodira  $\phi_T$ , kritične vrednosti debljine hidratne opne  $h_{crit}$ , i kritične vrednosti ugla dodira  $\phi_{crit}$ .



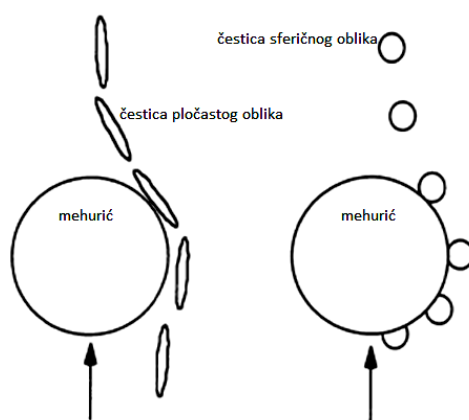
Slika 2.21. Šematski prikaz zavisnosti između ugla dodira  $\phi_T$ , kritične vrednosti debljine hidratne opne  $h_{crit}$ , i kritične vrednosti ugla dodira  $\phi_{crit}$ . (Heindel, 1999)

Kao što se sa slike može uočiti, čestice koje dotaknu hidratnu opnu debljine  $h_0$ , pri uglu dodira  $\phi_T \leq \phi_{crit}$ , pripojiće se za mehurić. U slučaju kada je ugao dodira  $\phi_T > \phi_{crit}$  neće doći do formiranja agregata čestica – mehurić (Pelach Serra, 1997; Heindel, 1999; Presta Maso, 2006).

Vrednosti i matematički opisi  $E_c$  i  $E_a$  mogu se naći u literaturi. Većina ovih modela (Dobby i Finch, Nguyen Van, Sutherland, Flint i Howarth, Yoon i Luttrell, Schulze) je razvijena za čestice i mehuriće sferičnog oblika (Lie et al, 1990; Nguyen-Van, 1994; Nguyen et al, 1998; Presta Maso, 2006). Međutim naučnici Paulsen, Pan, Bousfield, Thompson, Schulze i Bizec, Anfruns i Kitchener, razmatrali su interakciju slobodne jedne čestice kubičastog oblika sa jednim mehurićem i verovatnoću sudara i pripajanja predstavili matematičkim formulama koje nisu jednostavne za praktičnu primenu (Pan et al, 1992; Hewitt et al, 1995; Pelach Serra, 1997).

Naučnik Schmidt je 1996 godine je svojim eksperimentima sagledao interakciju mehurića sa slobodnim česticama pločastog oblika, matematičkim formulama opisao verovatnoće sudara i pripajanja i analizirao uticaj oblika i krupnoće čestice na vrednost verovatnoće. Ovo su bili prvi rezultati dobijeni eksperimentalnim putem za efikasnost sudara i pripajanja čestice pločastog oblika sa mehurićima, koji su dali odgovor zašto flotiranje laserskog tonera (pločast oblik hidrofobnih čestica nakon dezintegracije) dovodi do pojave siromašne flotacije.

Naučnik Schmidt je u svojim istraživanjama za analizu kretanja čestica tonera oko mehurića koristio sintetičke uzorke tonera za lasersko štampanje i fotokopiranje. Čestice tonera za lasersko štampanje bile su pločastog oblika krupnoće od 650 do 850  $\mu\text{m}$  u prečniku, 10 do 20  $\mu\text{m}$  debljine i gustine 1,52  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Čestice tonera za fotokopiranje bile su sferičnog i pločastog oblika krupnoće od 200 do 300  $\mu\text{m}$  u prečniku i gustine 1,17  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Eksperimente u flotacijskim ćelijama (Hallimond tube, single bubble flotation tube) je snimao kamerom velike brzine, oko 800 frejmova u sekundi jer je vreme sudara i pripajanja veoma kratko, reda milisekundi. Veličina i položaj čestica i mehurića određena je softverskom obradom snimljene slike (Vanguard Motion Analyzer). Cilj ovog istraživanja bio je da se ispita uticaj oblika čestica tonera u procesu flotiranja. Na slici 2.22. prikazane su očekivane putanje kretanja čestica tonera pločastog i sferičnog oblika u blizini mehurića a u tabeli 2.5. prikazane su vrednosti ugla kvašljivosti i verovatnoća formiranja agregata sintetičkih čestica tonera i mehurića  $E=E_c \cdot E_a$ , kao i vrednosti pojedinačnih verovatnoća sudara  $E_c$  i pripajanja  $E_a$ . (Scmitdh, 1996; Theander et al, 2004).



Slika 2.22. Očekivane putanje kretanja čestica tonera pločastog i sferičnog oblika u blizini mehurića (Scmitdh, 1996)

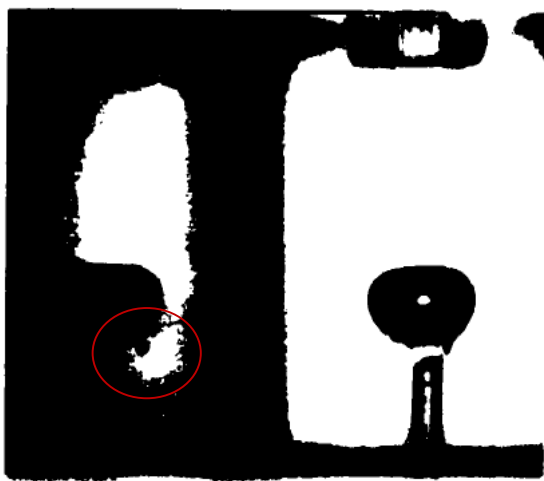
Tabela 2.5. Uticaj oblika čestice na vrednosti verovatnoće sudara  $E_c$  i verovatnoće pripajanja  $E_a$  (Scmitdh, 1996)

oblik čestica tonera	ugao kvašljivosti	flotacijska ćelija 1 (Hallimond tube)*		flotacijska ćelija 2 (single bubble flotation tube)*	
		$E=E_c \cdot E_a$	$E=E_c \cdot E_a$	$E_c$	$E_a$
pločast	78	0,06	0,07	0,8	0,09
sferičan	75	0,14	0,4	0,15 - 0,35	-1

\* Na vrednosti  $E_c$  i  $E_a$  utiče geometrija flotacione ćelije ali i mala promena u reagensnom režimu, tako da je važno napomenuti da ove vrednosti nisu primenljive na drugim tipovima flotacionih ćelija.

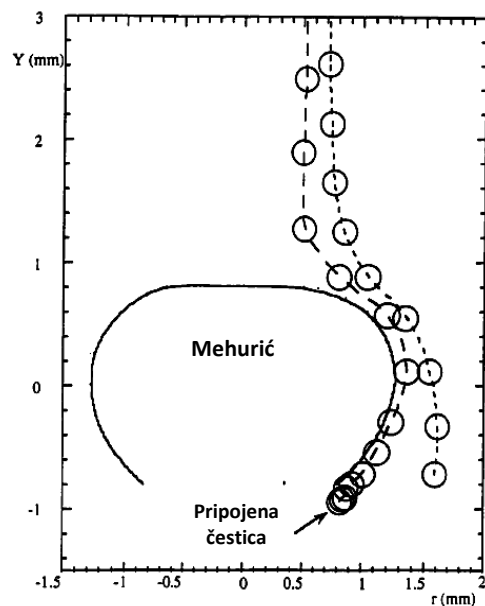
Analizom slika 2.23. i 2.24. izračunate su približne vrednosti efikasnosti sudara za pločaste i sferične čestice tonera i to 0,8 i 0,15 - 0,35 respektivno. Vrednost verovatnoće sudara pločaste čestice je znatno veća jer će sferična čestica kružiti strujnim tokom oko mehurića pre nego što stupi u kontakt sa površinom mehurića. U flotacijskoj ćeliji 2 (single bubble flotation tube), ne dolazi do formiranja pene jer se flotacija odvija levitiranjem samo jednog mehurića (Es se zanemaruje), turbulencija je zanemarljiva (Ef se zanemaruje) i računanje ukupne verovatnoće E se svodi na proizvod verovatnoće sudara  $E_c$  i verovatnoće pripajanja  $E_a$ . Vrednosti verovatnoće pripajanja sferične čestice ( $\sim 1$ ) je znatno veća u odnosu na verovatnoću pripajanja pločaste čestice (0,09) jer su skoro svi sudari sferičnih čestica sa mehurićima završili pripajanjem, za razliku od čestica pločastog oblika gde je samo 5 % od ukupnog broja čestica koje su se sudarile sa mehurićem dovelo do formiranja agregata čestica–mehurić (*Scmitdh, 1996*).

Rezultati sudara i pripajanja sferične čestice prikazani su na slikama 2.23.a i 2.23.b.



čestice tonera i mehurić fotografisane su iz dva pravca; svetla tačka koja se vidi na mehuriću je odsjaj zbog blica; levo na slici odn. fotografisano s'preda, obeleženo crvenim kružićem, vide se tri sferične čestice pripojene za mehurić; desno na slici, fotografisano s'desna, pripojene čestice se nalaze iza mehurića i ne vide se na snimku.

a)



svaka nacrtana putanja predstavlja jedan kadar odn. frejm filma.

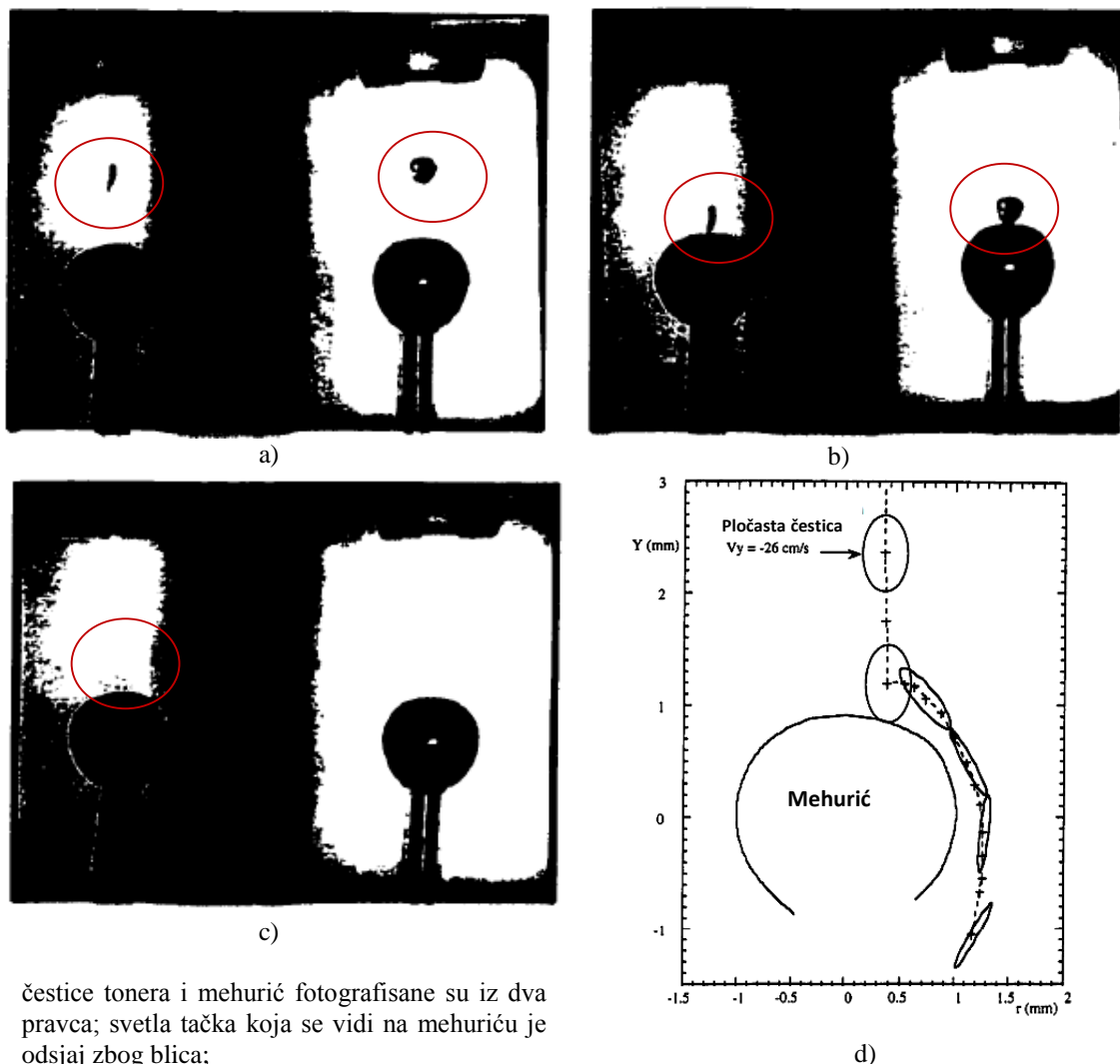
b)

Slika 2.23. a) Sferične čestice pripojene za mehurić prečnika 2,6 mm; b) putanje kretanja sferične čestice oko mehurića sa i bez pripajanja za mehurić, nacrtane u razmeri (*Scmitdh, 1996*).

Sa slike se može uočiti da dolazi do skretanja odn. promene putanja kretanja sferičnih čestica prilikom prilaska mehuriću. Ukoliko je čestica u trenutku promene

putanje nekoliko stotina mikrometara udaljena od centra mehurića neće doći do kontakta i pripajanja sa mehurićem (desna putanja na slici 2.23.b). Međutim, ukoliko sferična čestica dođe u kontakt sa mehurićem (leva putanja na slici 2.23.b), verovatnoća pripajanja je velika, približna jedinici (tabela 2.5.) (Scmitdh, 1996; Somasundaran et al, 1999). Ponašanje i kretanje sferičnih čestica koje je naučnik Schmidt opisao je slično predviđanjima koja su naučnici Pan, Paulsen, Johnson, Bousfield i Thompson opisali kroz modele flotiranja (Pan et al, 1992; Pan et al, 1996; Presta Maso, 2006).

Rezultati sudara pločaste čestice prikazani su na slikama 2.24.a-c. Međutim, dobijena putanja kretanja pločaste čestice, slika 2.24.d, razlikovala se od očekivane, slika 2.22.

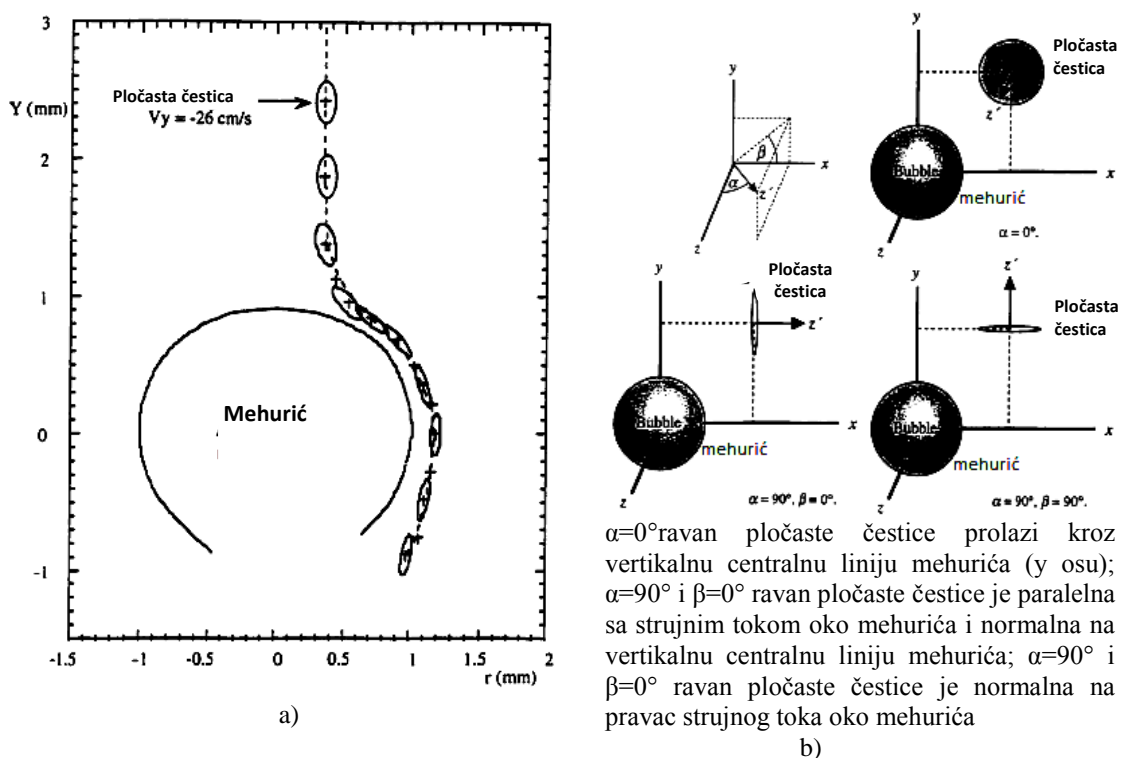


čestice tonera i mehurić fotografisane su iz dva pravca; svetla tačka koja se vidi na mehuriću je odsjaj zbog blica;

Slika 2.24. a) pločasta čestica prečnika  $700\mu\text{m}$  približava se mehuriću prečnika  $2,5 \text{ mm}$ ; b) položaj iste pločaste čestice 5 frejmova odn. 7ms kasnije-dolazi do sudara sa mehurićem; c) položaj iste pločaste čestice 6 frejmova odn. 8.5 ms kasnije-čestica odskače i rotira se; d) putanja kretanja pločaste čestice oko mehurića, nacrtana u razmeri (Scmitdh, 1996).

Softverskom obradom snimljenih fotografija određena je pozicija i orijentacija pločaste čestice u odnosu na mehurić. Analizom slika, naučnik je uočio da ne dolazi do promene putanje čestice pre sudara sa mehurićem, kao ni do rotacije same čestice (slika 2.24.a). Čestica prilikom sudara dodiruje mehurić kraćom ivicom, mala kontaktna površina (slika 2.24.b), odbija se od površine mehurića zbog kratkog vremena kontakta (slika 2.24.c), rotira se i nastavlja da se kreće oko mehurića bez pripajanja zbog velike debljine hidratne opne između čestice i mehurića. Putanja kretanja i orijentacija čestice prikazana je na slici 2.24.d.

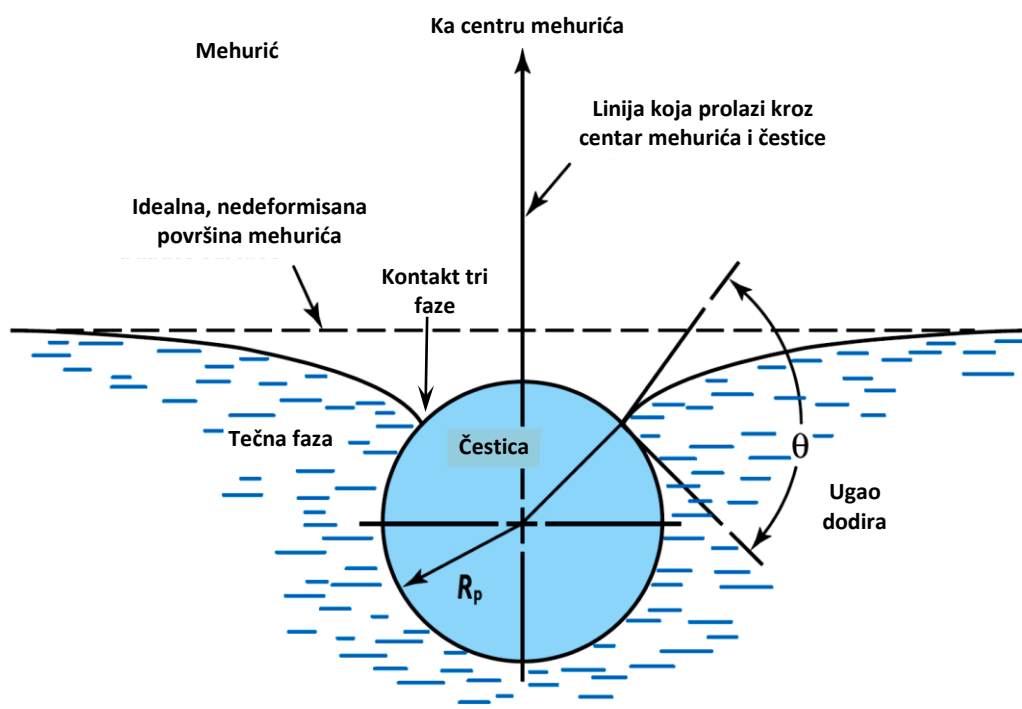
Međutim, daljim istraživanjima sa sitnijim česticama tonera pločastog oblika, ispostavilo se da ipak dolazi do promene putanje kretanja usled dejstva strujnog toka oko mehurića (slika 2.25.a). Sudar pločaste čestice (jedna stranica je znatno manja od druge dve) dešava se pri malom uglu skretanja, što ukazuje da dolazi do skretanja i rotiranja same čestice pre samog sudara sa mehurićem (Scmitdh, 1996; Somasundaran et al, 1999).



Slika 2.25. a) Putanja kretanja sitne pločaste čestice oko mehurića, nacrtana u razmeri, b) moguće orijentacije pločaste čestice u xy ravni u odnosu na mehurić (Scmitdh, 1996).

Generalno, pločaste čestice tonera u flotaciji, ponašaju se drugačije u odnosu na čestice koje imaju približno sferičan oblik (orijentacija same pločaste čestice u odnosu na mehurić ima veliki uticaj na interakciju čestica/mehurić). Početna orijentacija

pločaste čestice ima veliki uticaj i na sudar čestice sa mehurićem  $E_c$  i na verovatnoću pripajanja čestice i mehurića  $E_a$ . Međutim, u procesu flotacije postoji konstantno mešanje čestica i mehurića, i može se reći da čestice imaju istu verovatnoću da se sudare sa mehurićem bez obzira na njihovu orijentaciju u početnom trenutku. Pločaste čestice čiji je prečnik u odnosu na prečnik mehurića veći od 0,1, imaće uvek veću efikasnost sudara  $E_c$  u odnosu na ekvivalentnu sferičnu česticu, ali manju verovatnoću pripajanja  $E_a$  zbog velike tendencije da će doći do odskakanja čestice prilikom sudara sa površinom mehurića i zbog kratkog vremena kontakta preovlađuje dejstvo gravitacione sile (što je i primećeno u eksperimentima). Sa smanjenjem krupnoće pločaste čestice verovatnoća pripajanja raste i može se reći da tada ukoliko dođe do sudara doći će i do pripajanja. Pripajanje čestice i vazdušnog mehurića završava se obrazovanjem trofaznog kontakta u ravnotežnom sistemu mehurić - čestica - vodena sredina (*Scmidt, 1996; Bloom et al, 1997a; Heindel, 1999; Somasundaran et al, 1999*).

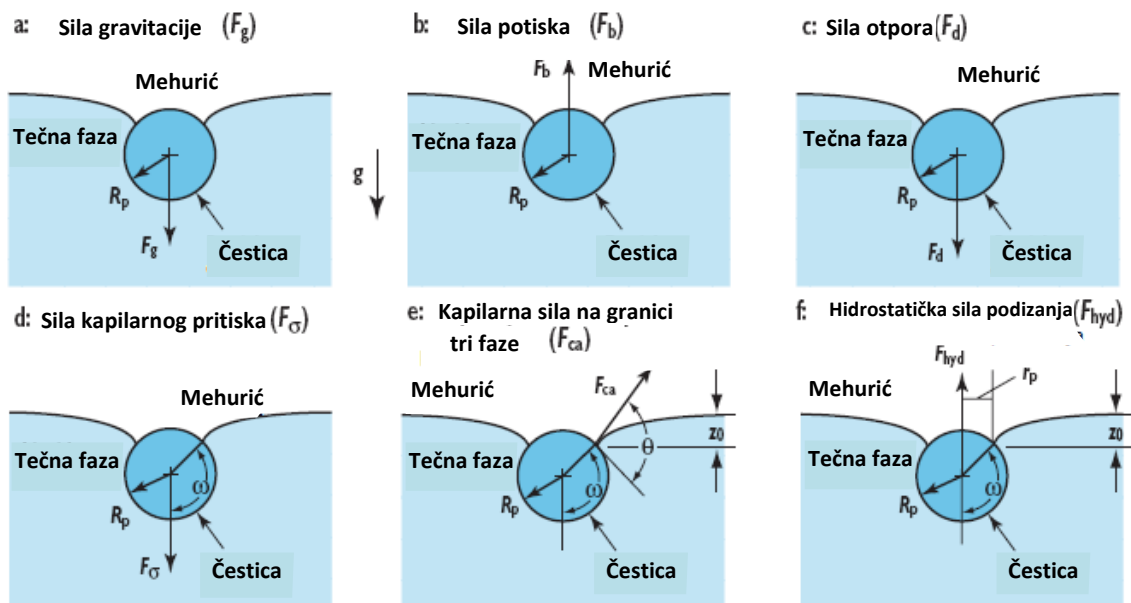


Slika 2.26. Kontakt tri faze između mehurića, čestice i vodene sredine (*Heindel, 1999*)

#### 2.4.2. Efikasnost stabilnosti $E_s$ i efikasnost transfera $E_f$

Agregat čestica - mehurić levitira ka površini kroz turbolentni tok pulpe. Na agregat, čestica - mehurić, utiču sile pripajanja i sile odvajanja. Da bi se izračunala

verovatnoća stabilizacije  $E_s$ , neophodno je uraditi analizu svih sila koje deluju na agregat čestica - mehurić ( $F_g$  - sila gravitacije koja deluje na česticu,  $F_b$  - statička sila potiska koja deluje na deo čestice koji se nalazi u vodi,  $F_{wt}$  - težina čestice se gleda ako se cela čestica nalazi u vodi,  $F_d$  - sila otpora,  $F_\sigma$  - sila kapilarnog pritiska,  $F_{ca}$  - kapilarna sila na granici tri faze,  $F_{hyd}$  - hidrostatička sila podizanja mehurića iz tečnosti) (Bloom et al, 1997a; Bloom et al, 1997b; Heindel, 1999; Phan et al, 2003; Nguyen et al, 2004; Presta Maso, 2006; Emerson, 2007; Watanabe et al, 2011). Na slici 2.27. grafički su predstavljene sile koje deluju na agregat mehurić - čestica.



Slika 2.27. Sile stabilizacije (pripajanja) i destabilizacije (odvajanja) koje deluju na agregat mehurić - čestica (Heindel, 1999)

Rezultante sila odvajanja  $F_{det}$  i sila pripajanja  $F_{ad}$  mogu se definisati na sledeći način: (Bloom et al, 1997a; Bloom et al, 1997b; Pelach Serra, 1997; Heindel, 1999; Phan et al, 2003; Presta Maso, 2006; Watanabe et al, 2011)

$$F_{det.} = F_g - F_b + F_d + F_\sigma \quad (9)$$

$$F_{det.} = F_{wt} + F_d + F_\sigma \quad (10)$$

$$F_{ad} = F_{ca} + F_{hyd} \quad (11)$$

Da bi se obezbedila neophodna čvrstina kontakta mehurić - čestica, sile pripajanja moraju biti veće od sila odvajanja  $F_{ad} > F_{det}$ .



Efikasnost stabilizacije  $E_s$  može se definisati i na sledeći način: (*Bloom et al, 1997b; Brozek et al, 2010*)

$$F_{det} \rightarrow 0, \quad \frac{F_{det}}{F_{ad}} \rightarrow 0, \quad \text{i} \quad E_s \rightarrow 1 \quad (12)$$

$$F_{det} < F_{ca\ max}, \quad \frac{F_{det}}{F_{ad}} < 1, \quad \text{i} \quad 0 < E_s < 1 \quad (13)$$

$$F_{det} = F_{ca\ max}, \quad \frac{F_{det}}{F_{ad}} = 1, \quad \text{i} \quad E_s = 0 \quad (14)$$

Faza uklanjanja agregata iz sistema (efikasnost transfera  $E_f$  čestice u penu) završava se isplivavanjem agregata čestica - mehurić na površinu pulpe, čime se formira trofazna pena sastavljena od vazdušnih mehurića, proslojka vode i čestica.

Mnogi autori su analizirali bilans sila koje utiču na stabilnost i na transfer agregata mehurić – čestica i konstatovali da stabilan agregat određuje skup slučajnih događaja čije verovatnoće utiču na brzinu odigravanja procesa flotacije i to što je veća verovatnoća brža je kinetika. Matematički opis se može naći u radovima naučnika Bloom-a, Heindel-a i dr. (*Bloom et al, 1997a; Bloom et al, 1997b; Bloom et al, 2002; Heindel, 1999; Phan et al, 2003; Presta Maso, 2006; Brozek et al, 2010*).

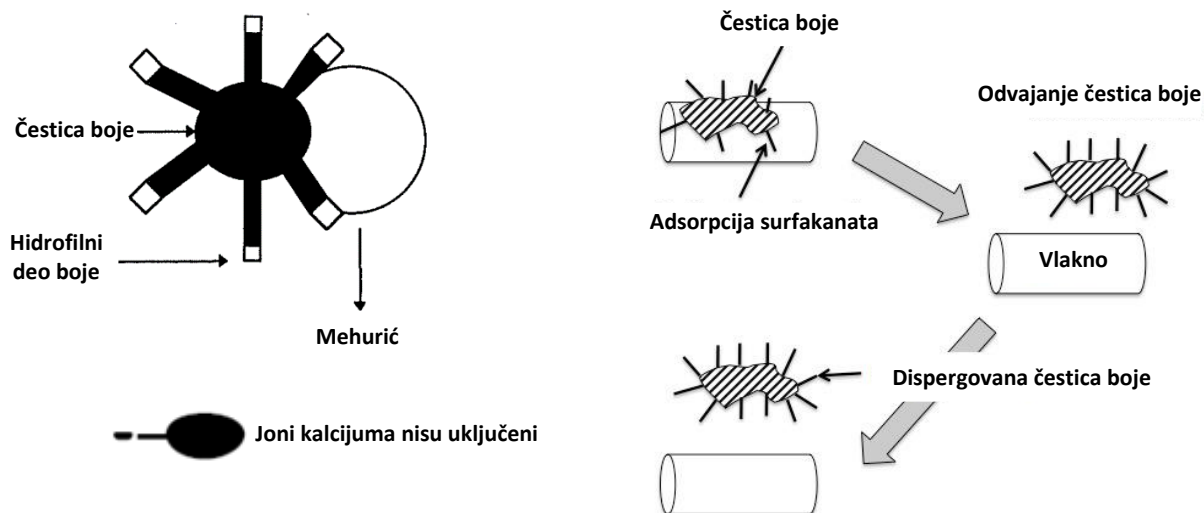
S obzirom da se proces flotacije uglavnom odigrava uz dodavanje određenih surfaktanata, pored mehanizma formiranja stabilnog agregata pod dejstvom fizičke adsorpcije, trebalo bi sagledati i mehanizme pripajanja i formiranja agregata čestica-mehurić pod dejstvom hemijske adsorpcije.

#### **2.4.3. Mehanizam vezivanja čestica boje i vazdušnog mehurića pod uticajem anjonskog surfakanta**

U literaturi je predloženo nekoliko modela za objašnjenje mehanizama vezivanja čestica boje i vazdušnog mehurića pod uticajem anjonskog/okshidrilnog/karboksilnog surfakanta– masne kiseline (*Schweizer, 1965; Bechstein, 1972; Ortner, 1975; Hornfeck, 1982; Larsson, 1984*). Mehanizmi su ukratko predstavljeni hronološkim redom na slikama 2.28. - 2.32.

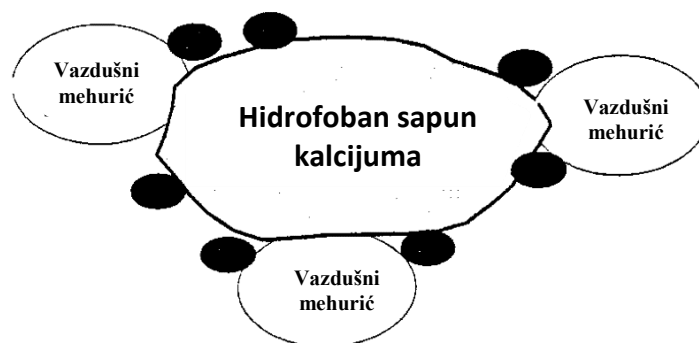
Prvi mehanizam (slika 2.28.) predložio je 1965 god. naučnik Schweizer. Po njegovoj teoriji molekuli sapuna masne kiseline adsorbuju se na površini čestice boje vezujući se svojim hidrofilnim delom za površinu čestice koja se odvaja sa površine

vlakna. Površina čestice postaje hidrofobna i pripaja se za mehurić (Pelach Serra, 1997; Presta Maso, 2006; Labidi et al, 2007; Svensson, 2011). Ovaj mehanizam je prilično nepotpun jer se naučnik nije fokusirao na osnovne fenomene flotacije i nije uzeo u obzir mogućnost adsorpcije surfakanata na površinu vazdušnog mehurića i elektrostatičku interakciju između naelektrisanih površina (Labidi et al, 2007).



Slika 2.28. Mehanizam po Schweizeru (Pelach Serra, 1997; Presta Maso, 2006; Svensson, 2011)

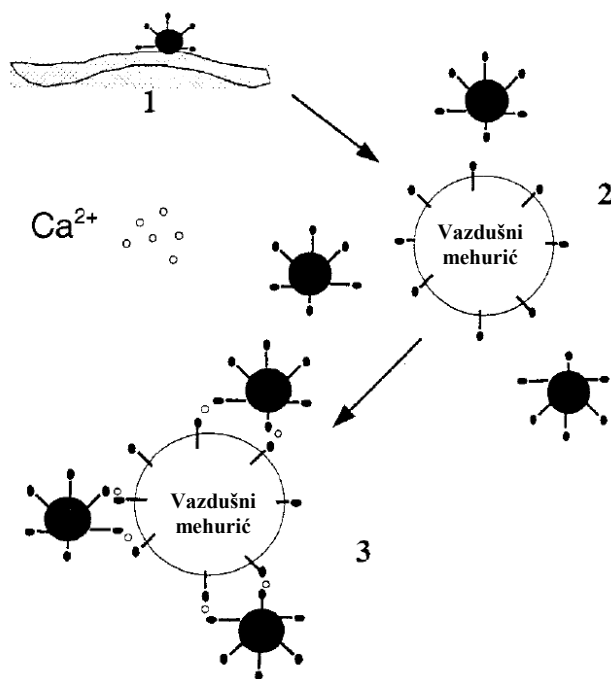
Naučnik Bechstein je 1972. god. predložio mehanizam (slika 2.29.) po kome se čestice boja pripajaju za sapune kalcijuma formirajući hidrofoban kompleks čestica - sapun kalcijuma. Ovaj kompleks je hidrofoban i lako se može pripojiti za vazdušni mehurić (Pelach Serra, 1997; Presta Maso, 2006; Labidi et al, 2007; Svensson, 2011).



Slika 2.29. Mehanizam po Bechsteinu (Presta Maso, 2006)

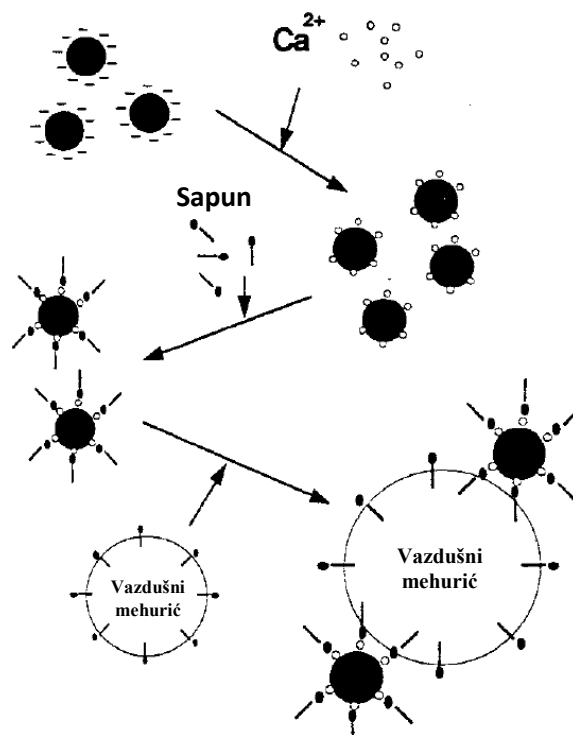
Naučnik Ortner je 1975. god. upotpunio Schweizerovu teoriju i predložio mehanizam predstavljen na slici 2.30. Naučnik je mehanizam objasnio kroz tri koraka: (Pelach Serra, 1997; Presta Maso, 2006; Labidi et al, 2007; Svensson, 2011)

1. Molekuli sapuna se adsorbuju na površinu čestice i dovode do odvajanja čestice od vlakana celuloze.
2. Dolazi do generisanja hidrofилnih slobodnih čestica boja koje nose negativno naelektrisanje i vezivanja sapuna za površinu mehurića
3. Kalcijum koji se koristi u flotaciji boja kao aktivator predstavlja vezu između sapuna adsorbovanog na površini čestice boja i vazdušnog mehurića.



Slika 2.30. Mehanizam po Ortneru (Presta Maso, 2006)

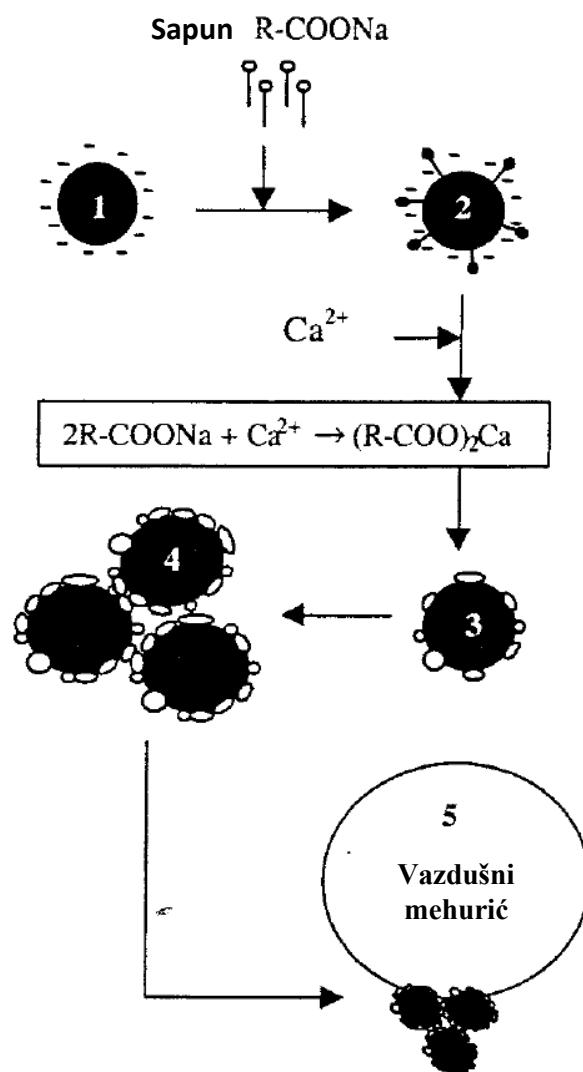
Naučnik Hornfeck je 1982. god. predložio mehanizam uzimajući u obzir uticaj negativno naelektrisane površine čestice boja na adsorpciju sapuna (slika 2.31).



Slika 2.31. Mehanizam po Hornfecku (*Presta Maso, 2006*)

Kako naučnik ističe, joni kalcijuma se adsorbuju na površinu čestice, redukuje se naelektrisanje na površini čestice koje dovodi do taloženja molekula sapuna i formiranje hidrofobnog aglomerata koji se može pripojiti za vazдушnim mehurićem (*Pelach Serra, 1997; Achille et al, 1997; Presta Maso, 2006; Labidi et al, 2007; Svensson, 2011*).

Naučnik Larsson je 1984. god predložio mehanizam predstavljen na slici 2.32. koji po mnogim naučnicima predstavlja najkompletniji mehanizam (*Pelach Serra, 1997; Patrick Sauv , 1999; Presta Maso, 2006; Svensson, 2011; Dorris et al, 2011*). Larsson je upotpunio Hornfeckovu teoriju i uzeo u obzir i verovatnoću adsorpcije sapuna na površinu vazdušnog mehurića preko hidrofobnog dela reagensa. Ako bi do adsorpcije došlo, sudar čestice boje i vazdušnog mehurića na čijoj je površini adsorbovan sapun ne bi dovelo do stvaranja aglomerata čestica-mehurić (*Labidi et al, 2007*).



Slika 2.32. Mehanizam po Larssonu (*Pelach Serra, 1997; Patrick Sauvé, 1999; Presta Maso, 2006; Svensson, 2011*)

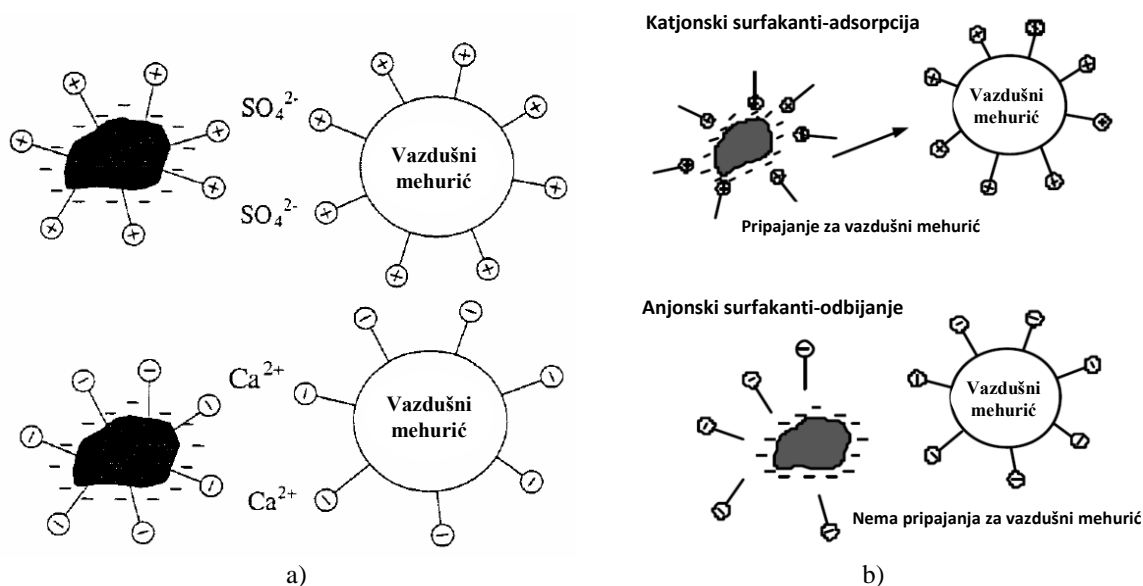
Ovaj mehanizam se bazira na 5 fenomena i može se objasniti kroz pet koraka (*Riviello, 1997; Patrick Sauvé, 1999; Presta Maso, 2006; Svensson, 2011*):

1. Masne kiseline u alkalnom rastvoru zavisno od pH mogu da egzistiraju u različitim oblicima. U alkalnoj sredini u vodenom rastvoru se nalazi oleatni jon ( $\text{RCOO}^-$ ), koji se adsorbuje na površinu čestice boje i omogućava stabilnost suspendovanih čestica boja

2. Adsorpcija molekula surfakanata na površinu čestica boja dovodi do povećanja negativnog naelektrisanja na površini čestica i povećanja zeta potencijala
3. Dodatak jona kalcijuma  $\text{Ca}^{2+}$ , smanjiće zeta potencijal a pri višim koncentracijama jona kalcijuma sapuni kalcijuma će se taložiti u rastvoru i na površini čestica povećavajući hidrofobnost čestica.
4. Smanjenje zeta potencijala i inteziteta odbojnih sila dovodi do aglomeracije čestica boja
5. Hidrofobni agregati čestica boja lako se pripajaju za vazdušne mehuriće jer imaju bolju flotabilnost u odnosu na flotabilnost slobodnih čestica boja.

#### 2.4.4. Mehanizam vezivanja čestica boje i vazdušnog mehurića pod uticajem katjenskog i anjonskog surfakanta

Desetak godina kasnije (1993), naučnik Putz je predložio mehanizme adsorpcije katjenskih i anjonskih (oksidrilni/sulfoksilni i oksidrilni/karboksilni surfakanti) surfakanata na površinu hidrofobne i hidrofilne čestice boje i pokazao razlike u odnosu na predhodno predložene mehanizme koji su razmatrali samo anjonske/oksidrilne/kaboksilne surfakante – sapune (slike 2.33.a i 2.33.b). (Hardie, 1998; Presta Maso, 2006).

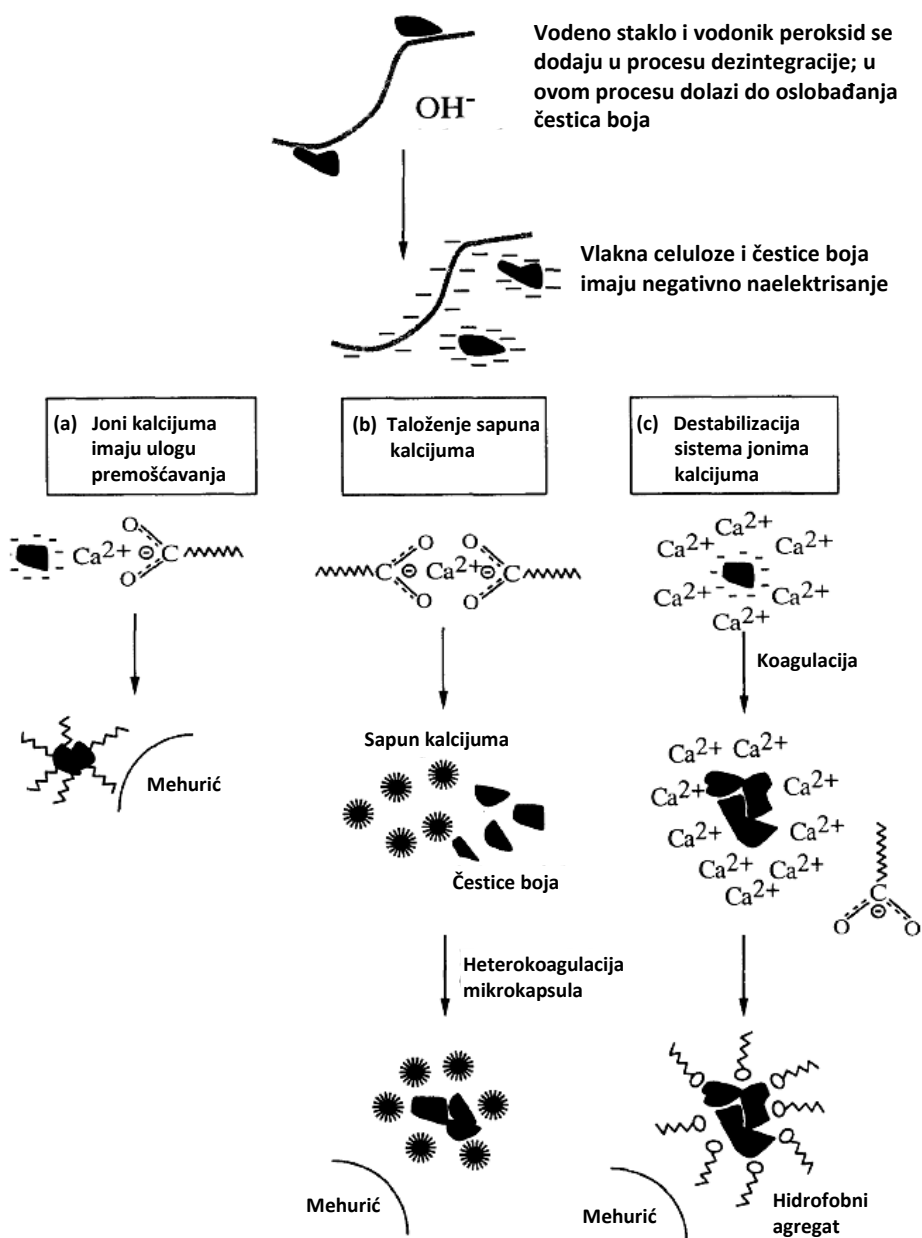


Slika 2.33. Mehanizam po Putzu: a) adsorpcija surfakanata na hidrofobne čestice boja na bazi ulja, b) adsorpcija surfakanata na hidrofilne čestice boja na bazi vode (Presta Maso, 2006).

Naučnik ističe da osnovna procena na osnovu mehanizma flotiranja hidrofobnih čestica na bazi ulja bazirana je na tome da naelektrisanje na površini čestice boje nema veliki uticaj na mehanizam adsorpcije surfakanata na površinu čestica. Molekuli surfakanta se adsorbuju na površinu čestice vezujući se svojim hidrofobnim delom za česticu. Sa jonskim surfakantima pripajanje čestice boja i vazdušnog mehurića zavisi od prisustva jona u rastvoru i mogućnosti da formiraju most-vezu između surfakanata adsorbovanih na površini čestice boje i površine mehurića, slika 2.33.a. U alkalnoj sredini, anjonski kolektori se aktiviraju katjonima metala  $Mt^{2+}$ , dok se katjonski kolektori u kiselim sredinama aktiviraju viševalentnim anjonima. Prisustvo jona u rastvoru nema uticaja na most mehanizam nejonskih surfakanata. Pripajanje čestica boja za mehurić omogućeno je vodoničnim vezama i Van der Waalsovima silama između polarnih-hidrofilnih grupa (*Pelach Serra, 1997; Hardie, 1998; Presta Maso, 2006; Labidi et al, 2007*).

Adsorpcija surfakanata hidrofilnih čestica boja na bazi vode je omogućena elektrostatičkom interakcijom. Ako je čestica negativno naelektrisana, katjonski kolektor se hidrofilnim delom veže za česticu. Čestica postaje hidrofobna i lako se pripaja za mehurić. Anjonski surfakanti se vežu hidrofobnim delom za česticu. Čestica ostaje hidrofilna i ne može da se veže za mehurić, slika 2.33.b (*Pelach Serra, 1997; Presta Maso, 2006; Labidi et al, 2007*).

S obzirom da hemijski sastav boje ima uticaja na sam mehanizam adsorpcije surfakanata i formiranje aglomerata čestica-mehurić, naučnici Rutland i Pugh su se 1997. god. bavili proučavanjem mehanizma učvršćivanja oksidrilnih/karboksilnih surfakanata sa hidrofobnim česticama boja za lasersku štampu – tonerima, i došli do određenih pretpostavki i zaključaka, na osnovu kojih je predstavljeno nekoliko mogućih mehanizama. Na slici 2.34. je dat šematski prikaz mogućih mehanizama vezivanja oksidrilnih surfakanata sa česticama tonera. Koji će se mehanizam odigrati zavisi prvenstveno od koncentracije masne kiseline (surfakanata) i jona kalcijuma u rastvoru. S obzirom da se proces flotacije, uglavnom odvija pri visokim pH vrednostima, niskom sadržaju čvrstih materija u suspenziji i imajući u vidu heterogenost čestica boja može se reći da je sam proces kompleksan (*Rutland et al, 1997; Somasundaran et al, 1999; Theander et al, 2004; Emerson, 2007*).

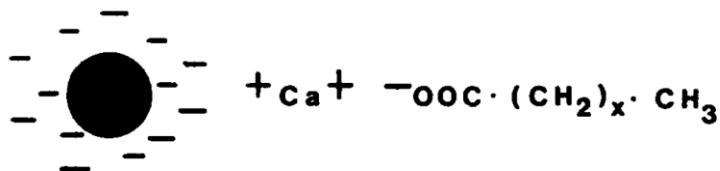


Slika 2.34. Šematski prikaz mogućih mehanizama adsorpcije masnih kiselina na površini čestica tonera (Rutland et al, 1997)

Po prvom mehanizmu (slika 2.34.a), joni kalcijuma,  $\text{Ca}^{2+}$ , imaju ulogu posrednika (premoščivanja) i omogućavaju vezivanje čestica boja na bazi ulja i anjonskog kolektora. Joni kalcijuma se adsorbuju na negativno naelektrisanu površinu čestica boja, smanjuju negativno naelektrisanje na površini i vezuju karboksilnu grupu (hidrofobni deo – ugljovodonični nizovi) surfakanta (slika 2.35.). Slobodne nepolarne grupe surfakanta (hidrofilni deo – ugljovodonični radikal), se vezuju za vazdušne mehuriće i



samim tim omogućuju iznošenje čestica iz sistema (Rutland et al, 1997; Somasundaran et al, 1999; Theander et al, 2004; Emerson, 2007).



Slika 2.35. Mehanizam vezivanja čestice tonera i molekula sapuna preko posrednika jona kalcijuma (Hornfeck, 1987)

Drugi mehanizam (slika 2.34.b), ukazuje da postoji mogućnost nagomilavanja sapuna kalcijuma u slojevima oko čestica boja i formiranja mikrokapsula. Joni kalcijuma i masna kiselina (oleinska kiselina) stvaraju sapune masnih kiselina (joni kalcijuma se vezuju za polarne delove surfakanta), koji reaguju sa česticama boje (dolazi do heterokoagulacije) i stvaraju se mikrokapsule. Unutar mikrokapsule nalaze se aglomerati čestica boja, a spoljni deo mikrokapsule formiran je od sapuna masnih kiselina. Nepolarne grupe surfakanta vezuju se za vazdušne mehuriće obezbeđujući iznošenje čestica iz sistema (Rutland et al, 1997; Somasundaran et al, 1999; Theander et al, 2004; Emerson, 2007).

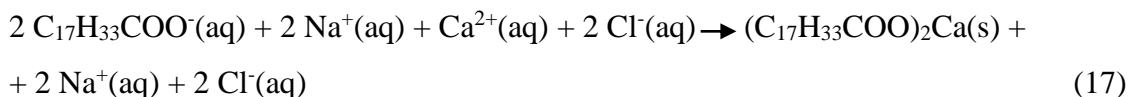
Po ovom mehanizmu oleinska kiselina – ima ulogu kolektora, reaguje sa natrijum hidroksidom – ima ulogu regulatora pH vrednosti, pri čemu gradi natrijum oleat-reakcija (15)



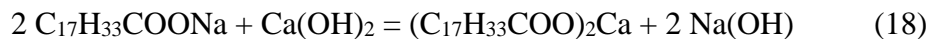
Natrijum oleat reaguje sa kalcijum hloridom pri čemu gradi sapune kalcijuma - reakcija (16)



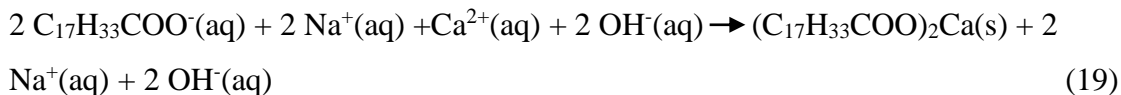
ili u jonskim obliku



ili natrijum oleat reaguje sa kalcijum hidroksidom pri čemu gradi sapune kalcijuma - reakcija (18)



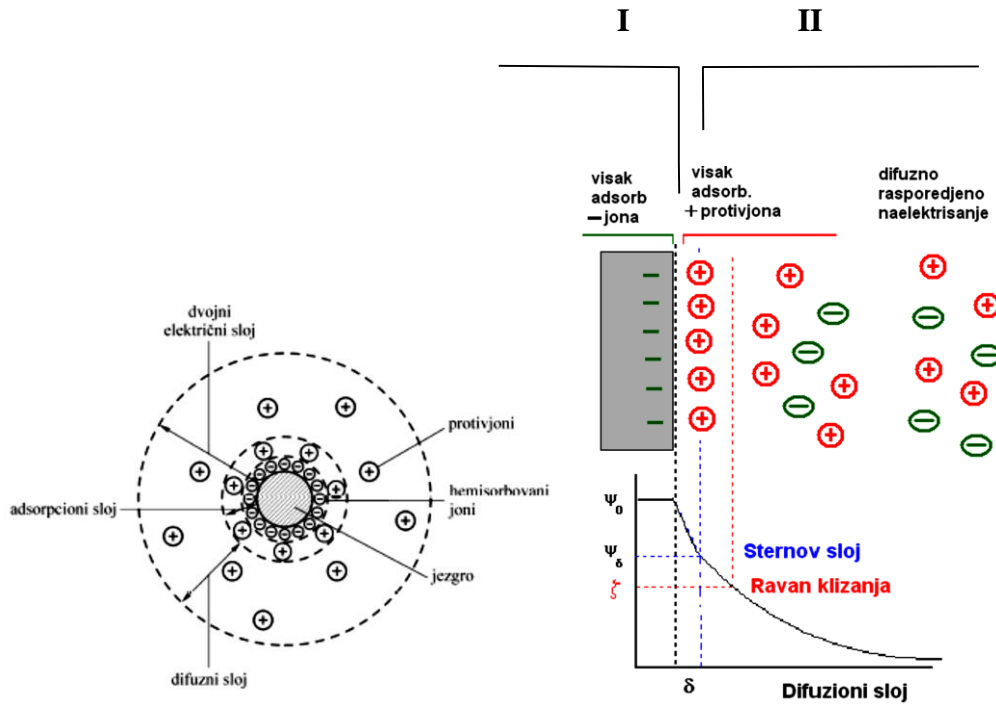
ili u jonskom obliku



Treći mehanizam (slika 2.34.c), predstavlja mehanizam destabilizacije, (joni kalcijuma vrše destabilizaciju čestica). Čestice boja su negativno naelektrisane, ali u nestabilnim suspenzijama odbojne sile koje razdvajaju čestice sa istorodnim naelektrisanjem nestaju (smanjuje se debljina električnog dvostrukog sloja tj. prevazilazi se energetska barijera), i omogućava se koagulacija čestica Van der Walsovim silama. Joni kalcijuma se adsorbuju na površinu aglomerata čestica i vezuju karboksilnu grupu kolektora, stvarajući hidrofobni agregat. Ugljovodonični radikal se vezuje za vazdušni mehurić i omogućava iznošenje agregata čestica iz sistema (*Rutland et al, 1997; Somasundaran et al, 1999; Theander et al, 2004; Emerson, 2007*).

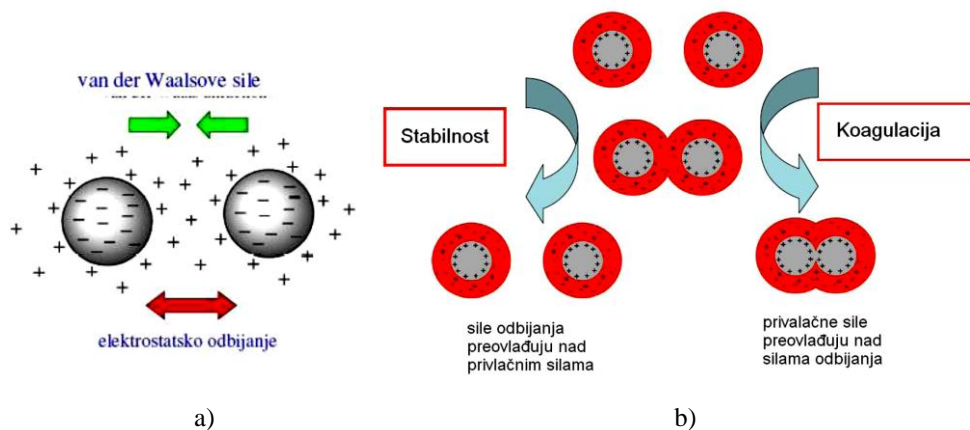
Čestice boja, (koloidne čestice), su negativno naelektrisane u suspenziji. Na predznak i veličinu naelektrisanja na čestici utiču pH i sastav jona vodene faze. Koloidna suspenzija nema električno naelektrisanje tako da naelektrisanje na čestici mora biti neutralizovano protunaelektrisanjem vodene faze (uslov neutralnosti). Dvojni električni sloj postoji na svakoj granici između čestice i vode i sastoji se od adsorpcionog i difuzionog sloja. Adsorpcioni sloj se sastoji od hemisorbovanih jona i fizikosorbovanih protujona - Šternov sloj. Pošto se protujoni adsorbuju toliko da koloidna čestica u celini ostane neutralna, ostali protujoni čine difuzioni sloj (Guj-Čepmanov sloj). Joni u difuzionom sloju su pokretljivi i podležu difuziji, a koncentracija im eksponencijalno opada sa porastom rastojanja od jezgra čestice. Jačina jona određuje obim, debljinu i gustinu dvojnog električnog sloja. Dve koloidne čestice istorodnog naelektrisanja pod dejstvom elektrostatičke sile će se odbijati. Odbojne sile električnog dvojnog sloja su kratkog radijus dejstva, tj. intenzitet opada eksponencijalno sa rastojanjem. Između koloidnih čestica uvek postoje i privlačne sile (van der Walsove)

koje dovode do agregacije čestica. Intezitet ovih sila se povećava sa smanjenjem rastojanja između čestica. Čestice u koloidnim sistemima konstantno se kreću (Braunovo kretanje) i poseduju određenu kinetičku energiju. Ako čestica poseduje dovoljnu kinetičku energiju za savladavanje energetske barijere, preovlađaće van der Walsove sile i doći će do agregacije čestica i stvaranja aglomerata (*Presta Maso, 2006*).



I - adsorpcioni sloj (- joni i protivjoni), II - difuzioni sloj (slični i protivjoni),  
 I + II = električni dvojni sloj,  $\delta$  – debljina Šterovog sloja,  $\psi_0$  – potencijal površine, u adsorpcionom sloju  
 $\psi_0 \rightarrow \psi_\delta$ , u difuznom sloju  $\psi_\delta \rightarrow 0$ ,  $\zeta$  – zeta potencijal,  $\zeta < \psi_\delta$

Slika 2.35. Negativno naelektrisano jezgro (*Presta Maso, 2006*)



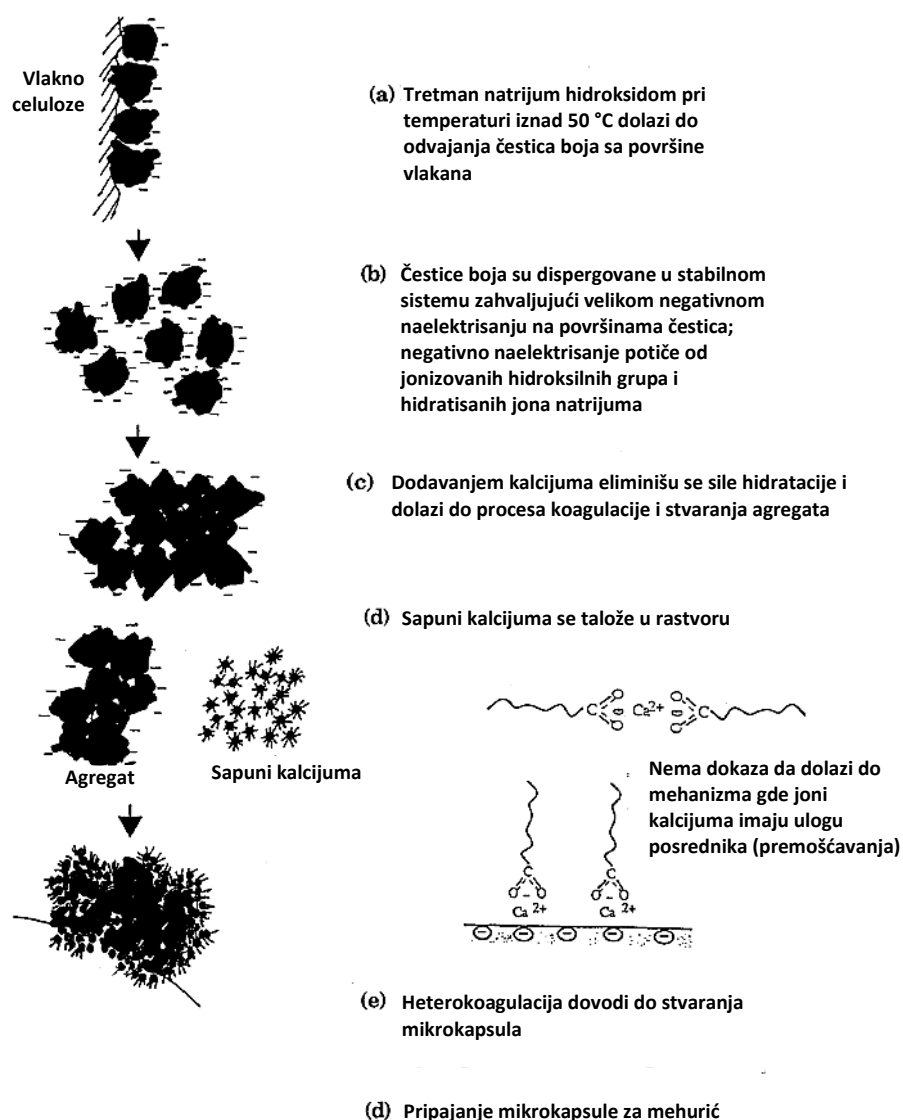
Slika 2.36. a) Šematski prikaz dejstva van der Walsove i elektrostaticke sile između dve čestice sa istorodnim naelektrisanjem b) uticaj van der Walsove i elektrostaticke sile na stabilnost sistema (*Presta Maso, 2006*)

Naučnici Rutland and Pugh u cilju dokazivanja predhodnih mehanizama proučavali su interakciju kolektora, masne kiseline, sa jonima kalcijuma,  $\text{Ca}^{2+}$ , koristeći negativno naelektrisanu površinu liskuna da bi simulirali površinu čestice boja (Rutland et al, 1997).

Fundamentalna istraživanja nisu dala dokaz da dolazi do mehanizma gde joni kalcijuma,  $\text{Ca}^{2+}$ , imaju ulogu posrednika (premošćivanja) omogućavajući vezivanje čestica i anjonskog kolektora (mehanizam prikazan na slici 2.34.a). Uočeno je da pri niskim koncentracijama masne kiseline (ispod granice rastvorljivosti sapuna kalcijuma), joni kalcijuma,  $\text{Ca}^{2+}$ , dovode do destabilizacije čestica jer se adsorbuju na površinama čestica što dovodi do smanjenja negativnog naelektrisanja na površini čestica. Pri višim koncentracijama masne kiseline i sapuna kalcijuma, sapuni kalcijuma su se taložili u rastvoru. Generalno, ovi naučnici su ustanovili da glavni mehanizam u njihovim istraživanjima ukazuje na adsorpciju nerastvornih sapuna kalcijuma na površinama slobodnih čestica boja i predložili su mehanizam koji je dat na slici 2.37. (Rutland et al, 1997).

Istraživanjima su utvrdili da u baznoj sredini čestice boja imaju negativno naelektrisanje. Negativno naelektrisanje i prisustvo sila hidratacije zbog razmene jona  $\text{Na}^+$  omogućuje česticama da ostanu u disperznom stanju. S obzirom da je površina čestica hidrofilna ne može doći do prijajanja sa vazдушnim mehurićima u procesu flotacije. Dodavanjem malih koncentracija kalcijuma redukovaće se negativno naelektrisanje na površinama čestica i usled adsorpcije  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  sile hidratacije eliminisaće se a odbojne međumolekularne sile smanjiće se. To dovodi do procesa koagulacije slobodnih čestica boja i stvaranja agregata. Dodavanjem masne kiseline u suspenziju prouzrokovaće taloženje viška kalcijuma u rastvoru u obliku sapuna kalcijuma. Nema dokaza da se sapun kalcijuma taložio na čestice ili da je došlo do premošćivanja (vezivanja) preko kalcijuma (slika 2.35). Međutim nagomilavanje sapuna masnih kiselina, u baznoj sredini, trebalo bi dovesti do heterokoagulacije sa agregatima čestica boja i stvaranja mikrokapsula. Površina čestica postaje hidrofobna i lako se može pripojiti uz vazdušni mehurić. Višak masnih kiselina u rastvoru obezbeđuje stabilnost vazдушnih mehurića i pene i time omogućuje i efikasnost samog procesa flotacije. Ova istraživanja su sprovedena pri relativno niskim koncentracijama kalcijuma

i masne kiseline i naučnici naglašavaju da bi trebalo razmotriti dve alternativne situacije kod procesa flotacije. Prva je da visoke koncentracije kalcijuma mogu prouzrokovati inverziju naelektrisanja na površini čestica boja, a druga da su površine čestica boja na bazi ulja obogaćene hidroksilnim grupama. Oba ova faktora mogu igrati važnu ulogu u izazivanju mehanizma gde joni kalcijuma imaju ulogu premošćivanja odn. posrednika, i zato su dalja istraživanja neophodna da bi se definisali mogući mehanizmi (*Rutland et al, 1997; Dorris et al, 2011*).



Slika 2.37. Šematski prikaz mehanizama učvršćivanja masnih kiselina i čestica boja (*Rutland et al, 1997*).

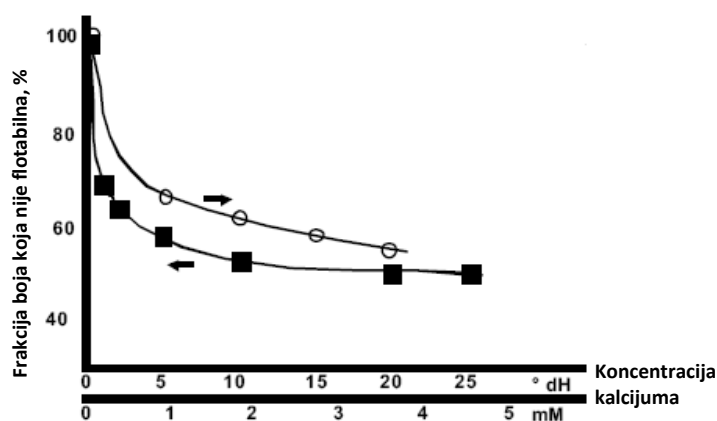
Generalno, pregledom literature se može konstatovati da veliki broj predloženih mehanizama pokazuje kompleksnost fizičko hemijskog procesa-flotacije i ukazuje na potrebu za sagledavanjem i drugih parametara koji utiču na proces flotacije.

## 2.5. Parametri koji utiču na efikasnost procesa flotacije

Na efikasnost procesa flotacije utiču mnogi parametri kao što su temperatura, krupnoća čestica boja, sadržaj čvrstog, veličina mehurića, pH vrednost, vrste reagenasa.

### 2.5.1. Temperatura

Uticaj temperature na efikasnost procesa flotacije istraživali su mnogi naučnici. Larsson et al. u laboratorijskim uslovima ispitivali su uticaj temperature na efikasnost flotacije grafičkih boja uz prisustvo oleata i kalcijum hlorida kao surfakanta i došli su do zaključka da se iskorišćenje isflotiranih čestica, neznatno smanjuje sa povećanjem temperature. Međutim, Marchildan et al., koristeći slične uslove u procesu flotacije, na osnovu dobijenih rezultata došli su do zaključka da se iskorišćenje isflotiranih čestica boja povećava sa porastom temperature (*Theander et al, 2004*). S obzirom da ovi naučnici nisu dali sve parametre pri kojima su izvodili svoje eksperimente teško je zaključiti na osnovu jednog parametra, kako temperatura utiče na efikasnost flotiranja. Na primer, koncentracija kalcijuma može uticati na flotabilnost čestica boja i to povećanje efikasnosti flotacije je primetno sa povećanjem koncentracije jona kalcijuma (*Beneventi et al, 2008*)



Slika 2.38. Uticaj koncentracije kalcijuma na flotabilnost čestica boja (*Beneventi et al, 2008*)

Naučnici Kaya i Oz, takođe su ispitivali uticaj temperature u opsegu od 20 – 70 °C, na efikasnost flotiranja grafičkih boja. Koristeći laboratorijsku Wemco flotacionu ćeliju izvodili su eksperimente flotiranja na dezintegrisanom novinskom papiru. U fazi

kondicioniranja dodavao se Na-oleat i NaOH, dok se faza flotiranja odigravala sa i bez dodatka CaCl<sub>2</sub>. Bez prisustva CaCl<sub>2</sub> u fazi flotiranja, sa povećanjem temperature od 20 – 70 °C, povećavala se efikasnost flotacije ali se vrednost kvaliteta celuloznih vlakana, beline, smanjivala. Sa dodatkom CaCl<sub>2</sub> u fazi flotiranja, sa povećanjem temperature do 70 °C, efikasnost flotacije se smanjivala dok je vrednost beline koja karakteriše kvalitet rasla. Najbolji rezultati po pitanju kvaliteta postignuti su pri temperature od 20 °C, bez dodatka CaCl<sub>2</sub> u fazi flotiranja, a najbolji rezultati po pitanju efikasnosti samog procesa tj. iskorišćenja dobre mase, očišćenih vlakana celuloze, postignuti su na temperaturi od 70 °C i sa dodatkom CaCl<sub>2</sub> u fazi flotiranja (*Kaya et al, 2000*).

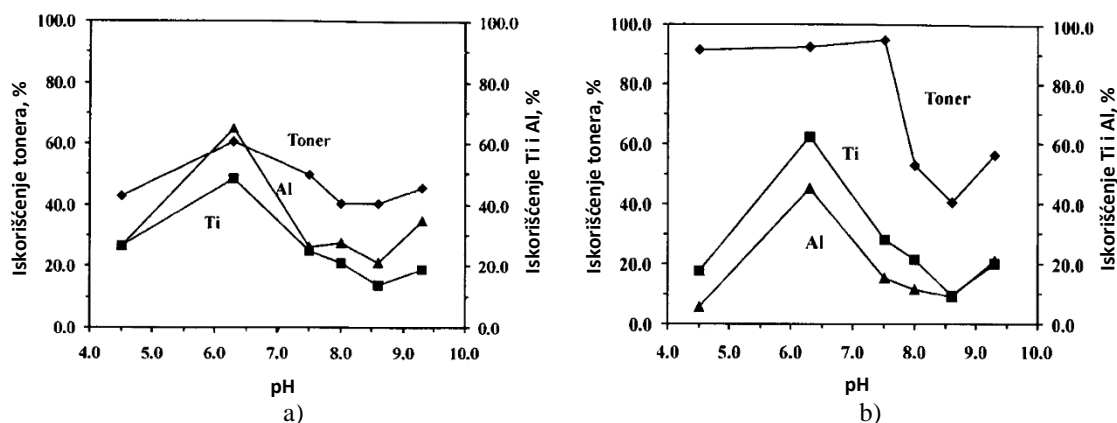
Veliki broj parametara utiče na flotabilnost, pa samim tim na osnovu jednog parametra, temperature, ne mogu se donositi zaključci vezani za efikasnost procesa flotacije. Generalni zaključak većine naučnika je da povećanje temperature može olakšati odvajanje čestica boja sa vlakna celuloze u samoj fazi kondicioniranja ukoliko je potrebno ukloniti sraslace zbog nedovoljno efikasne faze dezintegracije, ali da će od ostalih parametara kao što su veličina mehurića, struktura vlakana, pH vrednost i vrsta surfakanata zavisiti efikasnost procesa flotacije, tako da se uglavnom flotiranje grafičkih boja odvija pri temperaturi od 20 °C (*Liphard et al, 1993; Marchildon et al, 1993; Costa et al, 2005; Dorris et al, 2011*).

### **2.5.2. Krupnoća čestica boja**

Naučnici Dorris i Page ispitivali su uticaj krupnoće čestica tonera na efikasnost flotacije. Na osnovu dobijenih rezultata visokog tehnološkog iskorišćenja tonera, definisali su da je optimalna krupnoća čestica tonera od 60 – 100 μm (*Dorris et al, 1997*). Međutim, veliki broj naučnika podržava konstataciju da se flotacijom mogu ukloniti hidrofobne čestice boja krupnoće od 20-300 μm, i da na osnovu ostalih uticajnih parametara se može definisati optimalna krupnoća u okviru ovog opsega (*Bloom et al, 1997b; Borchardt, 1997; Borchardt et al, 1998; Heindel, 1999; Theander et al, 2004; Dorris et al, 2011*).

Naučnik Azevedo je svojim istraživanjima potvrdio ovu konstataciju i pokazao da i čestice srednjeg prečnika 390 μm i 188 μm mogu se ukloniti iz suspenzije papira sa velikom efikasnošću ukoliko se ostali uticajni parametri dobro definišu. Proces flotacije

se odigravao uz dodavanje surfakanta na bazi masne kiseline (LINOSURF 768) pri pH vrednosti u intervalu od 4,5 do 9,5. Najveća vrednost iskorišćenja tonera (preko 90 %) srednjeg prečnika 188  $\mu\text{m}$  postignuta je u intervalu pH od 4,5 do 7,5, dok je najveća vrednost iskorišćenja (60 %) tonera čestica srednjeg prečnika 390  $\mu\text{m}$  postignuta pri pH vrednosti 6 (slika 2.39.a,b) (Azevedo *et al*, 1999).



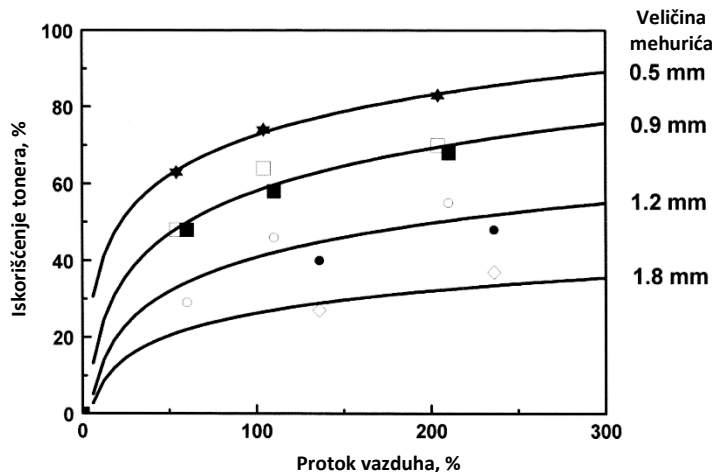
Slika 2.39. Zavisnost iskorišćenja tonera i filera od pH vrednosti u zavisnosti od srednjeg prečnika tonera; srednji prečnik tonera a) 390  $\mu\text{m}$ , b) 188  $\mu\text{m}$  (Azevedo *et al*, 1999)

### 2.5.3. Sadržaj čvrstog i veličina mehurića

Dezintegracijom i kondicioniranjem starog papira generišu se slobodne čestice boja različitih krupnoća. Treba imati u vidu da injektor flotacione ćelije mora da obezbedi i mehuriće različitih krupnoća. Pored tipa injektora, na krupnoću mehurića utiču i drugi faktori kao što su površinski napon tečnosti, protok suspenzije, reagensi i dr. (Theander *et al*, 2004).

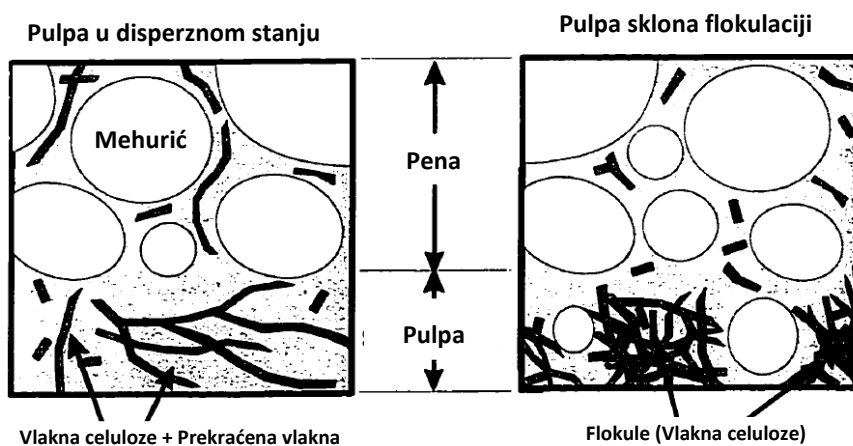
Julien Saint Amand je u svojim eksperimentima sa dezintegriranim starim magazin papirom, pri sadržaju čvrstog od 1 % i uz prisustvo sapuna kao surfakanta pokazao zavisnost efikasnosti flotacije čestica boja od veličine mehurića. Na slici 2.40. se može uočiti da efikasnost flotacije znatno zavisi od krupnoće mehurića. Efikasnost flotacije raste za oko 30 do 80 % sa smanjenjem veličine mehurića od 1,8 do 0,5 mm, posmatrajući protok vazduha od oko 150 %. Najveća efikasnost je postignuta sa najsitnijim mehurićima jer je tada generisan veći broj mehurića u datom protoku vazduha i veća je verovatnoća da će doći do sudara i pripajanja odnosno formiranja aglomerata čestica – mehurić (Julien Saint Amand, 1999).





Slika 2.40. Uticaj veličine mehurića vazduha na efikasnost procesa flotacije (Julien Saint Amand, 1999).

Opširnija istraživanja Ajersch i Pelton, pokazala su kako sadržaj čvrstog u pulpi i veličina mehurića utiču na takozvani mehanizam gubitka vlakana celuloze iz sistema odn. na efikasnost procesa flotacije. Oni su došli do zaključka da pri nižim sadržajima čvrstog ( $< 1\%$ ), suspenzija se uniformno meša sa levitirajućim mehurićima. Pri višim sadržajima čvrstog ( $> 1,5\%$ ) suspenzija je sklona flokulaciji i javlja se neujednačeno mešanje suspenzije jer se mehurići preusmeravaju oko flokula celuloze stvarajući veći međuprostor između mehurića i na taj način omogućavaju prelazak prekraćenih vlakana celuloze u penu (Ajersch et al, 1996; Theander et al, 2004). Veličina flokule celuloze u poređenju sa veličinom međuprostora između mehurića u peni utiče na količinu flokula celuloze u peni što su naučnici predstavili na slici 2.41.

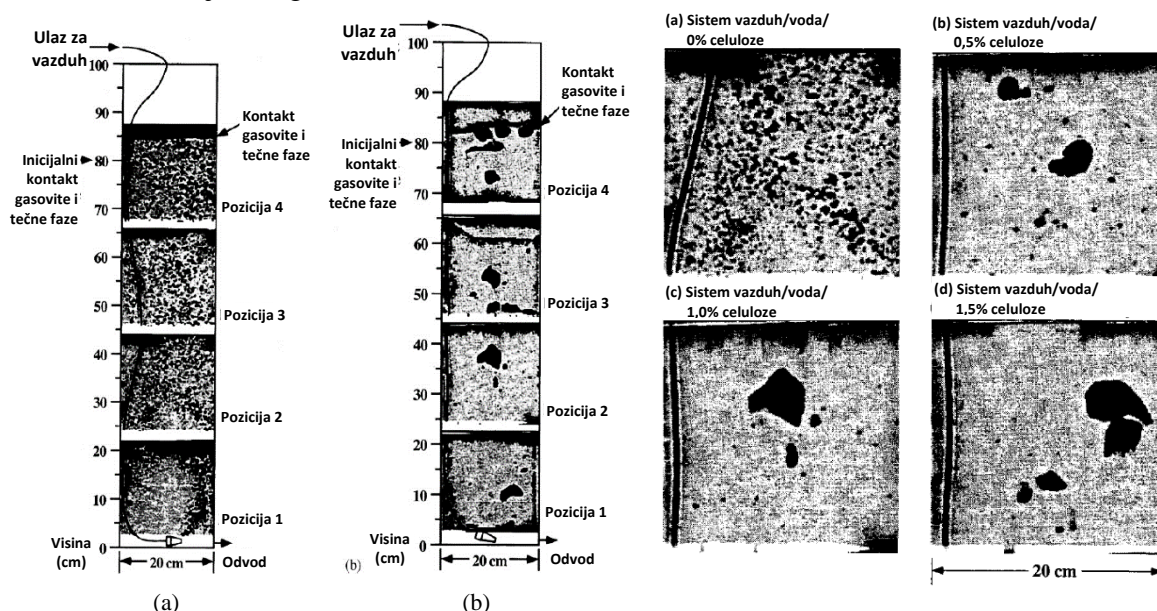


Slika 2.40. Suspenzija/ Pena interfejs za uniformnu suspenziju i suspenziju sklону flokulaciji (flokula vlakana celuloze se neće naći u sloju pene ako je veličina same flokule približna veličini međuprostora između mehurića u peni) (Ajersch et al, 1996).

## 2.5.4. Struktura vlakana i veličina mehurića

Merenje veličine mehurića može se postići optičkim metodama i laserima, međutim dobijeni rezultati možda ne mogu biti relevantni za sve procese. Ove tehnike je teže primeniti u suspenziji papira zbog mreže koju formiraju vlakna celuloze.

Heindel i Garner, u svom radu opisuju rendgenski proces (FXR- flash X-ray radiography), koji obezbeđuje "živu" sliku vizuelnih mehurića gasa. Naučnici su pokazali da se mogu snimiti slike u suspenziji čak sa 1,5 % čvrstog (celuloza). Zabeležili su da deo mehurića koji se ubace u suspenziju vlakana ostaju zarobljeni u mrežu vlakana jer flokule celuloze sprečavaju levitiranje mehurića na površinu. Pojedini mehurići su zaobilazili flokule i spajali se sa drugim mehurićima formirajući krupniji mehur koji je imao dovoljnu energiju da probije i prođe kroz mrežu. Sa povećanjem sadržaja čvrstog u suspenziji menjao se režim toka gasa od homogenog do turbulentnog zbog promene putanje samih mehurića koji su zaobilazili flokule i formirali krupnije mehuriće. Njihov zaključak je bio da u suspenziji sa visokim sadržajem čvrstog, levitiranje mehurića može preći u kanalisano kretanja i samim tim poremetiti homogeno mešanje pulpe (Heindel et al, 1999). Na slici 2.41. predstavljeni su rezultati njihovog rada.



Slika 2.41. Fotografije FXRa za sistem a) 0% čvrstog i b) 1% čvrstog. Crne površine predstavljaju mehuriće (levo); Promena oblika i veličine mehurića u sistemima: a) 0% čvrstog i b) 0,5% čvrstog, c) 1% čvrstog i d) 1,5% čvrstog (desno) (Heindel et al, 1999)

Na osnovu ovih rezultata, Garner i Heindel su svoja istraživanja usmerili ka uticaju tipa vlakana na veličinu mehurića. Pri istim radnim parametrima menjali su tip vlakana celuloze odn. njihovu dužinu i pratili su promenu oblika i veličine mehurića. Zabeležili su da se broj krupnijih mehurića ( $d > 12$  mm) povećavao sa porastom dužine vlakana, odn. da se broj sitnijih mehurića smanjivao ( $d < 12$  mm) sa povećanjem dužine vlakana. Tako formirani krupniji mehurići kretali su se serpentinastom putanjom ka površini prouzrokujući recirkulaciju fluida i ponovno mešanje sitnijih mehurića. Eksperimente su ponovili sa beljenom celulozom od mekog drveta (duga vlakna celuloze), i sa malim sadržajem čvrstog od 0,5%, (da bi eliminisali uticaj sadržaja čvrstog na veličinu mehurića). Rezultati su potvrdili da dužina vlakana ima uticaj na oblik i veličinu mehurića jer je i pored malog sadržaja čvrstog, (mreža koju formiraju vlakna celuloze nije gusta), dolazilo do spajanja sitnijih mehurića u krupniji mehur, kao i do deformacije oblika mehurića (Garner et al, 2000).

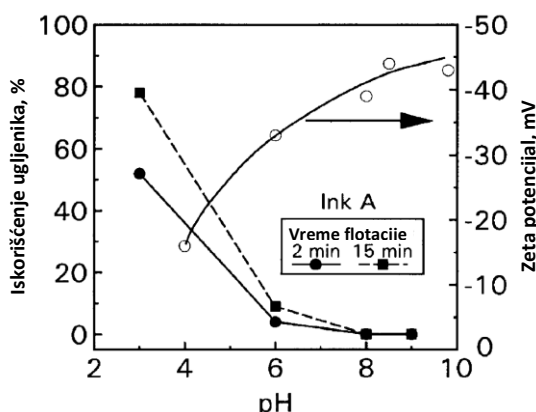
### **2.5.5. pH vrednost**

Mnogi naučnici generalno ističu da i vlakno celuloze i čestica boje u suspenziji imaju negativno naelektrisanje (Rutland et al, 1997; Pelach Serra, 1997; Theander et al, 2004; Presta Maso, 2006; D. Beneventi et al, 2008), ali i da sa porastom alkalnosti u procesu flotacije raste i efikasnost flotiranja čestica boja (Forester, 1987; Schmidt, 1996; Theander et al, 2004; Dorris et al, 2011; Svensson, 2011).

Naučnik Forester je istraživao uticaj pH vrednosti suspenzije na zeta potencijal čestica UV boja. Dobijeni rezultati su pokazali da su čestice boja u opsegu pH od 6 - 10 nosioci negativnog naelektrisanja s obzirom da je vrednost zeta potencijala bila negativna u celom ispitivanom opsegu pH vrednosti. Naučnik je takođe pokazao da efikasnost flotiranja UV boja raste sa porastom pH vrednosti od slabo kisele do alkaline sredine jer su vrednosti zeta potencijala za pH 6 i 10 iznosile -25 mV, -50mV respektivno. Imajući u vidu da na višim pH vrednostima ( $pH > 10$ ) dolazi do žućenja vlakana što dalje prouzrokuje smanjenje beline vlakana, naučnik je definisao optimalan opseg pH vrednosti između 8 i 10 (Forester, 1987), što su i drugi naučnici potvrdili u svojim istraživanjima sa rezultatima koji ukazuju i na smanjenje efikasnosti flotiranja u jako alkalnim sredinama iznad pH 10 što se može objasniti višim površinskim naponom na

česticama koje ih čini visoko dispegovanim tako da se smanjuje verovatnoća da se pripoje za vazdušni mehurić (Ferguson, 1992; Theander et al, 2004; Presta Maso, 2006; Bajpai, 2014).

Međutim Dorris i Nguyen, zabeležili su u svojim istraživanjima da u baznoj sredini ne flotiraju dobro sve vrste boja. Oni su pokazali da čestice flekso crne boje koje sadrže ugljenik i vezivo akrilnu smolu, i koje imaju veoma veliko negativno naelektrisanje u suspenziji ne flotiraju u baznoj sredini. U blago kiseljoj sredini, pH 6, efikasnost flotiranja čestica boja je iznosila oko 10 % dok je na pH 3 efikasnost flotacije imala znatno veću vrednost od 50 % do 80 % u zavisnosti od vremena flotiranja (slika 2.42.). Takođe je zabeleženo i da sa povećanjem kiselosti suspenzije rastu i negativne vrednosti zeta potencijala sa -5 mV na -25 mV odn. -40 mV u zavisnosti od vremena flotiranja. Pojavu povećanja efikasnosti, naučnici objašnjavaju aglomeracijom sitnih čestica pri niskim pH vrednostima (Dorris et al, 1995).



Slika 2.42. Uticaj promene pH vrednosti na zeta potencijal čestice flekso crne boje koje sadrže ugljenik i na efikasnost flotacije (Dorris et al, 1995).

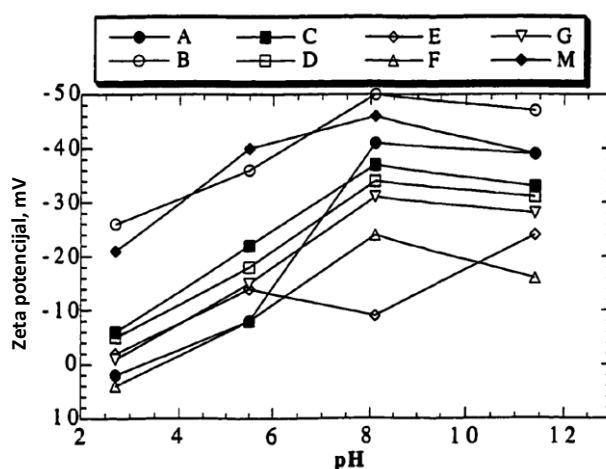
Schmidt, je takođe istraživao uticaj pH vrednosti suspenzije na zeta potencijal, ali za čestice tonera laserskog štampača i fotokopir mašine, i to osam različitih vrsta tonera čije su karakteristike date u tabeli 2.6. (Schmidt, 1996).

Tabela 2.6. Karakteristike tonera (Schmidt, 1996)

Toner	Štampač	Smola	Magnetičnost	Gustina g/cm <sup>3</sup>
A	Canon NP-115 Copier	nepoznato	da	1,55
B	Pitney Bowes 750A	nepoznato	ne	1,17
C	Heattek Laser Writer	nepoznato	da	1,49
D	Xerox 5042	Stiren/akrilat/kopolimer	ne	1,17
E	Xerox 5065	Stiren/butadiene/kopolimer	slabo	1,27
F	Xerox 1090	Stiren/akrilat/kopolimer	ne	1,14
G	Sharp 8570	Stiren/akrilat/kopolimer	ne	1,14
M	Apple Laser Writer	Stiren/akrilat/kopolimer	da	1,52

Čestice tonera iz kasete su sferičnog oblika, srednjeg prečnika krupnoće 8 do 12  $\mu\text{m}$ , dok se oblik i krupnoća čestica nakon procesa štampanja menja. Dezintegracijom se dobijaju pločaste čestice krupnoće od 10 do 350  $\mu\text{m}$  u prečnika i 10 do 30  $\mu\text{m}$  debljine. Međutim prečnik ovih čestica može biti i oko 1000  $\mu\text{m}$  (Schmidt, 1996; Nie et al, 1997; Nie et al, 1998).

Naučnik Schmidt je zeta potencijal određivao na česticama tonera iz kasete u opsegu pH od 3 do 11. Na osnovu dobijenih rezultata koji su predstavljeni na slici 2.43., može se uočiti da se svi ispitivani toneri u suspenziji nalaze u anjonskom obliku iznad pH 4. Takođe se može konstatovati da nema razlike između krivih zeta potencijala magnetičnih i nemagnetičnih tonera. Međutim maksimalna negativna vrednost zeta potencijala postignuta je pri pH 8, dok pri višim i nižim pH vrednostima veća provodnost kompresuje dvojni sloj prouzrokujući niže vrednosti zeta potencijala. Kako je naučnik naglasio u svom radu, to nisu bili očekivani rezultati, jer ukoliko se postigne konstantna provodnost najveća negativna vrednost zeta potencijala bi trebala da se postigne pri najvećoj pH vrednosti (Schmidt, 1996).



Slika 2.43. Zeta potencijal tonera u funkciji pH vrednosti. A, C, M toneri su magnetični (Schmidt, 1996).

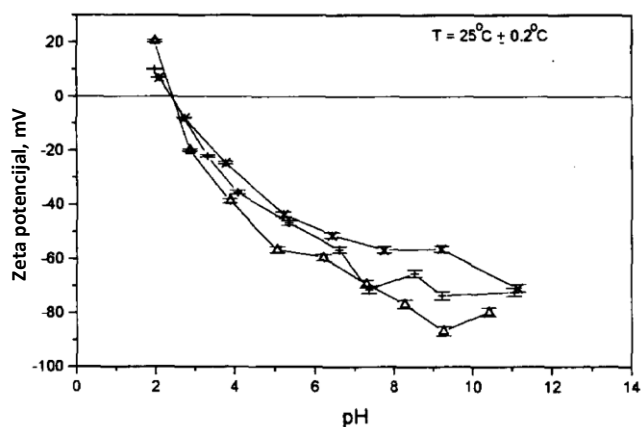
S obzirom da je kalcijum uglavnom prisutan u suspenzijama papira u industrijskim postrojenjima, Schmidt je svoja istraživanja usmerio i ka potvrđivanju adsorpcije dvovalentnog kalcijuma na površinu čestica tonera što bi dovelo do promene vrednosti zeta potencijala (od negativne do pozitivne). Rezultati merenja zeta potencijala na svim tonerima su ponovljena na pH 5,5, 9 i 11 koristeći  $\text{CaCl}_2$  za dobijanje jona  $\text{Ca}^{++}$  i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{CaCl}_2$  podešavanje pH vrednosti (tabela 2.7.).

Tabela 2.7. Vrednosti zeta potencijala sa i bez dodatka kalcijum hlorida (*Schmidt, 1996*)

Toner	Zeta potencijal, mV					
	indiferentan rastvor			uz dodatak Ca <sup>++</sup>		
	pH 5,5	pH 9	pH 11	pH 5,5	pH 9	pH 11
A	-6	-42	-40	-2	-7	-5
B	-36	-50	-48	-16	-17	-16
C	-22	-36	-34	-8	-8	-12
D	-18	-34	-32	-6	-7	-11
E	-14	-10	-24	+1	-6	-8
F	-6	-24	-16	+10	/	+4
G	-15	-30	-28	-4	-5	-8
M	-40	-46	-40	-10	-14	-11

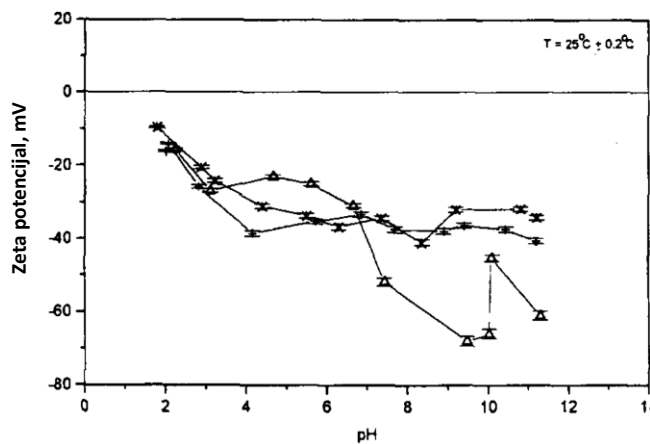
Pregledom vrednosti iz tabele 2.7. se može uočiti da su se vrednosti zeta potencijala u suspenziji sa kalcijum hloridom redukovale odn. da se količina negativnog naelektrisanja na česticama tonera smanjila. Kako je i Schmidt naglasio u svojim komentarima, jedina vrednost zeta potencijala koja je postala pozitivna je za toner F, međutim takođe se ističe da je zeta potencijal meren u određenim vremenskim intervalima i da je nakon nekoliko sati postignuta konstantna negativna vrednost. S obzirom na ova zapažanja, za dobijanje pouzdanih rezultata pre merenja zeta potencijala toner bi trebalo da bude u rastvoru određene pH vrednosti određeno vreme (*Schmidt, 1996*).

Istraživanja naučnika Oliveira su potvrdila konstataciju da se divalentni katjon kalcijuma ne adsorbuje na površinu čestica ofset boje u dovoljnoj količini da bi se čestice u rastvoru našle u katjonskom obliku. Na slici 2.44. predstavljeni su rezultati merenja zeta potencijala u funkciji pH vrednosti u prisustvu  $10^{-3}$  M/dm<sup>3</sup>,  $10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup> i  $10^{-5}$  M/dm<sup>3</sup>, i može se uočiti da je vrednost izoelektrične tačke čestica ofset boja u indiferentnom rastvoru oko 2,3 za sve merene koncentracije.



Slika 2.44. Zeta potencijal ofset boja u funkciji pH vrednosti u prisustvu KCl; (x)  $10^{-3}$  M/dm<sup>3</sup>, (+)  $10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup>, (Δ)  $10^{-5}$  M/dm<sup>3</sup> (*Oliveira et al, 1996*).

Prisustvo jona kalcijuma je modifikovalo krive zeta potencijala, ali i pri dodavanju najveće koncentracije  $10^{-3}$  M/dm<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O indiferentnom rastvoru, čestice ofset boja su ostale negativno naelektrisane u celom opsegu pH vrednosti, slika 2.45. (Oliveira et al, 1996).



Slika 2.45. Zeta potencijal ofset boja u funkciji pH vrednosti u prisustvu CaCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (x)  $10^{-3}$  M/dm<sup>3</sup>, (+)  $10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup>, (Δ)  $10^{-5}$  M/dm<sup>3</sup> (Oliveira et al, 1996).

Upoređujući predhodno predstavljene rezultate istraživanja ovih naučnika može se konstatovati da čestice grafičkih boja se u suspenziji nalaze u anjonskom obliku i da su sve hidrofobne u opsegu pH od 4 do 12. Takođe naučnici su istakli da zeta potencijal ne igra glavnu ulogu u flotaciji s obzirom na hidrofobnost površine čestica. Uzimajući u obzir i istraživanja naučnika Arbitera koji je pokazao da ne postoji korelacija između zeta potencijala, ugla kvašljivosti i flotabilnosti kod prirodno hidrofobnih čestica molibdenita, grafita i voskova parafina, treba imati u vidu da se naelektrisanje određuje samo preko vodene faze. Međutim, s obzirom da čestice tonera mogu imati nekoliko hidrofilnih površina, može se zaključiti da postoji slaba korelacija između zeta potencijala i flotabilnosti (Snyder et al, 1993; Dorris et al, 1995; Oliveira et al, 1996; Schmidt, 1996; Presta Maso, 2006; Bajpai, 2014).

### 2.5.6. Surfakanti

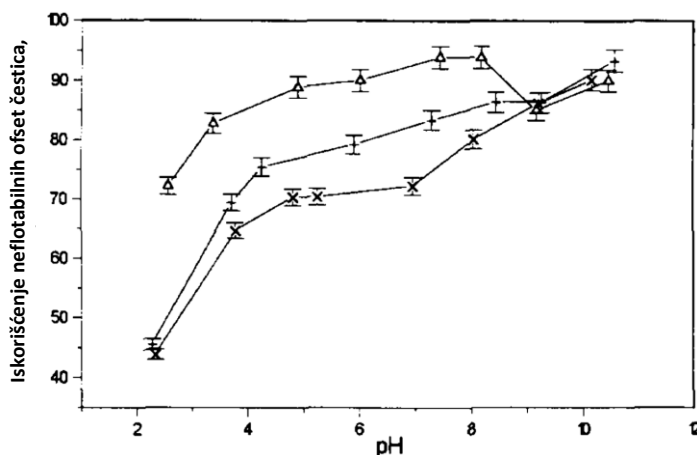
Pravilan izbor surfakanata u procesu flotacije obezbeđuje bolju selektivnost u separaciji vlakana od čestica boja i drugih nečistoća. Sumiranjem rezultata svojih istraživanja naučnik Hornfeck je izvršio analizu uticaja anjonskih, katjonskih i nejonskih surfakanata na finalne karakteristike suspenzije vlakana (tabela 2.8.) (Oliveira et al, 1996)

Tabela 2.8. Uticaj vrste surfakanta na karakteristike suspenzije vlakana nakon procesa flotacije  
(Oliveira et al, 1996)

Surfakant		Karakteristike suspenzije vlakana	
		Belina	Gubitak vlakana u peni
Oleinska kiselina	anjonski	visoka vrednost	regularna vrednost
ABC (alkyl benzene sulphonate)	anjonski	mala vrednost	mala vrednost
FAS (fatty alcohol sulphate)	anjonski	regularna vrednost	regularna vrednost
FEAS (fatty alcohol ether sulphate)	anjonski	regularna vrednost	visoka vrednost
QAC (quatarnary ammonium compound)	katjonski	regularna vrednost	regularna vrednost
fatty alcohol polyglycol ether	nejonski	regularna vrednost	regularna vrednost
nylphenol polyglycol ether	nejonski	regularna vrednost	regularna vrednost

Iz tabele 2.8. može se uočiti da oleinska kiselina daje najbolje rezultate i po pitanju kvaliteta, najveća vrednost beline, i po pitanju kvantiteta, veliko iskorišćenje celuloznih vlakana u suspenziji. Mnogi naučnici podržavaju da je oleinska kiselina dobar izbor surfakanta za flotaciju grafičkih boja ali naglašavaju da optimalna doza surfakanta zavisi od vrste papira i grafičkih boja, kao i da je nekada neophodno dodati kalcijum kao aktivator za postizanje efikasnog procesa flotacije (Oliveira et al, 1996; Patrick, 2001; Theander et al, 2004; Behin et al, 2007; Allix et al, 2010; Bajpai, 2014).

Oliveira je u svom radu istraživao uticaj doze oleinske kiseline na efikasnost flotacije ofset boja. Na slici 2.46. predstavljena je zavisnost iskorišćenja ofset čestica boja koje su ostale u suspenziji nakon procesa flotiranja, takozvane neflotabilne čestice, od koncentracije oleinske kiseline u funkciji pH vrednosti.

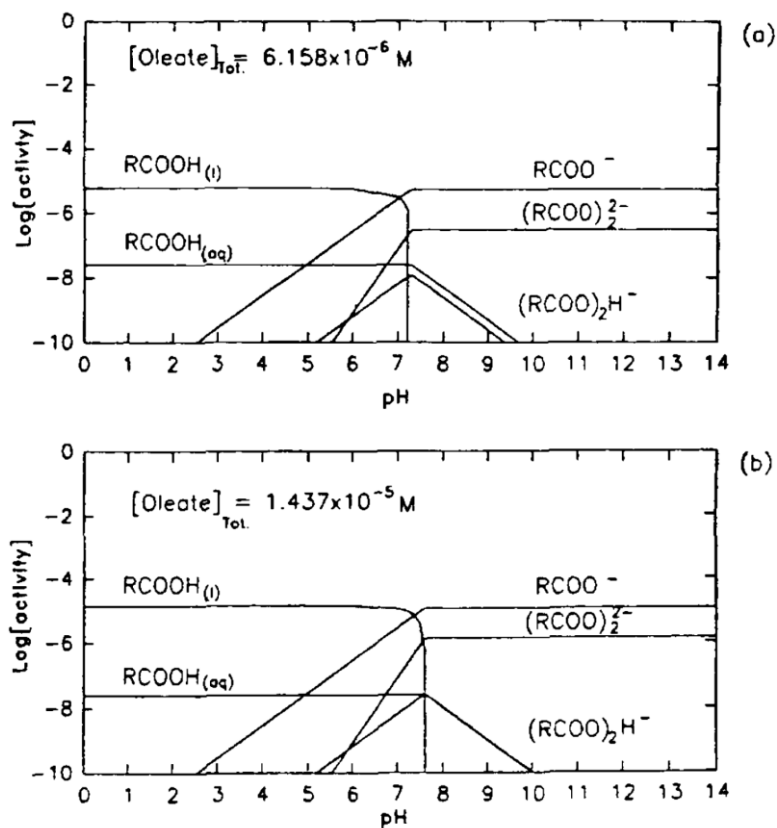


Slika 2.45. Iskorišćenje neflotabilnih ofset čestica u funkciji pH vrednosti  
(x) 10<sup>-4</sup> M/dm<sup>3</sup>, (+) 5 · 10<sup>-5</sup> M/dm<sup>3</sup>, (Δ) 3,6 · 10<sup>-6</sup> M/dm<sup>3</sup> (Oliveira et al, 1996).

Sa slike 2.45. se može uočiti da bez obzira na koncentraciju oleinske kiseline oko izoeletrične tačke, pH 2,3, iskorišćenje neflotabilnih ofset čestica ima malu vrednost od 45 do 70 %, dok sa porastom pH vrednosti raste i vrednost iskorišćenja neflotabilnih ofset čestica na 90 %.

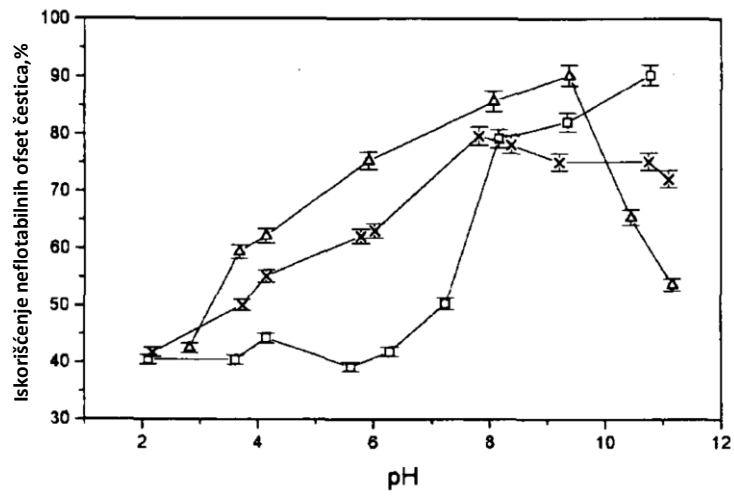


Posmatrajući distribicioni dijagram natrijum oleata, slika 2.46., može se sugerisati da velika flotabilnost ofset čestica oko pH 2,3 je povezana sa adsorpcijom RCOOH grupa na površinu ofset čestica koje su predominantne u ovom pH intervalu (Oliveira et al, 1996; Theander, 2006; Presta Maso, 2006).

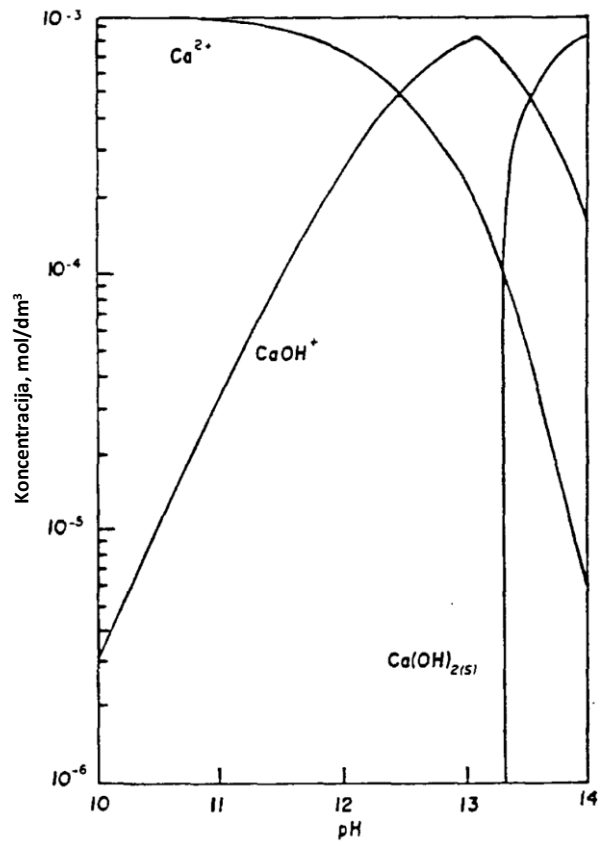


Slika 2.46. Distribicioni dijagram oleatnih vrsta u funkciji pH;  
 a)  $6,158 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  b)  $1,437 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  (Oliveira et al, 1996).

Ukoliko se proces flotacije odigrava pod dejstvom oleinske kiseline uz dodatak kalcijuma kao aktivatora, dolazi do redukcije iskorišćenja neflotabilnih čestica u intervalu pH od 9 do 11 (slika 2.47.), što ukazuje na reakciju jona kalcijuma  $\text{Ca}^{++}$  koji su predominantni u ovom intervalu pH (slika 2.48.), i jona oleinske kiseline. Kako mnogi naučnici ističu u svojim istraživanjima, ova reakcija bi trebala da formira kompleks kalcijum oleata koji se adsorbuje na površinu čestica i omogućuje efikasno flotiranje. (Oliveira et al, 1996; Somasundaran et al, 1999; Theander et al, 2004; Emerson, 2007).



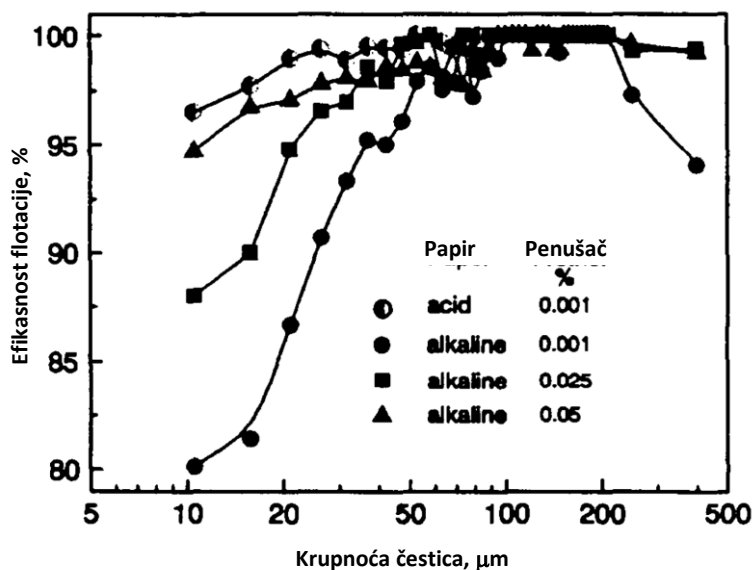
Slika 2.47. Iskorišćenje neflotabilnih ofset čestica u funkciji pH vrednosti u sistemu oleinska kiselina  $10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup>; metali katjona  $10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup> (x) CaCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O, (Δ) MgCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O, (◊) AlCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O (Oliveira et al, 1996).



Slika 2.48. Distribucioni dijagram oleatnih vrsta u funkciji pH;  $10^{-3}$  M/dm<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub> (Oliveira et al, 1996)

Mnogi naučnici se slažu sa konstatacijom predhodnih autora da oleinska kiselina u ulozi surfakanta daje dobre rezultate pri flotiranju grafičkih boja, ali na osnovu svojih istraživanja ističu i da prirodno hidrofobne čestice grafičkih boja se mogu efikasno otkoloniti flotiranjem uz dodatak nejonskih penušača (*Epple et al, 1994; Dorris et al, 1994; Panek et al, 1996; Schmidt, 1996*).

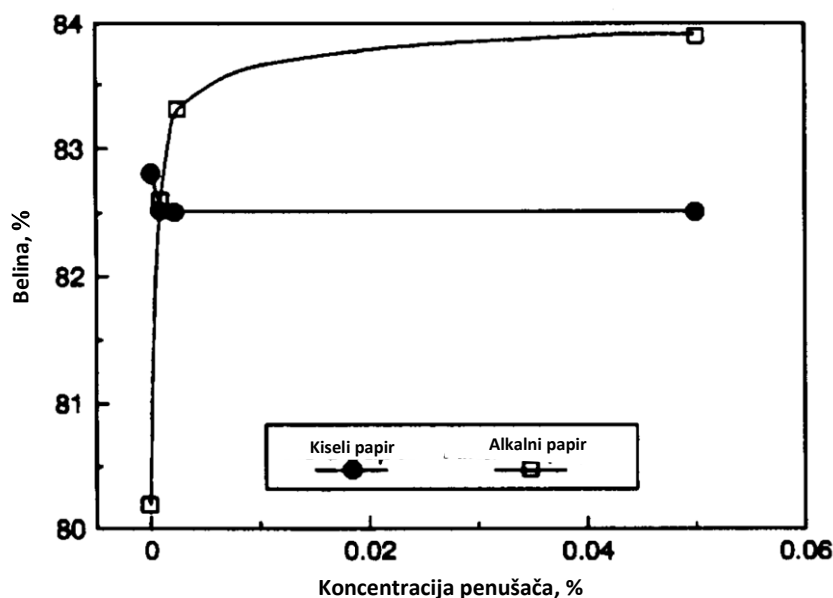
Dorris je vršio eksperimente flotiranja pri pH 8 na česticama tonera laserskog štampača i fotokopir mašine uz dodatak nejonskog penušača Igepal 610 (nonylphenyl ethoxylates). Prvi rezultati su ukazali da pH vrednost papira ima značajnu ulogu jer ispitivana doza penušača  $0,1 \text{ mg/dm}^3$  je dala dobru efikasnost u flotaciji za čestice dezintegrisane u kiseloj sredini za razliku od dezintegracije u alkalnoj sredini. Na slici 2.49. prikazan je uticaj krupnoće čestica i koncentracije penušača na efikasnost flotacije čestica tonera koji su štampani na Xerox kopir mašini na alkalnom i kiselom papiru i dezintegrisani pri sadržaju čvrstog od 16 % (*Dorris et al, 1994*).



Slika 2.49. Uticaj koncentracije penušača na efikasnost flotacije čestica fotokopir tonera šire klase krupnoće dobijene dezintegracijom kiselog i baznog štampanog papira (*Dorris et al, 1994*).

Sa slike 2.49. se može uočiti da čestice dobijene dezintegracijom kiselog štampanog papira u procesu flotacije, uz dodatak  $0,1 \text{ mg/dm}^3$  (0,001 %) penušača, dobro flotiraju u celom opsegu krupnoće, odnosno uticaj krupnoće čestica od 100 do 425  $\mu\text{m}$  nema uticaj na efikasnost flotacije. Takođe se može uočiti da je potrebna veća koncentracija penušača da bi efikasno flotirale šire klase krupnoće čestica dobijene

dezintegracijom alkalnog štampanog papira. S obzirom da je pored iskorišćenja veoma bitan i kvalitet papira odn. belina, na slici 2.50. se može uočiti da koncentracija penušača nema uticaja na kiseli papir, dok porasat koncentracije prati porast vrednosti beline kada je u pitanju alkalni papir.



Slika 2.50. Uticaj koncentracije penušača na belinu nakon flotacije (Dorris et al, 1994).

Ovi rezultati pokazuju da je moguće postići veliko iskorišćenje isflotiranih čestica tonera oko 98 % i dobru vrednost beline oko 84 % samo uz dodatak optimalne koncentracije nejonskog penušača (Dorris et al, 1994).

Mnogi autori se slažu sa naučnikom Dorris ali naglašavaju da toneri sa većom gustinom, kao što su toneri za lasersku štampu ne flotiraju dobro čak ni uz prisustvo velike koncentracije penušača i da su neophodna dodatna istraživanja da bi se doneli konkretniji zaključci. Takođe ističu da bi kod određivanja optimalne koncentracije trebalo sagledati i tehnološko iskorišćenje tonera i maseno iskorišćenje vlakana, jer su podjednako bitna kada se komentariše efikasnost procesa flotacije tonera (Epple et al, 1994; Dorris et al, 1994; Panek et al, 1996; Schmidt, 1996; Zhao et al, 2004; Huber et al, 2011; Bajpai, 2014).

## 2.6. Kinetika flotiranja – teorijske osnove

Pod pojmom kinetika flotiranja podrazumeva se zakonitost promene iskorišćenja isflotirane komponente u preliv u odnosu na njeno učešće u ulaznoj sirovini u funkciji vremena flotiranja.

Kod izučavanja kinetike flotiranja vrše se istraživanja elementarnog akta (sudar i pripajanje čestice i vazdušnih mehurića), istraživanje uticaja osnovnih faktora na brzinu flotiranja (krupnoće čestice u korelaciji hidrofobnost – veličina čestice – flotabilnost, utroška surfakanata, aeracije vazduha, hidrodinamike protoka suspenzije, gustine suspenzije, i dr.) i formiranje kinetičkih modela flotacijskih procesa. Složenost procesa flotacije i teškoće pri formalnoj primeni analogije sa kinetikom hemijskih reakcija, prirodno su usmeravala istraživanja u oblasti kinetike flotacije na traženju novih pristupa i rešenja.

Generalno, u literaturi novijeg datuma egzistira velika raznolikost u pogledu pristupa izučavanja kinetike flotacije, a takođe i ponuđena matematička rešenja kojima se proces opisuje su veoma različita.

Kinetika flotiranja se može predstaviti kroz sledeće pristupe (*Polat et al, 2000*):

- Empirijski pristup koji se sastoji u iznalaženju pogodnog oblika krive za eksperimentalne podatke o zavisnosti iskorišćenja od vremena flotiranja;
- Poluempirijski metod koji se sastoji u iznalaženju odgovarajućih diferencijalnih jednačina čija rešenja relativno dobro opisuju vremensku zavisnost procesa u usvojenim granicama intergacije;

Ova dva pristupa nemaju fenomenološki karakter i ne odražavaju fizički smisao procesa flotiranja.

- Analitički metod koji je zasnovan na hidrodinamičkim studijama verovatnoće sudara čestica i mehurića u suspenziji, verovatnoće obrazovanja stabilnog agregata i verovatnoće izdvajanja u penu;

Ovaj metod je najsloženiji i najbolje opisuje pojave u procesu flotacije jer uzima u obzir veći ili manji broj promenljivih koje imaju uticaja na tok procesa flotacije, međutim nije uvek primenljiv.

- Metod analogije sa kinetikom odvijanja prostih hemijskih reakcija, sa ili bez modifikacije osnovnog izraza;

Ovaj metod predstavlja uopštavanje i prenošenje zakonitosti koje važe u kinetici hemijskih reakcija na proces flotiranja. Zadovoljavajuća analogija postoji samo u izuzetnim parcijalnim slučajevima s obzirom da postoji bitna razlika u prirodi hemijskih reakcija i procesa flotiranja.

Generalno se može reći da postoje tri kategorije modela: empirijski modeli, modeli verovatnoće i kinetički modeli.

Većina modela kinetike flotiranja izvedena je po analogiji sa modelom kinetike odvijanja prostih hemijskih reakcija, sa ili bez modifikacije osnovnog izraza. Kinetički modeli su odigrali značajnu ulogu u teorijskom izučavanju procesa flotiranja ali nisu mogli dobro da opišu proces flotiranja jer zavisi od mnogo većeg broja uticajnih faktora u odnosu na proces odvijanja prostih hemijskih reakcija, gde brzina reakcije zavisi od koncentracije reagujućih komponenata (*Polat et al, 2000; Miskovic, 2011*).

Svi modeli kinetike flotiranja izvedeni po analogiji sa modelom kinetike odvijanja prostih hemijskih reakcija svode se na opšti oblik (*Miskovic, 2011*):

$$\frac{dm}{dt} = -km^n \quad (20)$$

gde je:

$\frac{dm}{dt}$  - brzina flotiranja (brzina iznošenja čestica u penu),  $min^{-1}$

$m$  - sadržaj čestica u suspenziji u trenutku  $t$ ,  $g/dm^3$

$k$  - konstanta brzine flotiranja

$t$  - vreme flotiranja,  $min$

$n$  - red kinetike flotiranja

Eksperimentalna istraživanja su pokazala da se proces flotiranja može opisati kinetikom nultog reda ( $n = 0$ ), ali samo pri flotiranju slobodnih čestica, uskog raspona krupnoće, odnosno ne može se primeniti u industrijskim uslovima gde se čestice nalaze u više oblika (slobodne i u vidu sraslaca), i u širem rasponu krupnoće. Većina istraživača je zato usmerila svoja istraživanja ka modelu kinetike prvog reda ( $n = 1$ ) (*Pan et al, 1996*).

Prvi radovi o kinetici flotiranja minerala datiraju iz tridesetih godina prošlog veka, par decenija nakon industrijske primene procesa flotiranja, i uglavnom su predstavljali pokušaj da se proces flotiranja opiše matematičkim izrazima izvedenim po analogiji sa kinetikom hemijskih reakcija. Radovi o kinetici flotiranja čestica grafičkih boja u suspenziji vlakana su skorijeg datuma i takođe su zasnovani na kinetici flotiranja prvog

reda (*Julien Saint Amand et al, 1993; Pan et al, 1996; Pelach Serra, 1997; Borchardt et al, 1998; Presta Maso, 2006; Labidi et al, 2007; Shemi, 2008; Dorris et al, 2011*)

### 2.6.1 Model kinetike prvog reda

Na osnovu jednačine (20), model kinetike flotiranja prvog reda može se predstaviti u diferencijalnom obliku jednačinom (21):

$$\frac{dm}{dt} = -km \quad (21)$$

Integralni oblik jednačine (21) u granicama integracije od  $m_0$  do  $m$  i  $t_0$  do  $t$ , gde je  $m_0$ - sadržaj čestica u suspenziji na početku flotiranja odnosno u trenutku  $t_0 = 0$  min može se predstaviti jednačinama (22) ili (23) :

$$m = m_0 e^{-kt} \quad (22)$$

$$\frac{m}{m_0} = e^{-kt} \quad (23)$$

Količnik  $\frac{m}{m_0}$  predstavlja udeo čestica koji se u datom trenutku nalaze u suspenziji, tako da se iskorišćenje isflotiranih čestica ( $I$ ) može izraziti kao:

$$I = 1 - \frac{m}{m_0} \quad (24)$$

ili

$$I = 1 - e^{-kt} \quad (25)$$

ili

$$\frac{1}{1-I} = e^{kt} \quad (26)$$

Logaritmovanjem jednačine (26) dobiće se jednačina (27):

$$\ln \frac{1}{1-I} = kt \quad (27)$$

Jednačina (27) predstavlja jednačinu prave linije sa koeficijentom pravca ( $k$ ) u koordinatnom sistemu  $[t, \ln \frac{1}{1-I}]$ . Koeficijent pravca prave ( $k$ ) je i konstanta brzine flotacije. Unošenjem eksperimentalnih podataka u izraz (27) i rešavanjem po  $k$ , moguće je ispitati ponašanje konstante brzine flotacije  $k$  u toku opita. Na osnovu tih vrednosti, pre testiranja modela kinetike prvog reda može da se izvrši njegova provera za slučaj flotacije čestica, jer ako vrednosti konstante u tačkama opita nisu približno iste vrednosti može se pretpostaviti da ovaj model ne opisuje u potpunosti kinetiku flotacije grafičkih boja i obrnuto. Velike razlike u vrednostima konstante  $k$ , prilikom grafičkog testiranja modela kinetike bi u tom slučaju umanjile i stepen korelacije  $R^2$  tj. nivo aproksimacije rezultata opita krivom modela (*Pelach Serra, 1997; Miskovic, 2011; Dorris et al, 2011*).

Dobijene vrednosti za konstantu brzine flotiranja  $k$ , moraju se uzeti sa oprezom jer postoji mnogo parametara koji utiču na  $k$  (priroda čestice, temperatura, sadržaj čvrste faze, hemikalije koje se dodaju, sastav suspenzije, krupnoća mehurića, geometrija flotacione ćelije), i zato je važno uvek naglasiti pri kojim uslovima je dobjena konstanta brzine flotiranja (*Julien Saint Amand et al, 1993; Labidi et al, 2007*).

Procena kinetike flotiranja korišćenjem modela prvog reda može se sprovesti na nekoliko načina, ali najčešće se koristi parametar  $I$ , iskorišćenje isflotiranih čestica, za određivanje raspodele  $k$ , konstante brzine flotiranja (*Polat et al, 2000*).

U literaturi se mogu pronaći izrazi za izračunavanje iskorišćenja izflotiranih čestica preko mase odnosno koncentracije (*Julien Saint Amand et al, 1993; Pelach Serra, 1997; Julien Saint Amand, 1999; Labidi et al, 2007; Allix et al, 2010; Dorris et al, 2011*):

$$I = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (28)$$

gde je  $m_0$ - sadržaj čestica u suspenziji u trenutku  $t_0$ ,  $g/dm^3$ ;  $m$  - sadržaj čestica u suspenziji u trenutku  $t$ ,  $g/dm^3$

$$I = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (29)$$

gde je  $N_0$ - broj čestica u suspenziji u trenutku  $t_0$ ,  $br.čes/dm^3$ ;  $N$  - broj čestica u suspenziji u trenutku  $t$ ,  $br.čes/dm^3$



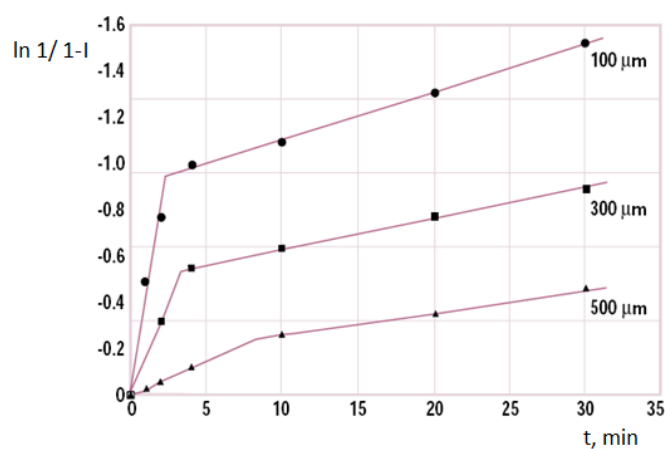
Vrednost  $k$  može se odrediti iz izraza (25) sve dok je prečnik čestica koje se flotiraju konstantan (*Pan et al, 1996; Pelach Serra, 1997; Labidi et al, 2007*). S obzirom da to nikad nije slučaj u praksi može se zaključiti da model kinetike prvog reda ima ograničenu primenu na laboratorijska istraživanja.

Naučnik Pan (*Pan et al, 1996*) u svojim istraživanjima koristio je model kinetike prvog reda da predstavi kinetiku flotiranja grafičkih boja u laboratorijskim uslovima i to koristeći izraz (25).

Eksperimente je izvodio pri sledećim radnim parametrima:

- faza dezintegracije: tip papira - papir štampan na laserskom štampaču, temperatura suspenzije 45 °C, sadržaj čvrste faze 12 %, vreme dezintegracije 30 min, hemikalije - nejonski surfaktant 0,2 %,
- faza flotiranja: sadržaj čvrste faze 0,75 %, protok vazduha je const, vreme flotiranja 0, 1, 2, 4, 10, 20 i 30 min. Korišćena je flotaciona mašina Denver D-12, zapremine ćelije 2,6 dm<sup>3</sup>. Praćena je krupnoća čestica od 100, 300 i 500 μm.

Na slici 2.51. predstavljeni su rezultati flotiranja preko modela kinetike prvog reda.



Slika 2.51. Rezultati kinetike flotiranja predstavljeni kao  $t, \ln \frac{1}{1-I}$  (*Pan et al, 1996*)

Ovaj grafik se može posmatrati kao dve celine jer dolazi do lomljenja prave linije koja opisuje kinetiku flotiranja, i to za sve posmatrane krupnoće čestica. Naučnik Pan je to objasnio kroz dva mehanizma flotiranja, jedan za kratko vreme flotiranja i drugi za produženo flotiranje (*Pan et al, 1994; Pan et al, 1996*).

Kao što su i drugi naučnici naglasili u svojim radovima, flotiranje čestica grafičkih boja se može predstaviti modelom kinetike prvog reda sve dok je prečnik čestica koje se

flotiraju konstantan i dok je vreme flotiranja kratko (*Pan et al, 1996; Pelach Serra, 1997; Labidi et al, 2007*).

### 2.6.2. Kinetika flotiranja po modelu ARBITER-a

Arbiter (*Arbiter, 1951*) u svom modelu polazi od toga da je kinetika flotiranja u analogiji sa hemijskom kinetikom:

$$\frac{dc}{dt} = -k_i \prod c_i^{n_i} \quad (30)$$

gde je  $c_i$  koncentracija  $i$  - te čestice u ćeliji a  $n_i$  - red reakcije. Ova jednačina je komplikovana za rešavanje ali može biti uprošćena uzimanjem nekih promenljivih veličina za konstante, pa bi brzina flotiranja  $\frac{dc}{dt}$  zavisila od koncentracije flotabilnih čestica  $c_i$  i koncentracije vazduha  $c_a$  unetog u ćeliju. Tada jednačina (30) gubi svoj opšti karakter i prelazi u:

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 c^n c_a^{n_a} \quad (31)$$

gde je  $k_1$  - kompleksna funkcija koja uključuje između ostalog i koncentraciju surfakanata, veličinu čestica i mehurića, vreme flotiranja, oblik flotacione ćelije i td. Ako je pri izvođenju eksperimenata moguće učiniti sve promenljive konstantnim, tada promenom  $c$  i  $c_a$ , eksponenti  $n$  i  $n_a$  mogu se izračunati.

S obzirom da je aeracija pri izvođenju eksperimenata obično konstantna, onda je i tendencija za promenom koncentracije mehurića vazduha mala. Pod ovim okolnostima jednačina brzine flotiranja ima sledeću formu:

$$\frac{dc}{dt} = -k_n c^n \quad (32)$$

gde je:

$\frac{dc}{dt}$  - brzina flotiranja (brzina iznošenja čestica u penu),  $min^{-1}$

$k_n$  - konstanta brzine flotiranja

$n$  - red kinetike flotiranja (rešenje reda procesa)

Najuopšteniji oblik jednačine za koncentraciju dat je jednačinom (33)

$$c = \frac{m}{V} \quad (33)$$

gde  $m$  može biti masa sveukupne čvrste faze ili masa samo flotabilnog dela, a  $V$  može biti zapremina pulpe uključujući ili isključujući količinu vazduha ili zapremina vode i  $V$  je konstantna za vreme trajanja eksperimenata.

Jednačina (30) može biti napisana i preko izraza (34) za iskorišćenje isflotiranih čestica ( $I$ ):

$$I = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (34)$$

gde je  $c_0$ - sadržaj čestica u suspenziji u trenutku  $t_0$ ,  $g/dm^3$ ;  $c$  - sadržaj čestica u suspenziji u trenutku  $t$ ,  $g/dm^3$

Ako se u eksperimentima posmatra produžena flotacija tada izrazi za ( $I$ ) se mogu predstaviti izrazom (35):

$$I = \frac{c_0 - c_\infty}{c_0} \quad (35)$$

gde sufiks 0 označava početnu vrednost promenljive, a sufiks  $\infty$  se odnosi na vrednost promenljive posle produžene flotacije. Ako se  $c$  odnosi na flotabilne čestice onda je,  $c_\infty = 0$  i  $I_\infty = 1$

Za  $n = 1$  (pri uslovima  $t = 0 \rightarrow c_i = c_0$  i  $t = t, \rightarrow c_i = c$ ) u jednačini (30) integracijom se dobija:

$$c = c_0 e^{-k_1 t} \quad (36)$$

ili za grafičko predstavljanje

$$\ln \frac{c_0}{c} = k_1 t \quad (37)$$

Crtanje  $\ln \frac{c_0}{c}$  u funkciji od  $t$  u Dekartovom koordinatnom sistemu ili crtanje u polulogaritamskom kordinatnom sistemu daje pravu liniju sa nagibom  $k_1$ .

Međutim, čak i u slučaju produžene flotacije, deo flotabilnih čestica mogu ostati u pulpi, pa se u jednačini (32) od koncentracije čestica koje su ostale u pulpi na kraju

produžene flotacije odbija koncentracija čestica  $c_0$ . Diferencijalna jednačina (32) u ovom slučaju dobija sledeći oblik:

$$\frac{dc}{dt} = -k_n [c - c_\infty]^n \quad (38)$$

Konstante brzine flotiranja u jednačinama (32) i (38) su različite u zavisnosti kako je  $c$  definisano.

Ako se vrednost  $c_\infty$  ne može odrediti direktno, može se naći iz jednačine:

$$c - c_\infty = (c_0 - c_\infty)e^{-k_1 t} \quad (39)$$

odnosno za grafičko prikazivanje  $\frac{c_0 - c_\infty}{c - c_\infty}$  u funkciji od  $t$ .

Ovaj metod je možda duži ali dovodi direktno grafičkim putem do rešenja za  $c_\infty$ .

Pisanjem jednačine (38) u značenju iskorišćenja isflotiranih čestica ( $I$ ), iz jednačina (34) i (35) dobija se:

$$\frac{dI}{dt} = k_n c_0^{n-1} (I - I_\infty)^n \quad (40)$$

i kada je  $n = 1$  :

$$I = I_\infty (1 - e^{-k_1 t}) \quad (41)$$

odnosno daljim sređivanjem izraza dobija se:

$$\ln \frac{I_\infty}{I_\infty - I} = k_1 t \quad (42)$$

Jednačina (42) predstavlja jednačinu prave linije sa koeficijentom pravca prave  $k_1$  u koordinatnom sistemu  $[t, \ln \frac{I_\infty}{I_\infty - I}]$ . Koeficijent pravca prave ( $k_1$ ) je i konstanta brzine flotacije.

Procena kinetike flotiranja korišćenjem modifikovanog modela prvog reda (po modelu Arbitera) može se sprovesti preko parametra  $I$ , iskorišćenja isflotiranih čestica, za određivanje raspodele  $k$ , konstante brzine flotiranja (*Polat et al, 2000*).

U literaturi se mogu pronaći izrazi za izračunavanje iskorišćenja islotiranih čestica preko koncentracije i preko beline, tako da se izraz (42) može napisati kao (*Pelach Serra, 1997; Labidi et al, 2007; Shemi, 2008; Dorris et al, 2011*):

$$\ln \frac{c_0 - c_\infty}{c - c_\infty} = k_1 t \quad (43)$$

gde je  $c$  - koncentracija čestica u suspenziji u trenutku  $t$ , *ppm*;  $c_0$ - koncentracija čestica u suspenziji u trenutku  $t_0$ , *ppm*;  $c_\infty$ - koncentracija neflotabilnih čestica u suspenziji u trenutku  $t_\infty$ , *ppm*;  $(c_0 - c_\infty)$  - koncentracija ukupno raspoloživih flotirajućih čestica u ulazu odn. u suspenziji u trenutku  $t_0$ ;  $(c - c_\infty)$  - koncentracija flotabilnih čestica u suspenziji u trenutku  $t$ ;  $k_1$ - konstanta brzine flotacije, obeležava se i kao  $k_{ERIC}$ , ERIC (effective residual ink concentration).

$$\ln \frac{B_{BF} - B_D}{B_{BF} - B_F} = k_1 t \quad (44)$$

gde je  $B_D$ - belina laboratorijskog lista papira načinjenog od dezintegrisanog štampanog papira u trenutku  $t_0$ , %;  $B_F$ - belina laboratorijskog lista papira načinjenog nakon dezintegracije i flotacije štampanog papira u trenutku  $t$ , %;  $B_{BF}$ - belina laboratorijskog lista papira načinjenog nakon dezintegracije i flotacije belog papira, %;  $k_1$ - konstanta brzine flotacije, obeležava se i kao  $k_{brightness}$ , (% ISO brightness).

Kvalitet pulpe (koncentracija čestica grafičkih boja u otoku tj. dobroj masi) nakon flotacije (deinkinga) pored beline i ERICa može se definisati i preko sadržaja odn. koncentracije gvožđa u uzorcima suspenzije, pod uslovom da u sastavu grafičke boje ima gvožđa (Li et al, 2011)

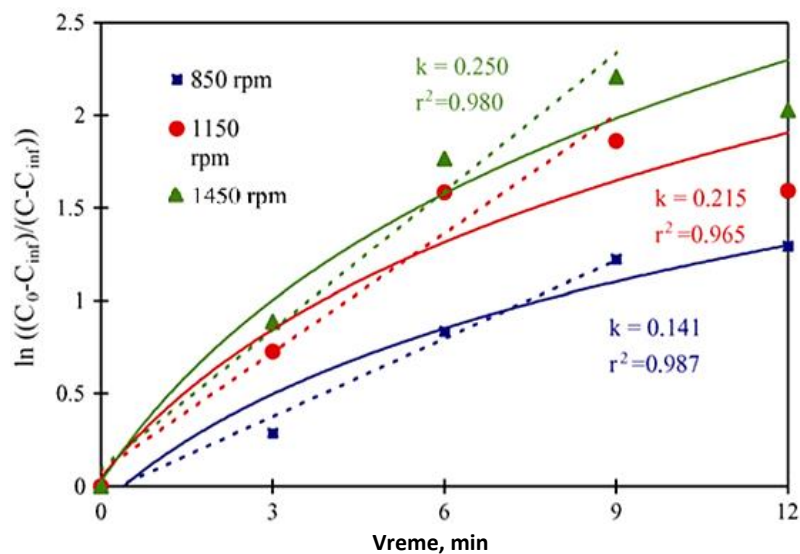
Naučnici Pelach Serra (*Pelach Serra, 1997*) i Labidi (*Labidi et al, 2007*) u svojim istraživanjima koristili su modifikovani model kinetike prvog reda (model Arbitera) da predstave kinetiku flotiranja grafičkih boja u laboratorijskim uslovima i to koristeći izraze (43) i (44).

Eksperimente je izvodio pri sledećim radnim parametrima:

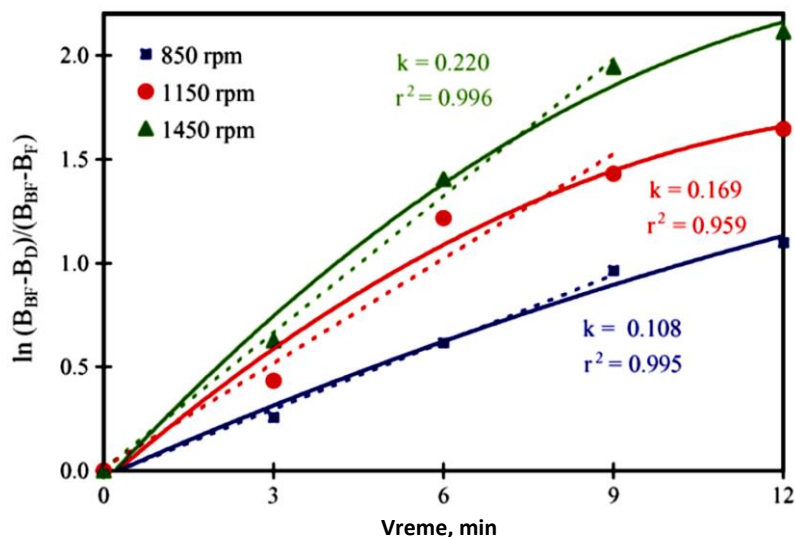
- faza dezintegracije: tip papira - štampan papir, temperatura suspenzije 50°C, brzina agitacije 1400 rpm, sadržaj čvrste faze 10 %, vreme dezintegracije 15 min, hemikalije - NaOH 1%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1%, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,5%, EDTA 0,5%
- faza flotiranja: sadržaj čvrste faze 0,75; 1 i 1,25, protok vazduha 500, 750 i 1000 dm<sup>3</sup>/h, brzina agitacije 850, 1150 i 1450 rpm, vreme flotiranja 0, 3, 6, 9, 12 min.

Nakon 0, 3, 6, 9, 12 min flotiranja prave se laboratorijski listovi papira od otoka (dobre mase) za određivanje vrednosti koncentracije (ERIC) i beline (ISO brightness).

Za grafičko prikazivanje kinetike flotiranja korišćena je samo najoptimalnija serija sa sledećim parametrima u flotaciji: sadržaj čvrste faze u suspenziji 1,25 %, protok vazduha 1000 dm<sup>3</sup>/h, brzina agitacije 850, 1150, 1450 rpm.



Slika 2.52. Vrednost konstante brzine flotacije grafičkih boja dobijena na osnovu vrednosti za ERIC (sadržaj čvrste faze u suspenziji 1,25 %, protok vazduha 1000 dm<sup>3</sup>/h, broj obrtaja odnosno brzina agitacije 850, 1150, 1450 rpm) (Pelach Serra, 1997; Labidi et al, 2007)



Slika 2.53. Vrednost konstante brzine flotacije grafičkih boja dobijena na osnovu vrednosti za belinu (sadržaj čvrste faze u suspenziji 1,25 %, protok vazduha 1000 dm<sup>3</sup>/h, broj obrtaja odnosno brzina agitacije 850, 1150, 1450 rpm) (Pelach Serra, 1997; Labidi et al, 2007)

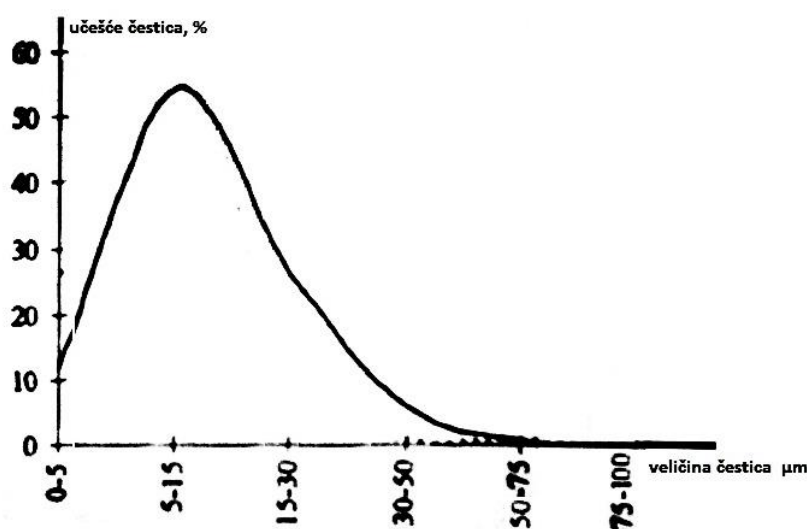
Statistički posmatrano, minimalna vrednost za stepen korelacije  $R^2$  u ovom slučaju iznosi 0,994, tabela 2.9. (Volk, 1965).

Kao što se sa grafika može videti,  $R^2$  se kreće između 0.965 i 0.987, što ukazuje da ovaj model nije najoptimalniji za predstavljanje i opisivanje kinetike flotacije grafičkih boja pri dužem vremenskom intervalu flotiranja.

Tabela 2.9. Minimalne vrednosti stepena korelacije R za različite stepene slobode  $d_f$  (Volk, 1965)

$d_f$	R				
	0,1	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,988	0,997	1,000	1,000	1,000
2	0,900	0,950	0,980	0,990	1,000
3	0,805	0,878	0,934	0,959	0,991
4	0,729	0,811	0,882	0,917	0,974
5	0,669	0,754	0,833	0,874	0,951
6	0,622	0,707	0,789	0,834	0,925
7	0,585	0,666	0,750	0,780	0,898
8	0,549	0,632	0,716	0,765	0,872
9	0,521	0,602	0,685	0,735	0,847
10	0,497	0,576	0,658	0,708	0,823

S obzirom da je u eksperimentima korišćen realan uzorak, štampan papir, prilikom dezintegracije generisale su se slobodne čestice različite krupnoće, kao i sraslaci (čestica grafičke boje spojena za vlakno celuloze). Na slici 2.54. dat je granulometrijski sastav čestica nakon dezintegracije.



Slika 2.54. Granulometrijski sastav čestica nakon dezintegracije (Pelach Serra, 1997)

Sa grafika se može videti da čak 55 % čestica je krupnoće od 5 - 15  $\mu\text{m}$  a samo 4 % krupnije od 30  $\mu\text{m}$ . Uzimajući u obzir ovaj podatak može se reći da se ovim modelom, za razliku od modela kinetike prvog reda, generalno može predstaviti kinetika flotiranja grafičkih boja uske klase krupnoće. Optimalna krupnoća čestica za flotaciju kreće se u intervalu od 10 do 100  $\mu\text{m}$  (Moon et al, 1998; Hardie, 1998; Julien Saint Amand, 1999;

*Azedevero et al, 1999; Pala et al, 2007; Dorris et al, 2011*), 50 - 150  $\mu\text{m}$  (*Thompson et al, 1999; Somasundaran et al, 1999; Counsell et al, 2006; Fricker et al, 2007*), 20 - 300  $\mu\text{m}$  (*Bloom et al, 1997b; Borchardt et al. 1998; Heindel, 1999; Theander et al, 2004; Costa et al, 2005; Presta Maso, 2006*). Na osnovu ovih podataka trebalo bi testirati model po Arbiteru za uske klase krupnoće iznad 30  $\mu\text{m}$  ali i za šire klase krupnoće grafičkih boja.

### 2.6.3. Kinetika flotiranja po modelu Magdalinović-Trumić

Magdalinović and Trumić (*Trumic, 1999; Trumic et al, 2011*) su predložili model koji predstavlja modifikaciju modela kinetike prvog reda.

U ovom modelu kinetike flotiranja autori polaze od pretpostavke da kinetika flotiranja ne zavisi samo od koncentracije čestica u suspenziji, kako je to dato klasičnim modelom kinetike flotiranja prvog reda, jednačina (45), već i od promene verovatnoće stvaranja agregata čestica-mehurić tokom vremena flotiranja jednačina (46).

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (45)$$

$$\frac{dc}{dt} = -kck_f \quad (46)$$

gde je:

$\frac{dc}{dt}$ - brzina flotiranja

$k_f$ - koeficijent promene verovatnoće flotiranja (stvaranje agregata čestica-mehurić i isplivavanje u penu).

Imajući u vidu da se smanjenje verovatnoće flotiranja tokom vremena dešava zbog toga što na početku flotiraju najpre lakoflotirajuće čestice a potom težeflotirajuće čestice, autori su pošli od pretpostavke da se koeficijent promene verovatnoće  $k_f$  može definisati odnosom:

$$k_f = \frac{c}{c_0} \quad (47)$$



Ako se izraz za  $k_f$  iz jednačine (47) uvrsti u diferencijalnu jednačinu (46), ista dobija oblik:

$$\frac{dc}{dt} = -k \frac{c^2}{c_0} \quad (48)$$

Integracijom diferencijalne jednačine (48) u granicama od  $c_0$  do  $c$ , i 0 do  $t$ , dobija se:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = \frac{k}{c_0} \int_0^t dt \quad (49)$$

$$\frac{c}{c_0} = 1 + kt \quad (50)$$

odnosno

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1+kt} \quad (51)$$

Količnik  $\frac{c}{c_0}$  predstavlja praktično udeo flotirajućih čestica koje se u datom trenutku nalaze u suspenziji, pa se iskorišćenje flotirajućih čestica u peni može izraziti kao:

$$I = 1 - \frac{c}{c_0} \quad (52)$$

ako se izraz  $\frac{c}{c_0}$  iz jednačine (51) uvrsti u jednačinu (52) ista dobija oblik:

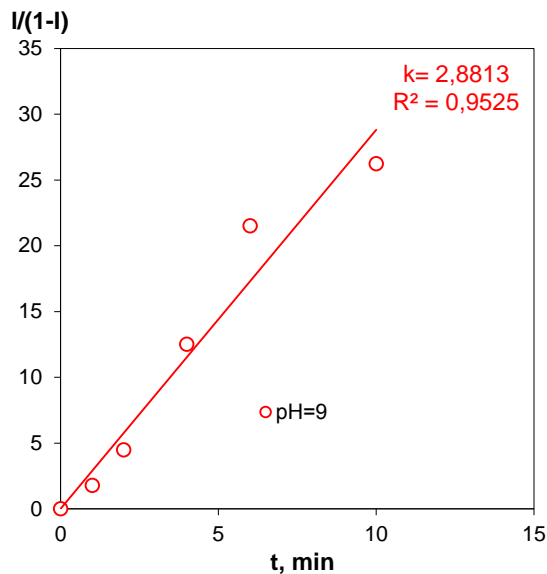
$$I = 1 - \frac{1}{1+kt} \quad (53)$$

odnosno

$$\frac{I}{1-I} = kt \quad (54)$$

Jednačina (54) predstavlja model kinetike flotiranja prvog reda modifikovan od strane Magdalinović-Trumić (prava linija u koordinatnom sistemu  $\frac{I}{1-I}$ ;  $t$ , sa koeficijentom pravca prave  $k$ ).

Milosevic (*Milosevic, 2004*) je model uspešno primenio za opisivanje kinetike zauljanih voda. Isti model doktorant je testirao za opisivanje flotacije tonera gde su dobijeni veoma dobri rezultati koji su prikazani na slici 2.55.



Slika 2.55. Rezultati kinetike flotiranja predstavljeni kao  $t, \frac{I}{1-I}$

Ekspirimenti su izvođeni pri sledećim radnim parametrima:

- dezintegracija: tip papira – alkalni copy papir, temperatura suspenzije 45°C, brzina agitacije 300-900 obr/m, sadržaj čvrste faze 5 %, vreme dezintegracije 120 min, pH 8,
- kondicioniranje: sintetički uzorak tonera se dodaje suspenziji papira, NaOH, MIBC (methyl isobutyl carbinol)  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , vreme kondicioniranja 10 min,
- flotiranje: sadržaj čvrste faze 1%, protok vazduha  $260 \text{ dm}^3/\text{h}$ , brzina agitacije 1100 obr/m, vreme flotiranja 1, 2, 4, 6, 10 min.

Nakon 1, 2, 4, 6, 10 min flotiranja prave se laboratorijski listovi papira od pene odn. isflotiranih čestica tonera (loše mase) za određivanje vrednosti koncentracije ukupnog gvožđa.

Statistički posmatrano, minimalna vrednost za stepen korelacije  $R^2$  u ovom slučaju iznosi 0,771, tabela 2.9. (Volk, 1965). Kao što se sa grafika može videti,  $R^2$  iznosi 0,953, što ukazuje da ovaj model može sa veoma dobrim stepenom korelacije da opiše kinetiku flotacije grafičkih boja pri dužem vremenskom intervalu flotiranja.

S obzirom da su ovo samo preliminarni rezultati koji ukazuju na to da modifikovani model prvog reda od strane Magdalinović-Trumić veoma dobro opisuje kinetiku flotiranja tonera za date uslove, dalja istraživanja bi trebalo usmeriti na testiranje ovog modela pri promeni parametara koji utiču na kinetiku flotiranja, kao što su pH vrednost, vrsta surfakanata, koncentracija surfakanata i dr.

### 3. CILJ RADA

Prirodni izvori primarnih vlakana stalno se iscrpljuju i zbog prirodne ravnoteže biljnog i životinjskog sveta potrebno je očuvati prirodne resurse (četinare, lišćare, jednogodišnje biljke) sa jedne strane i smanjiti potrošnju vode, energije i količinu otpada koji se odlaže na kraju procesa sa druge strane. Zamenom primarnih vlakana sekundarnim vlaknima starog papira dobija se i na ekološkom i ekonomskom značaju, ali se istovremeno javlja problem kvaliteta, što je ukazalo na potrebu modifikacije procesa proizvodnje papira.

Predhodna istraživanja su pokazala da proces izdvajanja grafičkih boja iz suspenzije papira može uspešno da se primeni za uklanjanje štamparskih boja (konvencionalnih ofset boja za novinsku štampu), sa celuloznih vlakana starog papira u cilju dobijanja regenerisanih vlakana koja se koriste kao zamena za lišćarsku celulozu ili drvenjaču, ali i da efikasnost samog procesa zavisi od karakteristika grafičkih boja. Smanjenje efikasnosti u procesu izdvajanja grafičkih boja iz vodene suspenzije papira, javila se razvojem grafičke industrije, proizvodnjom novih boja odnosno termoplastičnih polimera (tonera) i uvođenjem novih procesa štampanja (fotokopir mašine i laserski štampači), tokom kojih dolazi do oksidopolimerizacije čestica tonera (dolazi do promene fizičko hemijskih osobina čestica tonera: formiraju se krupnije čestice tonera u odnosu na inicijalne čestice u kaseti tonera, menja se geometrijski oblik čestica i dolazi do promene količine naelektrisanja na površini čestice što prouzrokuje promenu hidrofobnih karakteristika).

Efikasnost samog procesa može da se prati na više načina, međutim poznavanje kinetike procesa izdvajanja čestica tonera iz suspenzije papira, pruža mogućnost da se dobiju pogodni kvalitativni i kvantitativni pokazatelji za tehnološku ocenu efikasnosti samog procesa. U literaturi egzistira velika raznolikost u pogledu pristupa izučavanju kinetike, međutim, zbog složenosti procesa izdvajanja nije moguće izgraditi model koji će biti praktičan i lako primenljiv samo na bazi teoretskih analiza, već su u praksi primenljivi uglavnom modeli koji su zasnovani na eksperimentalnim analizama.

Model kinetike prvog reda, je široko prihvaćen od strane naučne i stručne javnosti jer omogućuje fitovanje eksperimentalnih podataka sa velikim koeficijentom korelacije. U principu, modeli treba da slede pravila da parametri u modelu imaju fizičko značenje

i da vrednosti parametara za iste uslove u procesu izdvajanja treba da budu dosledne. S obzirom da se model kinetike prvog reda, kao i modifikovani modeli kinetike prvog reda, mogu primeniti samo za opisivanje kinetike izdvajanja čestica tonera iz suspenzije papira samo uz limitirajuće faktore (za usku klasu krupnoće čestica, za kratko vreme flotiranja) može se reći da je kinetika izdvajanja čestica tonera iz suspenzije papira nedovoljno ispitivana.

U skladu sa tim, osnovni cilj disertacije je ispitivanje i definisanje optimalnog modela kinetike izdvajanja čestica tonera iz suspenzije papira i sagledavanja mogućnosti primene postupka izdvajanja pri različitim hemijskim, fizičkim i operativnim faktorima. U tom smislu kroz disertaciju pristupiće se eksperimentalnim opitima izdvajanja tonera pri različitim radnim parametrima u procesu flotacije i testiraće se više modela kinetike na širim klasama krupnoće, sa kraćim i dužim vremenom izdvajanja čestica tonera iz vodene suspenzije papira u cilju definisanja optimalnog modela odnosno pronalaženje modela koji opisuje rezultate istraživanja sa velikim koeficijentom korelacije.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

### 4.1. Priprema i karakterizacija uzoraka

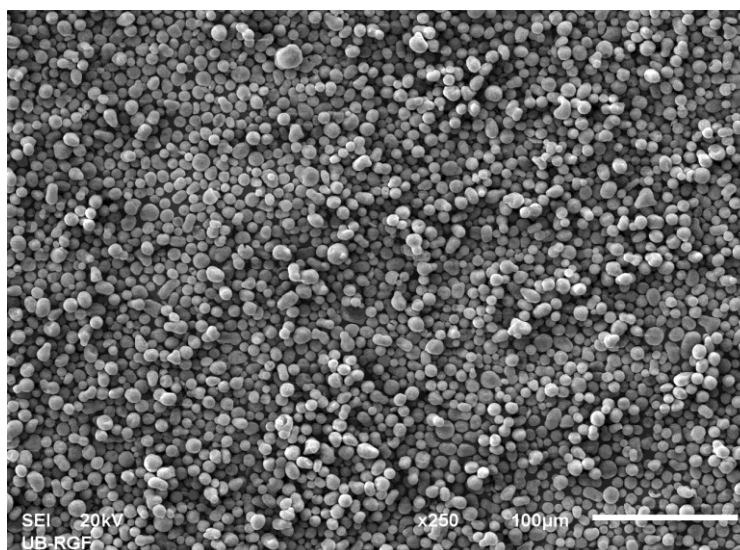
#### 4.1.1. Toner

Uzorci tonera izuzeti su iz kasete tonera CB535A laserskog štampača HP 1010. Karakteristike tonera na osnovu datih podataka proizvođača i MSDS (material safety data sheet) date su u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Karakterizacija tonera CB535A (MSDS)

CB535A	
Sastav	<55 wt % stiren/akrilat kopolimer, <45 wt % feriti <10 wt % vosak
Rastvorljivost	u vodi nerastvorljiv delimično rastvorljiv u toluenu i ksilenu
Tačka topljenja	100-150 °C
Gustina	1,5 g/cm <sup>3</sup>

Oblik i srednji prečnik čestica tonera određen je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), slika 4.1.

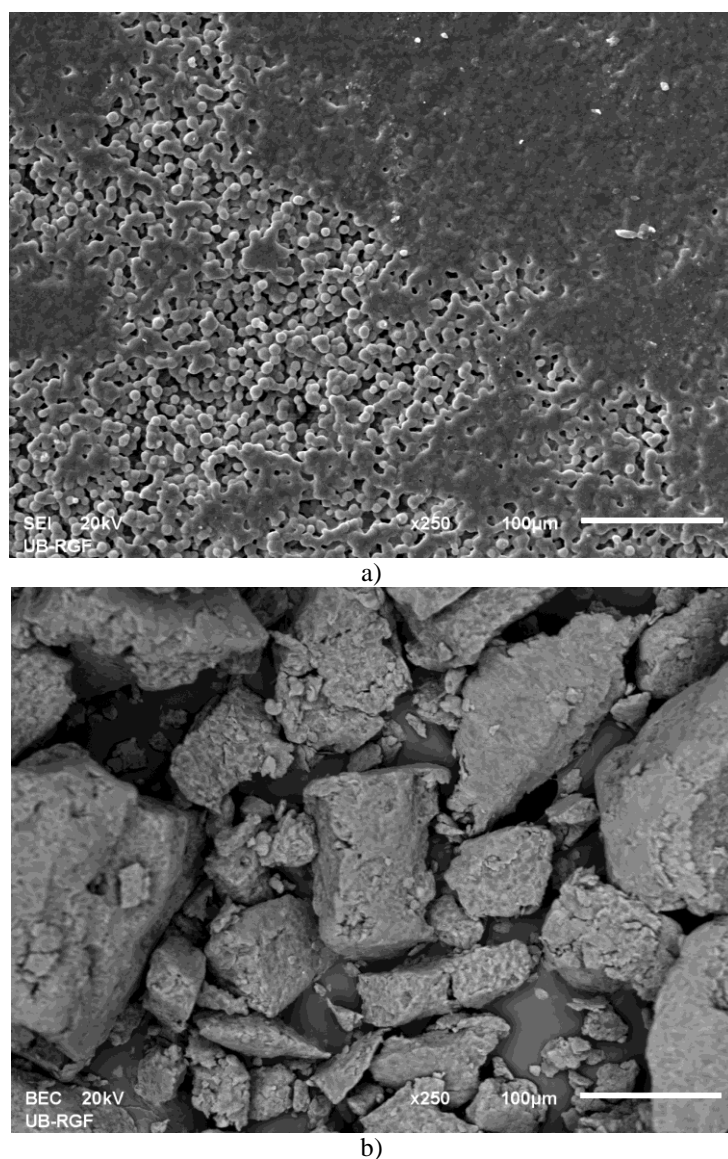


Slika 4.1. Fotografija skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) tonera iz kasete CB435A, (20 kV, 250x, površine interakcije pre SEM analize su jonskim naparavanjem prevučene tankim slojem zlata)

Kao što se sa slike 4.1. može uočiti čestice tonera su sferičnog oblika, srednjeg prečnika krupnoće oko 10 µm. Međutim, s obzirom da tokom procesa štampanja dolazi do polimerizacije čestica tonera, doći će do formiranja krupnijih čestica kao što se može

videti na slici 4.2.a. Takođe se može uočiti da je došlo do modifikacije površine, kao i do promene oblika čestica.

Proces polimerizacije može dovesti do hemijske veze između vlakana celuloze i krupnijih čestica tonera i/ili fizičkog zarobljivanja vlakana celuloze između krupnijih čestica tonera. Procesom dezintegracije čestice tonera mogu se odvojiti od vlakana celuloze, ali će oblik čestica, u zavisnosti od parametara dezintegracije, biti pločast ili kubičast (*Nie et al, 1998*). Oblik čestica tonera na sintetičkom uzorku određen je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (slika 4.2.b)



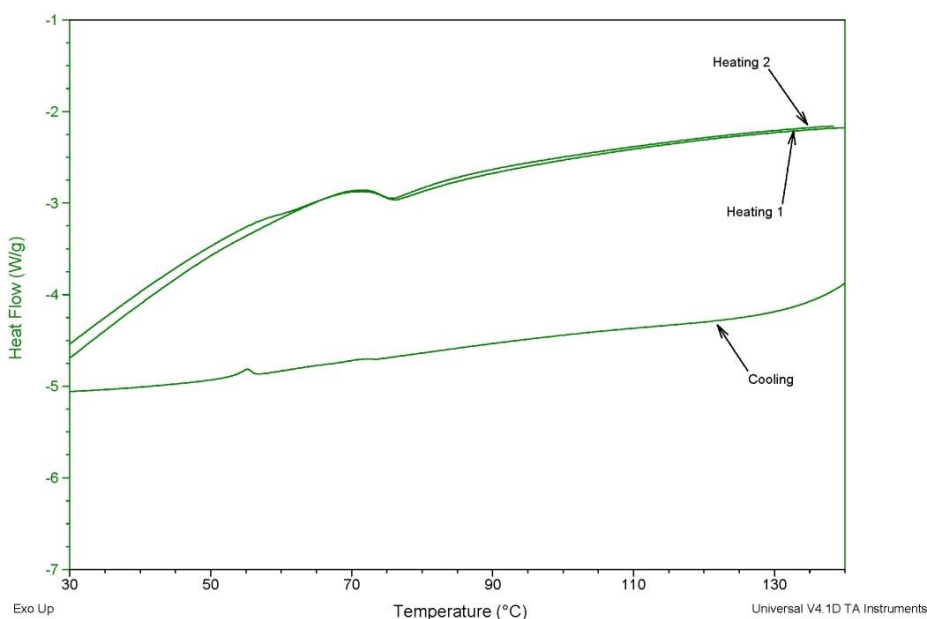
Slika 4.2. Fotografija skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) a) tonera odštampanog na laserskom štampaču HP1010, b) sintetičkog uzorka tonera; (20 kV, 250x, površine interakcije pre SEM analize su jonskim naporavanjem prevučene tankim slojem zlata)

U cilju dobijanja uzorka tonera koji će imati karakteristike štampanog tonera nakon dezintegracije, sintetički uzorak tonera pripremljen je topljenjem tonera iz kasete CB435A 60 minuta na temperaturi 100 °C, usitnjavanjem i prosejavanjem na sitima 212, 150 i 106 µm. Granulometrijski sastav tonera formiran je sitovnom analizom i to suvim, mehaničkim postupkom prosejavanja na uređaju Retsch, AS200 Control (tabela 4.2.) i izuzeti su uzorci mase po 1 g za dalje eksperimente izdvajanja čestica tonera iz suspenzije papira.

Tabela 4.2. Granulometrijski sastav sintetičkog uzorka tonera

Klasa krupnoće, µm	Masa m, g	Parcijalno učešće, W %	Kumulativno učešće, D %
-212+150	0,25	25	100
-150+106	0,25	25	75
-106+0	0,5	50	50

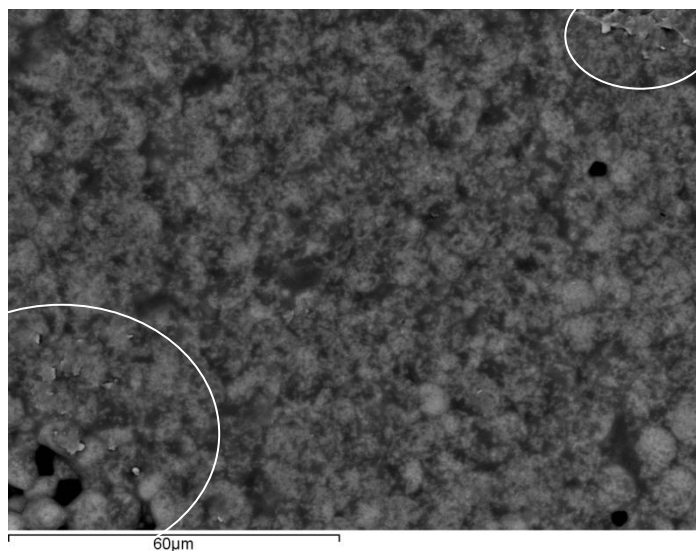
Metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC tip SDT Q600 V8.0 Build 95) određene su onset temperature tonera iz kasete koje pokazuju da topljenje čestica tonera počinje na temperaturi od 66 °C, dostiže maksimum na 75 °C a završava se na 82 °C. DSC analiza je urađena i na uzorku sintetičkog tonera pod istim uslovima u atmosferi azota i pri brzini zagrevanja 20 °C/min (slika 4.3.)



Slika 4.3. DSC analiza sintetičkog uzorka čestica tonera

Toner je zagrevan brzinom 20 °C/min od inicijalne temperature do 150 °C (kriva heating 1), zatim je hlađen do 25 °C (kriva cooling) da bi se ponovio proces zagrevanja (heating 2). Kao što se sa slike 4.3. može videti, krive 1 i 2 su skoro indentične i izostaje endotermni pik na temperaturi topljenja tonera što ukazuje na to da je došlo do pojave polimerizacije čestica tonera, tako da sintetički uzorak ima slične karakteristike realnog uzorka tonera nakon procesa štampanja.

S obzirom da se proces štampanja na laserskom štampaču odigrava pod uticajem temperature, svetlosti i kiseonika iz vazduha, dolazi do oksidacije čestica tonera odnosno do promene koncentracije kiseonika na površini čestica. SEM analizom detektovani su elementi (O, Al, Si, Fe, Cu), prisutni u uzorcima tonera iz kasete, tonera štampanog na papiru i sintetičkom uzorku tonera. Koncentracija kiseonika u uzorku tonera iz kasete je iznosila 3,75 wt %, dok je koncentracija kiseonika za uzorke tonera štampanog na papiru i sintetičkog tonera bila skoro tri puta veća i kretala se oko 9,73 wt %, što potvrđuje konstatacije naučnika Nie i njegovih saradnika (*Nie et al, 1998*) da se pri štampanju odigrava proces oksidacije i dolazi do oksidacije stiren grupa koje se nalaze na površinama čestica. Adsorbovani kiseonik na površini čestica tonera se može videti na slici 4.4.

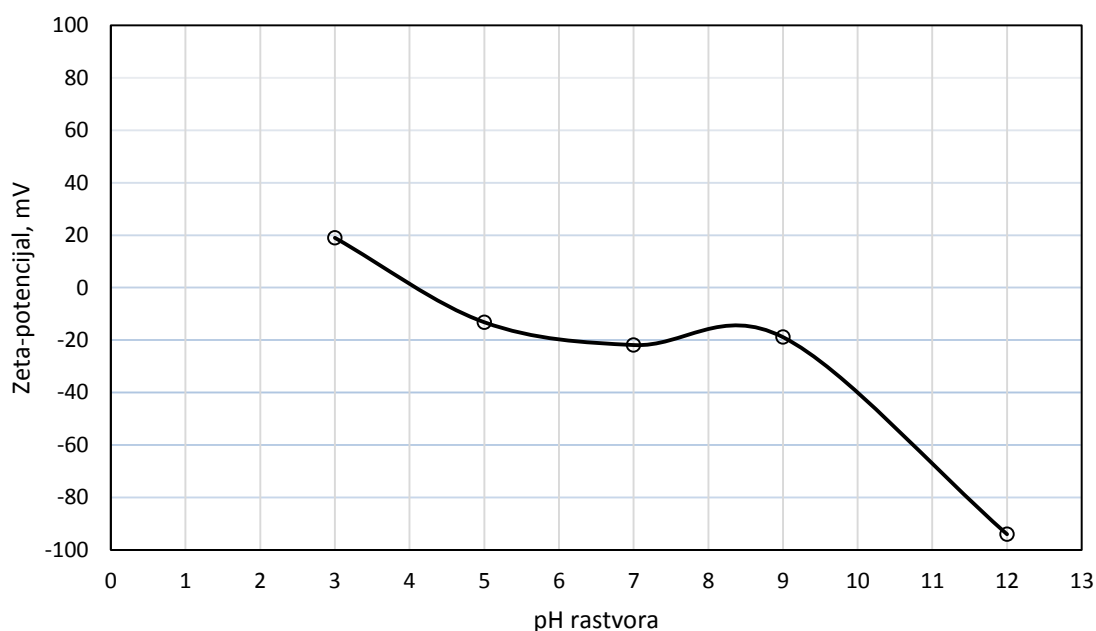


Slika 4.4. Fotografija skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) tonera odštampanog na laserskom štampaču; U naznačenim belim poljima je vidljiva adsorpcija kiseonika na površinu tonera



Korišćen toner je na bazi gvožđa (tabela 4.1.), pa je za određivanje koncentracije ukupnog gvožđa korišćena metoda rentgenska fluorescencije (XRF analizator NITON XL 3t-950), koja je pokazala da je sadržaj gvožđa u sintetičkom uzorku 38 wt %.

Uzimajući u obzir konstatacije naučnika Forester, Doriss, Schmidt i njihovih saradnika (*Forester, 1987; Dorris et al, 1995; Schmidt, 1996*) da su čestice tonera nosioci negativnog naelektrisanja, merenjem zeta potencijala dobiće se podatak o vrsti i količini naelektrisanja na sintetičkom uzorku tonera u zavisnosti od pH vrednosti. Merenja vrednosti zeta potencijala vršena su na Ridikovom zetamtru sa elektroforetskom ćelijom, na sintetičkom uzorku tonera u 1 dm<sup>3</sup> rastvora 0,1 M HCl i 0,1 M NaOH u rasponu pH od 3 do 12. Pri određivanju zeta potencijala izvršene su i korekcije vrednosti zbog temperature koja je varirala u opsegu 20 do 25 °C. Na slici 4.5. dat je uticaj pH vrednosti sredine na zeta potencijal sintetičkog uzorka tonera.



Slika 4.5. Uticaj promene pH vrednosti rastvora na zeta potencijal tonera

Analizom rezultata predstavljenih na slici 4.5. može se uočiti da se čestice tonera u rastvoru nalaze u anjonskom obliku i da su hidrofobne u opsegu pH od 4 do 12. Maksimalna negativna vrednost zeta potencijala -94 mV postignuta je pri pH 12, dok je pri pH 3 došlo do redukovanja naelektrisanja na površini čestica tonera i zabeležena je pozitivna vrednost zeta potencijala +19 mV. Izoelektrična tačka nultog zeta potencijala tonera postignuta je pri pH vrednosti 4. Rezultati dobijeni merenjem zeta potencijala

tonera potvrđuju konstataciju Oliveira i njegovih saradnika (*Oliveira et al, 1996*), da čestice tonera u zavisnosti od pH rastvora se mogu naći i u anjonskom i katjonskom obliku.

#### 4.1.2. Celulozna vlakna

Sirovina za dobijanje celuloznih vlakana je beo neštampan papir čije su karakteristike date u tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Karakterizacija papira

tip papira - MAESTRO standard A4, 80g/m <sup>2</sup>	
pH vrednost	alkalna
sadržaj punioca :	
kalcijim karbonat	18,64 wt %
glina	1,50 wt %
belina, ISO	89,56, %

Spaljivanjem belog neštampanog papira na 525 °C i 900 °C i merenjem razlike dobijenih masa pepela proračunat je sadržaj punioca odnosno sadržaj kalcijum karbonata i gline, jednačinama (55) i (56), koje je Ammala predložio u svojim istraživanjima (*Ammala et al, 2013*).

$$x_{CaCO_3} = (x_{pepeo525} - x_{pepeo900}) \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \quad (55)$$

$$x_{glina} = (x_{pepeo525} - x_{CaCO_3}) \quad (56)$$

gde je  $x_{pepeo525}$  - sadržaj pepela nakon spaljivanja uzorka papira na 525 °C u %,  $x_{pepeo900}$  - sadržaj pepela nakon spaljivanja uzorka papira na 900 °C u %,  $M_{CaCO_3}$  - molarna masa kalcijum karbonata (100 g/mol),  $M_{CO_2}$  - molarna masa ugljen dioksida (44 g/mol).

Optička karakteristika papira, stepen beline, B %, zavisi od sastava papirne mase odnosno od sastava vlakana, punioca i ostalih dodataka. Belina se izražava u %, a definisana je kao stepen remisije difuzione svetlosti od papirnog uzorka u odnosu na remisiju svetlosti standardnog uzorka (MgO), čija vrednost se uzima kao 100 % (*Bristow, 1999; Pala et al., 2007*). Stepen beline je meren pomoću uređaja ELREPHO datacolor SPECTRUM sa plavim filterom R46 na talasnoj dužini 475 nm (u papirnoj industriji merenje je definisano standardom JUS HN8.129 ili ISO 2470).

Celulozna vlakna su pripremljena natapanjem usitnjenog (3x0,5 cm) alkalnog papira na šrederu u destilisanjoj vodi 16 h da bi se odigrala faza bubrenja i sprečilo prekraćivanje vlakana, a zatim je vršena dezintegracija pomoću stubne mehaničke mešalice PW Overhead stirrer 230V/50-60Hz. Operativni uslovi su dati u tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Radni parametri u procesu dezintegracije belog papira

Tečna faza	destilisana voda
Čvrsta faza	beli neštampani papir
pH tečne faze	8
Temperatura tečne faze	45 °C
Sadržaj čvrste faze u suspenziji	5 wt %
Brzina i vreme agitacije	200 obr./min - 40 min 400 obr./min - 20 min 600 obr./min - 15 min 900 obr./min. - 45 min

Nakon procesa dezintegracije papira, toner je dodat suspenziji i usledila je faza razblaživanja na 1 wt% u cilju dobijanja suspenzije celuloznih vlakana i tonera za dalje eksperimente flotacije.

#### 4.2. Tok eksperimenta i analiza proizvoda

Eksperimenti flotiranja vršeni su u laboratorijskoj flotacijskoj mašini tipa Denver DR 12, zapremine ćelije 2,2 dm<sup>3</sup> pri konstantnim operativnim uslovima koji odgovaraju optimalnim vrednostima iz literature (*Liphard et al, 1993; Dorris et al, 1994; Pelach Serra, 1997; Azevedo et al, 1999; Costa et al, 2005; Presta Maso, 2006; Pathak et al, 2011*), tabela 4.5.

Tabela 4.5. Radni parametri u procesu flotiranja

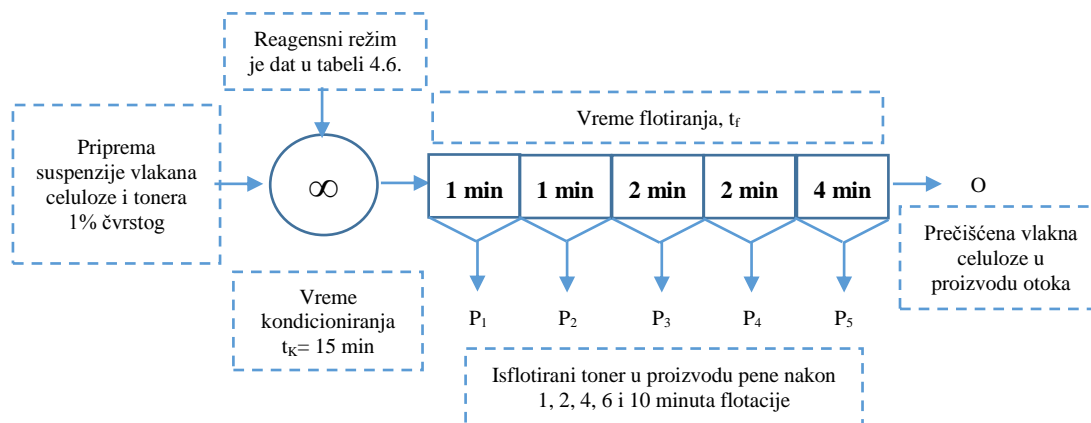
Temperatura suspenzije	20 °C
Sadržaj čvrste faze u suspenziji	1 wt %
Brzina agitacije	1100 o/min
Protok vazduha	260 dm <sup>3</sup> /h
Vreme kondicioniranja	15 min

Svi eksperimenti flotiranja izvođeni su pri promenljivim pH vrednostima suspenzije od jako kisele do jako alkalne sredine (3,5,7,9,12). Za regulaciju pH vrednosti korišćena je 0,1 M NaOH i 0,1 M HCl.

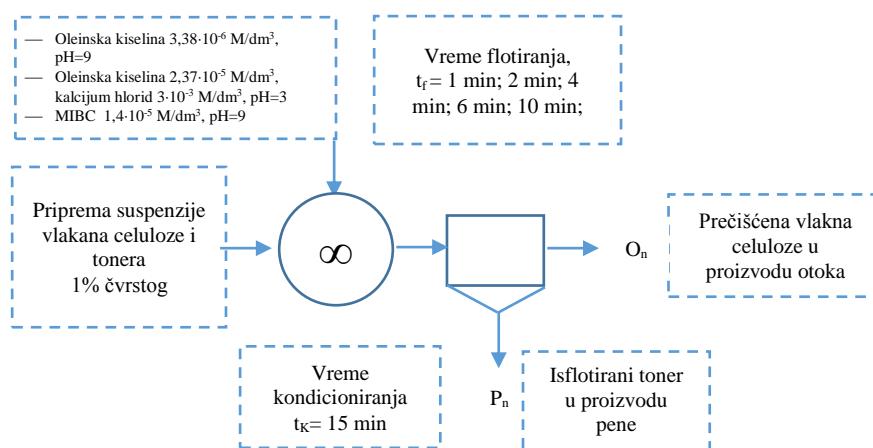
U tabeli 4.5. dat je pregled korišćenih surfakanata a šeme laboratorijskih eksperimenata flotiranja prikazane su na slikama 4.6.a. i 4.6.b

Tabela 4.6. Surfakanti

Vrsta surfakanta	Koncentracija surfakanta,
Oleinska kiselina ( $C_{17}H_{33}-COOH$ )	$3,38 \cdot 10^{-6} M/dm^3$
	$2,37 \cdot 10^{-5} M/dm^3$
	$1,01 \cdot 10^{-4} M/dm^3$
	$2,03 \cdot 10^{-4} M/dm^3$
Oleinska kiselina ( $C_{17}H_{33}-COOH$ ) + kalcijum hlorid ( $CaCl_2$ )	$3,38 \cdot 10^{-6} M/dm^3 + 3 \cdot 10^{-3} M/dm^3$
	$2,37 \cdot 10^{-5} M/dm^3 + 3 \cdot 10^{-3} M/dm^3$
	$1,01 \cdot 10^{-4} M/dm^3 + 3 \cdot 10^{-3} M/dm^3$
	$2,03 \cdot 10^{-4} M/dm^3 + 3 \cdot 10^{-3} M/dm^3$
MIBC (methyl isobutyl carbinol) ( $CH_3CHCH_3CH(OH)CH_3$ )	$4,67 \cdot 10^{-6} M/dm^3$
	$1,40 \cdot 10^{-5} M/dm^3$
	$2,80 \cdot 10^{-5} M/dm^3$
	$5,60 \cdot 10^{-5} M/dm^3$
Oleinska kiselina ( $C_{17}H_{33}-COOH$ ) + MIBC ( $CH_3CHCH_3CH(OH)CH_3$ )	$2,37 \cdot 10^{-5} M/dm^3 + 1,4 \cdot 10^{-5} M/dm^3$



a)



b)

Slika 4.6. Šema eksperimenata kinetike flotiranja tonera iz suspenzije papira: a) dobijanje isflotiranog tonera u proizvodima pene radi određivanja tehnološkog iskorišćenja tonera, b) dobijanje prečišćenih vlakana celuloze u proizvodu otoka radi određivanja stepena beline

U svim eksperimentima kinetike flotiranja tonera, tokom 10 minuta dobijeni su sledeći flotacijski proizvodi: pena (isflotirane čestice tonera) nakon 1, 2, 4, 6, 10 minuta, kao i otok (prečišćena vlakna celuloze koja su ostala unutar ćelije).

Proizvodi otoka su filtrirani na Bihnerovom levku i sušeni na sobnoj temperaturi radi određivanja masenog iskorišćenja po formuli (57), i određivanja stepena beline.

$$Y = \frac{m_o}{m_u} \cdot 100, \% \quad (57)$$

gde je  $Y$  - maseno iskorišćenje vlakana suspenzije u otoku, %;  $m_o$  - masa celuloznih vlakana i tonera u otoku u vremenu  $t$ , g;  $m_u$  - celuloznih vlakana i tonera u ulazu, g;

Proizvodi pene su filtrirani na bezpepelnom filter papiru pomoću Bihnerovog levka, sušeni na sobnoj temperaturi i spaljivani na 525 °C u peći za žarenje radi dobijanja pepela. Koncentracije gvožđa u pepelu određivala se XRF metodom u cilju proračuna tehnološkog iskorišćenja tonera u proizvodu pene po formuli (58).

$$I = \frac{m_{po}c_{po}}{m_{pu}c_{pu}} \cdot 100, \% \quad (58)$$

gde je  $I$  - tehnološko iskorišćenje tonera u peni, %;  $m_{po}$  - masa pepela proizvoda pene u vremenu  $t$ , g;  $m_{pu}$  - masa pepela ulaza u flotaciju, g;  $c_{po}$  - koncentracija Fe u proizvodu pene u vremenu  $t$ , %;  $c_{pu}$  - koncentracija Fe u ulazu, %

Da bi se proračunalo  $Y$  i  $I$  po formulama (57) i (58) ali i odredila  $B$  napravljen je i laboratorijski list papira, filtriranjem na Bihnerovom levku, ulaza u flotaciju.

### **4.3. Rezultati i diskusija**

#### **4.3.1. Određivanje optimalnih parametara procesa flotacije tonera**

Da bi se procesom flotacije efikasno separisala dva proizvoda, toner i prečišćena vlakna celuloze, neophodno je postići veliko iskorišćenje tonera ( $I$ ) u proizvodu pene

ali i veliko iskorišćenje prečišćenih vlakana celuloze ( $Y$ ) u proizvodu otoka (*Huber et al., 2011*). Uzimajući u obzir i ekonomske i ekološke faktore, proces flotacije tonera bi trebao da se optimizuje u cilju dobijanja vrednosti za ( $Y$ ) i za ( $I$ ) oko 90 % (*Suss et al, 1994*), tako da bi analiza dobijenih rezultata mogla da se vrši preko Fuerstevau krive (*Bakalarz et al, 2013*).

Mnogi faktori utiču na vrednosti indikatora efikasnosti, ( $Y$ ) i ( $I$ ). Jedan od važnijih faktora je izbor surfakanata. Optimalna koncentracija surfakanta može obezbediti odigravanje mehanizma adsorpcije surfakanta na površinu čestica boje, vezivanje za vazdušni mehurić i omogućiti odvođenje agregata čestica-mehurić u stabilan sloj pene (*Rutland et al, 1997; Theander et al, 2004; Presta Maso, 2006*). Takođe, na primer, od pH vrednosti sredine zavisiće vrsta i količina naelektrisanja na površini čestica boja a samim tim i mogućnost odigravanja mehanizama formiranja i iznošenja aglomerata u sloj pene (*Oliveira et al, 1996;Theander, 2006; Svensson, 2011*).

#### – Rezultati I serije eksperimenata flotiranja tonera

U okviru I serije eksperimenata flotiranja tonera analiziraće se rezultati tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) u proizvodu pene i masenog iskorišćenja vlakana celuloze ( $Y$ ) u proizvodu otoka u funkciji pH vrednosti sredine i koncentracije oleinske kiseline kao surfakanta.

U tabelama 4.7. – 4.11 dat je prikaz dobijenih rezultata za ( $Y$ ) i ( $I$ ).

Tabela 4.7. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 1 minut

pH	Oleinska kiselina, M/dm <sup>3</sup>							
	3,38 10 <sup>-6</sup>		2,37 10 <sup>-5</sup>		1,01 10 <sup>-4</sup>		2,03 10 <sup>-4</sup>	
	$I, %$	$Y, %$	$I, %$	$Y, %$	$I, %$	$Y, %$	$I, %$	$Y, %$
3	29,91	98,18	60,08	96,27	75,84	95,41	67,81	96,14
5	57,49	96,68	82,68	94,77	82,32	92,23	73,29	94,45
7	48,93	97,14	54,19	96,91	63,82	91,32	73,32	86,32
9	57,95	96,82	74,13	95,86	81,88	92,64	88,88	75,50
12	71,85	95,27	79,12	92,23	82,11	91,68	83,90	87,59

Iz tabele 4.7. se može uočiti da je maseno iskorišćenje vlakana ( $Y$ ) preko 90 % postignuto pri sledećim koncentracijama oleinske kiseline: 3,38 10<sup>-6</sup>, 2,37 10<sup>-5</sup>, 1,01 10<sup>-4</sup> M/dm<sup>3</sup> i u svim pH sredinama. U neutralnoj do jako alkalnoj sredini sa povećanjem koncentracije oleinske kiseline sa 1,01 10<sup>-4</sup> na 2,03 10<sup>-4</sup> M/dm<sup>3</sup>, došlo je do gubitka

vlakana iz proizvoda otoka u sloj pene i to za 5, 17, 4 %, respektivno. Analizom rezultata može se reći da je uticaj pH sredine na vrednost masenog iskorišćenja vlakana zanemarljiv u odnosu vednosti tehnološkog iskorišćenja tonera gde se može uočiti da pri najmanjoj koncentraciji oleinske kiseline,  $3,38 \cdot 10^{-6}$ , sa porastom alkanosti raste i vrednost tehnološkog iskorišćenja tonera u proizvodu pene. Međutim u celom ispitivanom opsegu pH vrednosti i pri svim koncentracijama oleinske kiseline nije postignuto tehnološko iskorišćenje tonera (*I*) preko 90 % nakon 1 minuta flotiranja.

Tabela 4.8. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 2 minuta

pH	Oleinska kiselina, M/dm <sup>3</sup>							
	3,38 10 <sup>-6</sup>		2,37 10 <sup>-5</sup>		1,01 10 <sup>-4</sup>		2,03 10 <sup>-4</sup>	
	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	45,07	97,09	71,25	95,32	82,66	94,50	79,71	95,00
5	74,50	95,68	88,45	93,09	86,56	89,95	84,57	92,18
7	66,80	96,00	77,05	95,55	75,33	84,14	84,80	77,50
9	77,93	95,82	84,21	95,41	85,63	90,45	92,85	67,36
12	81,49	93,59	83,33	88,50	86,30	88,05	88,18	81,50

Analizirajući rezultate iz tabele 4.8. može se videti da je maseno iskorišćenje vlakna (*Y*) preko 90 % postignuto pri nižim koncentracijama oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6}$  i  $2,37 \cdot 10^{-5}$  M/dm<sup>3</sup> ali pri svim pH vrednostima. U intervalu pH 7 do pH 12 sa povećanjem koncentracije oleinske kiseline sa  $2,37 \cdot 10^{-5}$  na  $2,03 \cdot 10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup>, došlo je do gubitka vlakana iz proizvoda otoka u sloj pene i to za 18, 28, 7 %, respektivno. Analizom rezultata može se reći da je uticaj pH sredine na vrednost masenog i tehnološkog iskorišćenja zanemarljiv, izuzev vrednosti za tehnološko iskorišćenje tonera (*I*) pri najmanjoj koncentraciji oleinske kiseline i u jako kiseloj sredini, gde je i zabeležena najmanja vrednost (*I*) od 45,07 %. Najveća vrednost tehnološkog iskorišćenja tonera (*I*) postignuta je pri najvećoj koncentraciji oleinske kiseline za pH 9, i iznosila je 92,85 %. Međutim pri ovim uslovima javlja se i najveći gubitak vlakana u proizvodu otoka od 28%.

Tabela 4.9. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 4 minuta

pH	Oleinska kiselina, M/dm <sup>3</sup>							
	3,38 10 <sup>-6</sup>		2,37 10 <sup>-5</sup>		1,01 10 <sup>-4</sup>		2,03 10 <sup>-4</sup>	
	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	57,94	96,14	75,45	94,50	85,53	93,45	83,95	94,23
5	81,41	94,73	90,75	90,59	87,48	86,73	87,07	89,05
7	78,79	95,09	86,68	94,77	89,50	76,05	91,50	71,27
9	88,40	95,05	88,11	94,73	87,24	87,14	93,55	57,86
12	83,50	87,27	84,11	79,36	87,50	80,36	94,39	70,45

Rezultati predstavljeni u tabeli 4.9. pokazuju da je maseno iskorišćenje vlakana ( $Y$ ) preko 90 % postignuto prinižim koncentracijama oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6}$  i  $2,37 \cdot 10^{-5}$  M/dm<sup>3</sup> u intervalu od pH 3 do pH 9, kao i pri svim ispitivanim koncentracijama oleinske kiseline za pH 3. Međutim tehnološko iskorišćenje tonera ( $I$ ) preko 90 % postignuto je samo za najveću koncentraciju oleinske kiseline u neutralnoj do jako alkalnoj sredini, gde se javlja i veliki gubitak vlakana od oko 5, 30, 10 %, respektivno. Posmatrajući rezultate ( $Y$ ) i ( $I$ ) pri pH 3 za sve koncentracije oleinske kiseline može se reći da je uticaj koncentracije surfakanta na maseno iskorišćenje vlakana ( $Y$ ) zanemarljiv u odnosu na tehnološko iskorišćenje tonera ( $I$ ), gde sa porastom koncentracije od  $3,38 \cdot 10^{-6}$  do  $1,01 \cdot 10^{-5}$  M/dm<sup>3</sup> znatno raste ( $I$ ) od 57,94 % do 85,53 %. Uzimajući u obzir da je vrednost zeta potencijala tonera (slika 4.5.) pri pH 3 pozitivna vrednost (+19 mV), da su čestice tonera hidrofilne u jako kiseloj sredini i da su RCOOH grupe predominantne pri ovoj pH vrednosti (slika 2.46.) pretpostavka je da je neophodna veća koncentracija oleinske kiseline za odigravanje mehanizma adsorpcije RCOOH grupe na površinu čestica tonera što bi omogućilo efikasnije pripajanje hidrofobnih čestica za vazdušne mehuriće i iznošenje u sloj pene (*Oliveira et al., 1996; Theander, 2006; Presta Maso, 2006*).

Tabela 4.10. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 6 minuta

pH	Oleinska kiselina, M/dm <sup>3</sup>							
	$3,38 \cdot 10^{-6}$		$2,37 \cdot 10^{-5}$		$1,01 \cdot 10^{-4}$		$2,03 \cdot 10^{-4}$	
	$I, \%$	$Y, \%$	$I, \%$	$Y, \%$	$I, \%$	$Y, \%$	$I, \%$	$Y, \%$
3	65,04	95,59	76,79	93,73	86,28	92,23	85,19	93,36
5	81,72	94,00	91,53	87,41	87,85	80,23	88,28	82,36
7	81,48	94,59	94,73	91,00	97,22	65,09	94,01	61,09
9	89,27	94,18	88,74	93,45	87,66	76,82	93,89	38,91
12	83,85	82,18	84,37	53,73	87,89	68,64	94,78	60,09

Tabela 4.11. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 10 minuta

pH	Oleinska kiselina, M/dm <sup>3</sup>							
	$3,38 \cdot 10^{-6}$		$2,37 \cdot 10^{-5}$		$1,01 \cdot 10^{-4}$		$2,03 \cdot 10^{-4}$	
	$I, \%$	$Y, \%$	$I, \%$	$Y, \%$	$I, \%$	$Y, \%$	$I, \%$	$Y, \%$
3	70,06	94,59	77,44	92,18	86,60	90,73	86,15	91,82
5	82,57	92,95	91,93	84,50	88,25	70,14	89,16	60,68
7	82,38	93,18	97,03	87,00	98,86	48,27	94,69	41,18
9	90,00	92,82	89,19	87,59	87,95	57,50	94,04	29,95
12	83,97	80,77	84,52	43,14	88,16	44,45	95,06	56,14

Analizirajući rezultate masenog iskorišćenja vlakana ( $Y$ ) u proizvodu otoka i tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) u proizvodu pene nakon 4 minuta flotiranja (tabela



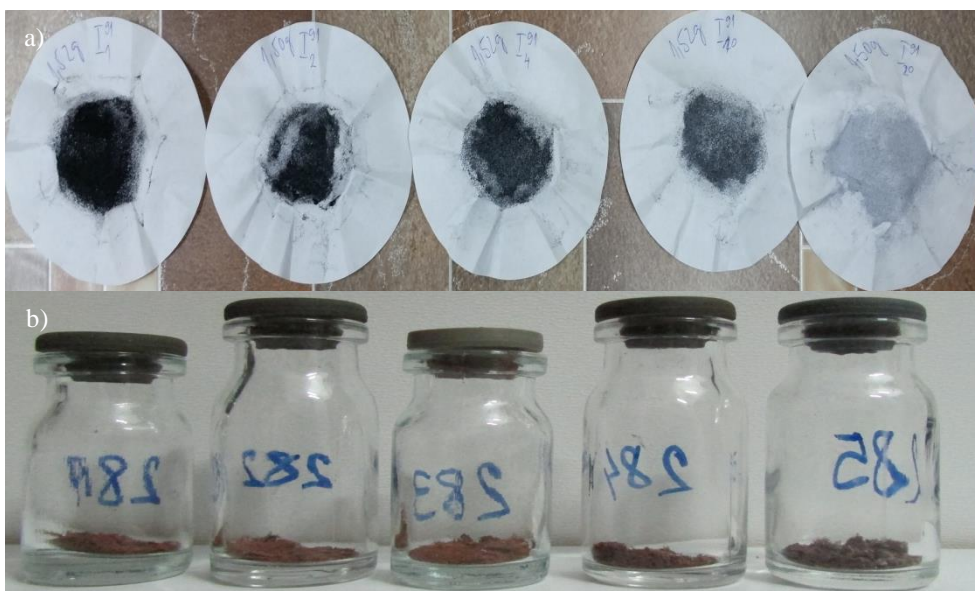
4.9.), nakon 6 minuta flotiranja (tabela 4.10.) i nakon 10 minuta flotiranja (tabela 4.11.). uočena je ista veza između pH vrednosti sredine i koncentracije surfakanta.

Tokom eksperimenta flotiranja pri najvećoj ispitivanoj koncentraciji oleinske kiseline, vizualnom analizom pene uočena su zarobljena vlakna celuloze u mrežu mehurića na površini pene usled formiranja stabilnog visokog sloja pene, što je prouzrokovalo i veliki gubitak vlakana u proizvodu otoka (slika 4.7.), što potvrđuje konstataciju Luo i Zhao i njegovih saradnika (Luo et al., 2003; Zhao et al., 2004) da su gubici vlakana u direknoj vezi sa stabilnošću pene. Takođe na slici 4.7. dati su i proizvodi pene i njihovi pepeli nakon spaljivanja, gde se isto može videti kako sa produženjem vremena flotiranja sve veća količina vlakana iz otoka prelazi u penu.



Slika 4.7. Stabilan sloj pene pri flotiranju tonera pri pH 9 i koncentraciji oleinske kiseline  $2,03 \cdot 10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup>: a) pogled odozgo nakon 1. minuta flotiranja, b) pogled sa strane nakon 6. minuta flotiranja, c) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda pene nakon 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja (sleva na desno), d) pepeo nakon spaljivanja proizvoda pene

Vizuelnim putem se može potvrditi i konstatacija da pri pH 3 sa povećanjem koncentracije oleinske kiseline ne dolazi do gubitka vlakana u proizvodima pene, već samo do povećanja tehnološkog iskorišćenja tonera (slika 4.8. i 4.9.).

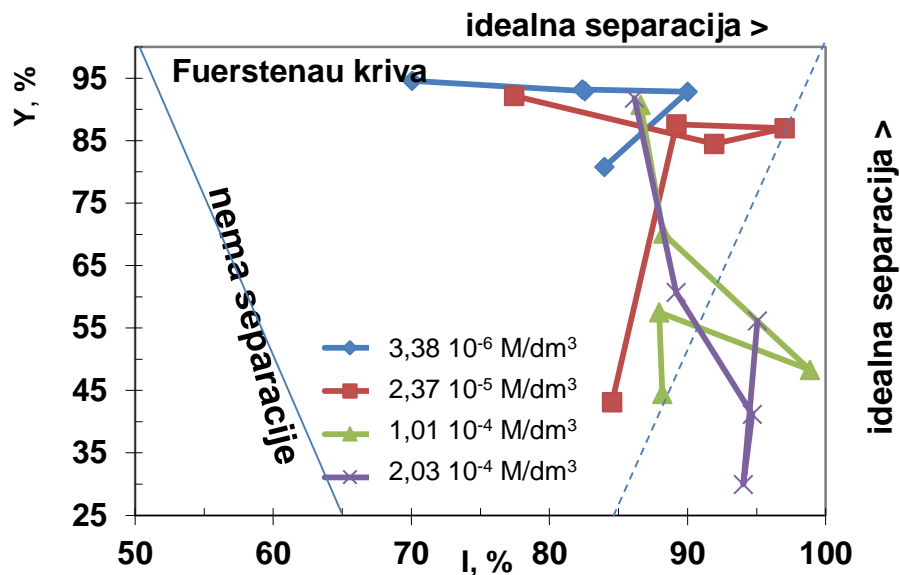


Slika 4.8. Proizvodi pene pri pH 3 i koncentraciji oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$ : a) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda pene nakon 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja (slevo na desno), b) pepeo nakon spaljivanja proizvoda pene



Slika 4.9. Proizvodi pene pri pH 3 i koncentraciji oleinske kiseline  $2,03 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$ : a) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda pene nakon 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja (slevo na desno), b) pepeo nakon spaljivanja proizvoda pene

Na slici 4.10. rezultati masenog ( $Y$ ) i tehnološkog iskorišćenja ( $I$ ) nakon 10 minuta flotiranja predstavljeni su preko Fuerstenau krive u cilju određivanja optimalne koncentracije oleinske kiseline i optimalnog opsega pH vrednosti.



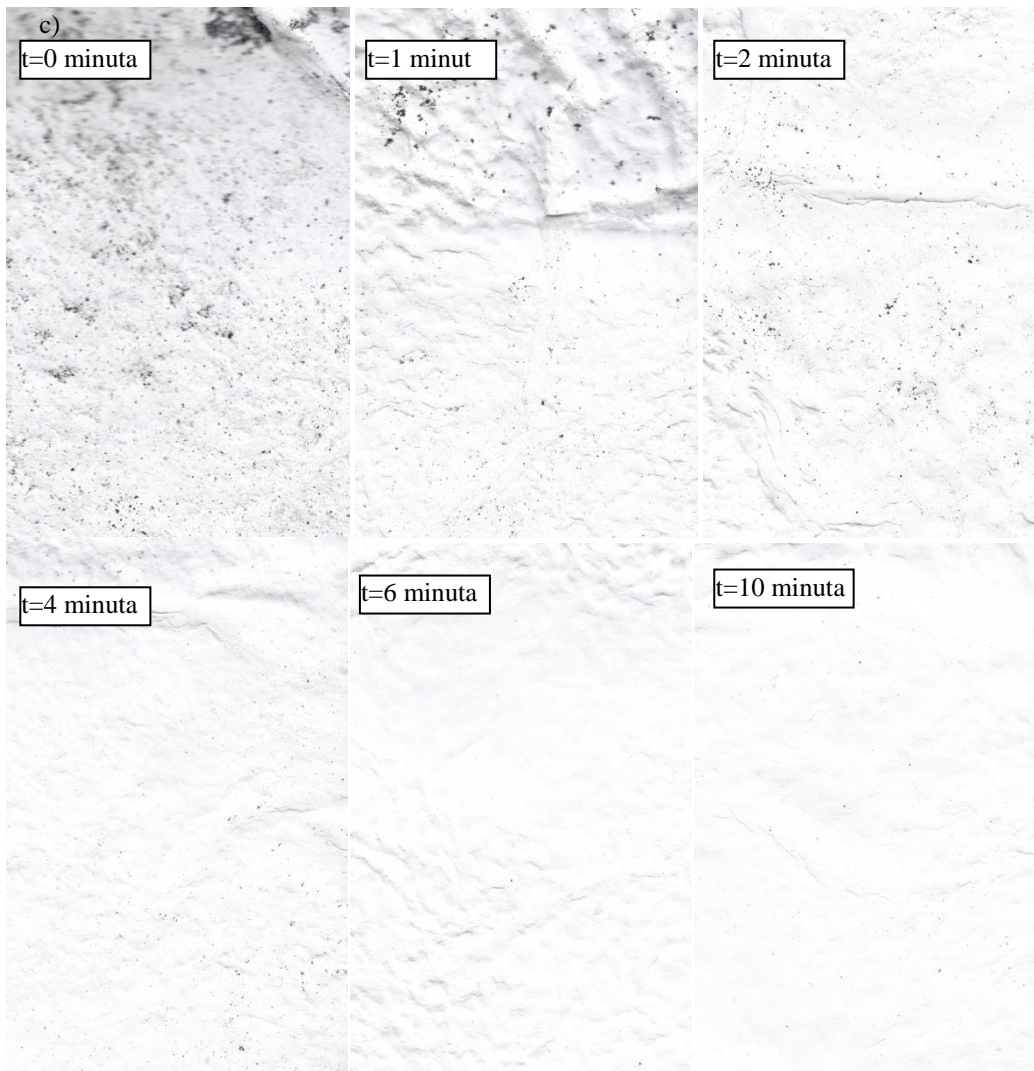
Slika 4.10. Fuerstenau dijagram: veza između tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) u proizvodu pene i masenog iskorišćenja vlakana ( $Y$ ) u proizvodu otoka

Analizom Fuerstenau dijagrama može se zaključiti da za koncentraciju oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6} M/dm^3$  pri pH 9 i maseno iskorišćenje vlakana ( $Y=92,82$  %) i tehnološko iskorišćenje tonera ( $I= 90,00$  %) imaju vrednosti veće od 90 %, i da su to optimalne vrednosti za I seriju eksperimenata.

Na slici 4.11. dati su proizvodi pene i otoka za optimalne uslove.







Slika 4.11. Proizvodi pene i otoka pri pH 9 i koncentraciji oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$ : a) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda pene nakon 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja (sleva na desno), b) pepeo nakon spaljivanja proizvoda pene, c) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda otoka nakon 0, 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja

Na osnovu formiranih laboratorijskih listova nakon filtriranja proizvoda otoka (slika 4.11.c) izmerene su vrednosti za stepen beline B, %. Vrednosti stepena beline za laboratorijske listove ulaza  $B_D$  u proces flotacije ( $t = 0$ ), proizvoda otoka  $B_F$  nakon vremena flotiranja  $t$  i dezintegrisanog belog papira  $B_{BF}$  nakon vremena flotiranja  $t = \infty$ , date su u tabeli 4.12.

Tabela 4.12. Vrednosti stepena beline laboratorijskih listova proizvoda otoka

t=0	t=1	t=2	t=4	t=6	t=10	t= $\infty$
$B_D=87,01\%$	$B_{F1}=91,43\%$	$B_{F2}=91,85\%$	$B_{F4}=92,46\%$	$B_{F6}=93,18\%$	$B_{F10}=93,66\%$	$B_{BF}=94,40\%$

Analizirajući dobijene vrednosti za stepen beline laboratorijskih listova proizvoda otoka u upoređujući ih sa stepena beline neštampnog belog papira od 89,56 % (tabela 4.3.) može se uočiti da se nakon 1. minuta flotiranja postiže zadovoljavajuća vrednost stepena beline.

#### – Rezultati II serije eksperimenata flotiranja tonera

U okviru II serije eksperimenata flotiranja tonera analiziraće se rezultati tehnološkog iskorišćenja tonera (*I*) u proizvodu pene i masenog iskorišćenja vlakana celuloze (*Y*) u proizvodu otoka u funkciji pH vrednosti sredine, koncentracije oleinske kiseline i kalcijum hlorida kao surfakanta.

U tabelama 4.13. – 4.17. dat je prikaz dobijenih rezultata za (*Y*) i (*I*).

Tabela 4.13. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 1 minut

pH	Oleinska kiselina, M/dm <sup>3</sup> + Kalcijum hlorid 3 10 <sup>-3</sup> M/dm <sup>3</sup>							
	3,38 10 <sup>-6</sup>		2,37 10 <sup>-5</sup>		1,01 10 <sup>-4</sup>		2,03 10 <sup>-4</sup>	
	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	53,54	96,91	72,06	95,91	61,71	96,59	80,03	95,23
5	64,26	96,23	81,54	94,36	81,55	93,45	80,79	93,86
7	56,66	96,73	56,95	95,64	67,02	86,45	75,34	80,45
9	70,26	95,86	82,69	93,41	76,06	82,05	81,87	69,41
12	78,58	95,41	84,75	90,36	85,14	87,55	82,91	76,14

Iz tabele 4.13. se može uočiti da je maseno iskorišćenje vlakana (*Y*) preko 90 % postignuto pri koncentracijama oleinske kiseline od 3,38 10<sup>-6</sup> i 2,37 10<sup>-5</sup> M/dm<sup>3</sup> uz dodatak bezvodnog kalcijum hlorida 3 10<sup>-3</sup> M/dm<sup>3</sup> u svim pH sredinama. U neutralnoj do jako alkalnoj sredini sa povećanjem koncentracije oleinske kiseline sa 1,01 10<sup>-4</sup> na 2,03 10<sup>-4</sup> M/dm<sup>3</sup> uz prisustvo kalcijum hlorida, došlo je do gubitka vlakana iz proizvoda otoka u sloj pene i to za 6, 13, 12 %, respektivno. Analizom rezultata može se reći da je uticaj pH sredine na vrednost masenog iskorišćenja vlakana zanemarljiv u odnosu vrednosti tehnološkog iskorišćenja tonera gde se može uočiti da pri najmanjoj koncentraciji oleinske kiseline od 3,38 10<sup>-6</sup> M/dm<sup>3</sup> i kalcijum hlorida 3 10<sup>-3</sup> M/dm<sup>3</sup>, sa porastom alkanosti raste i vrednost tehnološkog iskorišćenja tonera u proizvodu pene. Međutim u celom ispitivanom opsegu pH vrednosti i pri svim koncentracijama oleinske kiseline nije postignuto tehnološko iskorišćenje tonera (*I*) preko 90 % nakon 1. minuta flotiranja.

Tabela 4.14. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 2 minuta

pH	Oleinska kiselina, M/dm <sup>3</sup> + Kalcijum hlorid 3 10 <sup>-3</sup> M/dm <sup>3</sup>							
	3,38 10 <sup>-6</sup>		2,37 10 <sup>-5</sup>		1,01 10 <sup>-4</sup>		2,03 10 <sup>-4</sup>	
	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	70,88	95,68	82,41	94,91	62,98	95,59	85,76	94,27
5	76,83	95,18	84,76	92,50	83,87	91,82	84,66	91,95
7	76,88	95,55	79,40	92,50	75,87	81,50	87,86	66,77
9	80,49	95,09	85,99	91,23	81,96	72,95	83,66	61,36
12	83,33	94,68	86,26	82,36	86,99	78,73	84,43	60,77

Analizirajući rezultate iz tabele 4.14. može se videti da je maseno iskorišćenje vlakana (*Y*) preko 90 % postignuto pri nižim koncentracijama oleinske kiseline 3,38 10<sup>-6</sup> i 2,37 10<sup>-5</sup> M/dm<sup>3</sup> ali pri svim pH vrednostima. U intervalu pH 7 do pH 12 sa povećanjem koncentracije oleinske kiseline sa 2,37 10<sup>-5</sup> na 2,03 10<sup>-4</sup> M/dm<sup>3</sup> uz prisustvo bezvodnog kalcijum hlorida, 3 10<sup>-3</sup> M/dm<sup>3</sup>, došlo je do gubitka vlakana iz proizvoda otoka u sloj pene i to za 26, 30, 22%, respektivno. Međutim u celom ispitivanom opsegu pH vrednosti i pri svim koncentracijama oleinske kiseline uz prisustvo kalcijum hlorida, nije postignuto tehnološko iskorišćenje tonera (*I*) preko 90 % nakon 2 minuta flotiranja.

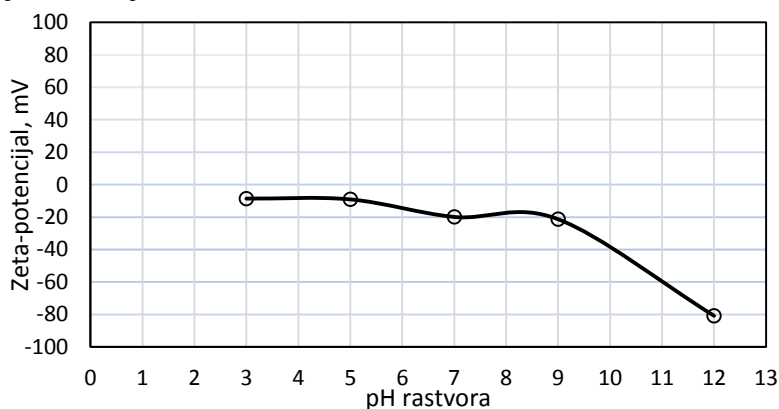
Tabela 4.15. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 4 minuta

pH	Oleinska kiselina, M/dm <sup>3</sup> + Kalcijum hlorid 3 10 <sup>-3</sup> M/dm <sup>3</sup>							
	3,38 10 <sup>-6</sup>		2,37 10 <sup>-5</sup>		1,01 10 <sup>-4</sup>		2,03 10 <sup>-4</sup>	
	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	80,52	94,73	87,62	94,00	68,96	94,91	86,50	93,05
5	80,02	94,41	86,07	88,68	84,48	88,86	85,98	88,41
7	82,70	94,73	88,91	88,86	86,45	75,32	91,64	56,73
9	84,35	94,00	90,52	88,05	83,38	65,18	84,28	52,82
12	84,46	93,09	86,66	66,00	87,38	65,27	84,87	47,41

Rezultati predstavljeni u tabeli 4.15. pokazuju da je maseno iskorišćenje vlakana (*Y*) preko 90 % postignuto pri najnižoj ispitivanoj koncentraciji oleinske kiseline 3,38 10<sup>-6</sup> M/dm<sup>3</sup> uz prisustvo bezvodnog kalcijum hlorida 3 10<sup>-3</sup> M/dm<sup>3</sup> u intervalu od pH 3 do pH 12, kao i pri svim ispitivanim koncentracijama oleinske kiseline uz prisustvo kalcijum hlorida za pH 3. Međutim tehnološko iskorišćenje tonera (*I*) preko 90 % postignuto je samo za najveću koncentraciju oleinske kiseline u neutralnoj sredini, gde se javlja i veliki gubitak vlakana od oko 19 %. Posmatrajući rezultate (*Y*) i (*I*) pri pH 3 za sve koncentracije oleinske kiseline uz prisustvo kalcijum hlorida može se reći da je uticaj koncentracije surfakanta na maseno iskorišćenje vlakana (*Y*) zanemarljiv u odnosu na tehnološko iskorišćenje tonera (*I*), gde sa porastom koncentracije od 3,38 10<sup>-6</sup> do 2,03 10<sup>-4</sup> M/dm<sup>3</sup> raste (*I*) od 80,52 % do 86,50 %. Ove vrednosti su znatno veće

upoređujući sa postignutim ( $I$ ) u prvoj seriji, gde je najmanja vrednost tehnološkog iskorišćenja tonera iznosila 57,94 % (najniža ispitivana koncentracija oleinske kiseline) a najveća 83,95 % (najveća ispitivana koncentracija oleinske kiseline) u jako kiseloj sredini. Ovo znatno povećanje ( $I$ ) za oko 23 % pri najmanjoj koncentraciji oleinske kiseline uz prisustvo kalcijum hlorida u suspenziji, može se povezati sa smanjenjem količine pozitivnog naelektrisanja na površini čestice tonera i redukcijom vrednosti zeta potencijala sa +19 mV na -9 mV, što je uticalo na povećanje hidrofobnosti čestice tonera a samim tim i na povećanje tehnološkog iskorišćenja tonera.

Na slici 4.12. prikazane su vrednosti zeta potencijala tonera u funkciji pH vrednosti uz prisustvo jona kalcijuma.



Slika 4.12. Uticaj promene pH vrednosti rastvora na zeta potencijal tonera uz prisustvo jona kalcijuma

Prisustvo jona kalcijuma indiferentnom rastvoru je modifikovalo krivu zeta potencijala (smanjila se količina negativnog naelektrisanja na površini čestica) ali su čestice tonera ostale negativno naelektrisane u opsegu pH vrednosti veće od pH vrednosti nultog potencijala ( $\text{pH} > 4$ ), što ukazuje da je došlo do adsorpcije jona kalcijuma na površinu čestica tonera, međutim čestice tonera u rastvoru nalaze se i dalje u anjonskom obliku i hidrofobne su u opsegu pH od 3 do 12. Rezultati dobijeni merenjem zeta potencijala tonera potvrđuju konstataciju Oliveira i njegovih saradnika, kao i Schmidt, da se dvovalentni katjon kalcijuma ne adsorbuje na površinu čestica tonera u dovoljnoj količini da bi se čestice u rastvoru našle u katjonskom obliku (Oliveira et al., 1996; Schmidt, 1996).

Mnogi naučnici su istakli da zeta potencijal ne igra glavnu ulogu u procesu flotacije jer ne postoji korelacija između zeta potencijala, ugla kvašljivosti i flotabilnosti kod prirodno hidrofobnih čestica i da treba imati u vidu da se naelektrisanje određuje samo preko vodene faze (Snyder et al., 1993; Dorris et al., 1995; Oliveira et al., 1996;

Schmidt, 1996; Presta Maso, 2006; Bajpai, 2014). Uzimajući u obzir ovu konstataciju na osnovu samo rezultata zeta potencijala ne bi trebalo donositi zaključke o efikasnosti procesa flotacije.

Tabela 4.16. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 6 minuta

pH	Oleinska kiselina, M/dm <sup>3</sup> + Kalcijum hlorid 3 10 <sup>-3</sup> M/dm <sup>3</sup>							
	3,38 10 <sup>-6</sup>		2,37 10 <sup>-5</sup>		1,01 10 <sup>-4</sup>		2,03 10 <sup>-4</sup>	
	I,%	Y,%	I,%	Y,%	I,%	Y,%	I,%	Y,%
3	82,57	94,14	91,24	93,00	70,51	94,09	86,56	92,27
5	81,24	93,55	86,46	84,05	85,12	81,82	86,90	78,68
7	84,45	94,00	89,88	84,95	88,66	69,00	91,64	56,73
9	86,33	93,32	90,79	85,45	83,59	51,55	84,50	35,86
12	84,82	92,23	86,84	49,41	87,56	54,27	85,08	36,36

Tabela 4.17. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 10 minuta

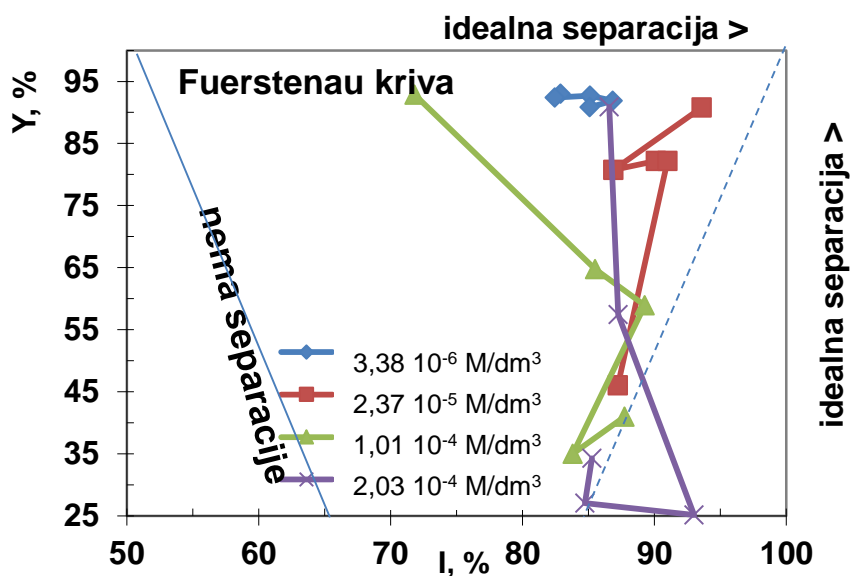
pH	Oleinska kiselina, M/dm <sup>3</sup> + Kalcijum hlorid 3 10 <sup>-3</sup> M/dm <sup>3</sup>							
	3,38 10 <sup>-6</sup>		2,37 10 <sup>-5</sup>		1,01 10 <sup>-4</sup>		2,03 10 <sup>-4</sup>	
	I,%	Y,%	I,%	Y,%	I,%	Y,%	I,%	Y,%
3	82,89	93,00	93,58	90,77	71,83	92,86	86,57	90,91
5	82,45	92,41	86,89	80,73	85,51	64,73	87,26	57,41
7	85,11	92,73	90,12	82,18	89,28	58,91	93,02	25,14
9	86,84	91,86	90,99	82,18	83,80	35,00	84,73	27,05
12	85,10	90,86	87,23	46,05	87,74	40,95	85,27	34,27

Analizirajući rezultate masenog iskorišćenja vlakana (*Y*) u proizvodu otoka i tehnološkog iskorišćenja tonera (*I*) u proizvodu pene nakon 6 minuta flotiranja (tabela 4.16.) i nakon 10 minuta flotiranja (tabela 4.17.), uočena je ista veza između pH vrednosti sredine i koncentracije surfakanata. Vrednosti za maseno iskorišćenje vlakana (*Y*) preko 90 % postignuto je pri najnižoj ispitivanoj koncentraciji oleinske kiseline 3,38 10<sup>-6</sup> M/dm<sup>3</sup> uz prisustvo bezvodnog kalcijum hlorida 3 10<sup>-3</sup> M/dm<sup>3</sup> u intervalu od pH 3 do pH 12, kao i pri svim ispitivanim koncentracijama oleinske kiseline uz prisustvo kalcijum hlorida za pH 3. Najveće vrednosti tehnološkog iskorišćenja tonera (*I*) u proizvodu pene postignute su pri koncentraciji oleinske kiseline 2,03 10<sup>-4</sup> M/dm<sup>3</sup> uz prisustvo kalcijum hlorida 3 10<sup>-3</sup> M/dm<sup>3</sup> za pH 7 i iznose 91,64 % za vreme flotiranja 6 minuta i 93,02 % za vreme flotiranja 10 minuta. Međutim pri ovim uslovima je i gubitak vlakana iz proizvoda otoka najveći i iznosi 13 % za vreme flotiranja 6 minuta odnosno 34 % za vreme flotiranja 10 minuta.

Na slici 4.13. rezultati masenog (*Y*) i tehnološkog iskorišćenja (*I*) nakon 10 minuta flotiranja predstavljeni su preko Fuerstenau krive u cilju određivanja optimalne



koncentracije oleinske kiseline uz prisustvo kalcijum hloriga i optimalnog opsega pH vrednosti.

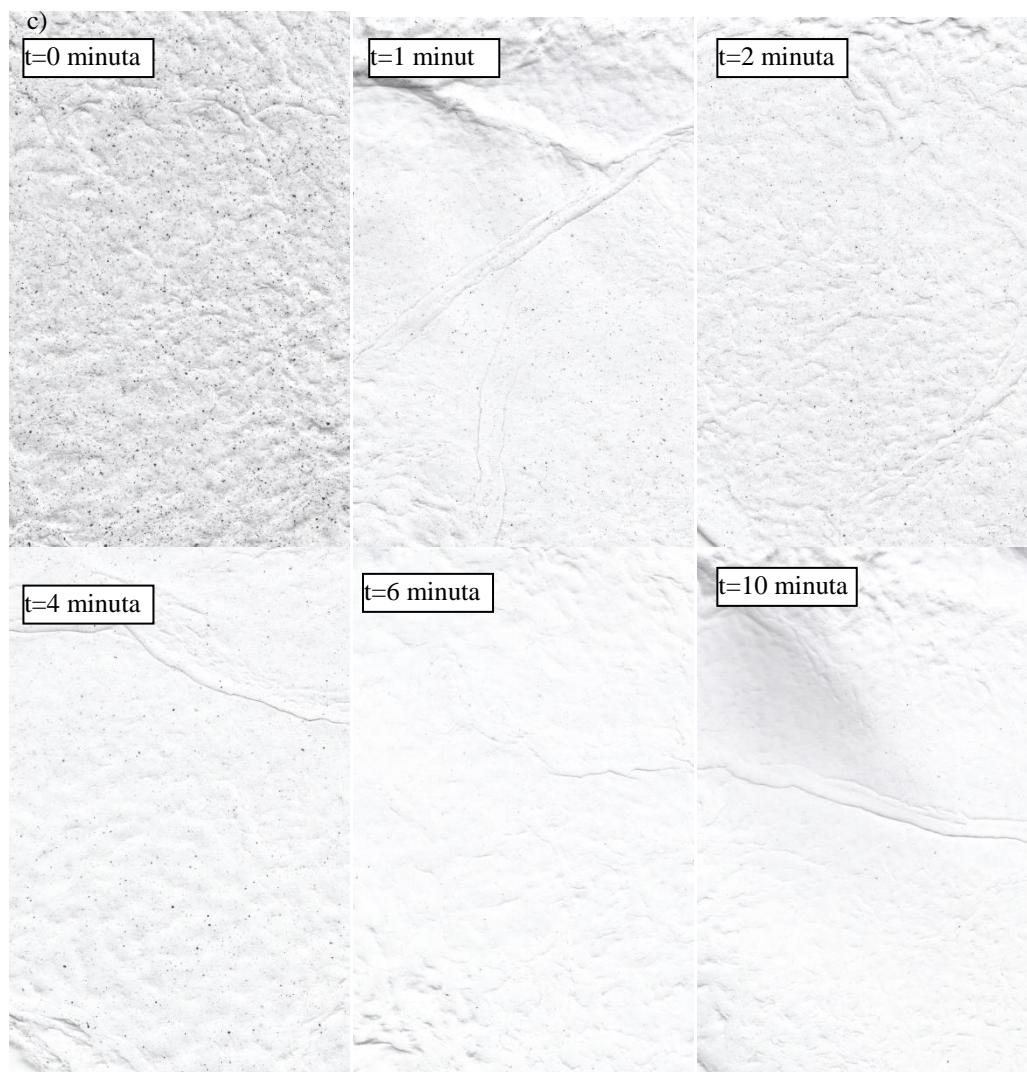


Slika 4.13. Fuerstenau dijagram: veza između tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) u proizvodu pene i masenog iskorišćenja vlakana ( $Y$ ) u proizvodu otoka

Analizom Fuerstenau dijagrama može se zaključiti da za koncentraciju oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hloriga  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$  pri pH 3 i maseno iskorišćenje vlakana ( $Y= 90,77 \%$ ) i tehnološko iskorišćenje tonera ( $I= 93,58 \%$ ) imaju vrednosti veće od 90 %, i da su to optimalne vrednosti za II seriju eksperimenata.

Na slici 4.14. dati su proizvodi pene i otoka za optimalne uslove.





Slika 4.14. Proizvodi pene pri pH 3 i koncentraciji oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ : a) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda pene nakon 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja (sleva na desno), b) pepeo nakon spaljivanja proizvoda pene, c) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda otoka nakon 0, 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja

Na osnovu formiranih laboratorijskih listova nakon filtriranja proizvoda otoka (slika 4.14.c) izmerene su vrednosti za stepen beline  $B$ , %. Vrednosti stepena beline za laboratorijske listove ulaza  $B_D$  u proces flotacije ( $t = 0$ ), proizvoda otoka  $B_F$  nakon vremena flotiranja  $t$  i dezintegriranog belog papira  $B_{BF}$  nakon vremena flotiranja  $t = \infty$ , date su u tabeli 4.18.

Tabela 4.18. Vrednosti stepena beline laboratorijskih listova proizvoda otoka

t=0	t=1	t=2	t=4	t=6	t=10	t= $\infty$
$B_D=75,05\%$	$B_{F1}=86,48\%$	$B_{F2}=87,01\%$	$B_{F4}=88,75\%$	$B_{F6}=91,40\%$	$B_{F10}=91,92\%$	$B_{BF}=92,63\%$

Analizirajući dobijene vrednosti za stepen beline laboratorijskih listova proizvoda otoka u upoređujući ih sa stepena beline neštampnog belog papira od 89,56 % (tabela 4.3.) može se uočiti da se nakon 6. minuta flotiranja postiže zadovoljavajuća vrednost stepena beline.

– **Rezultati III serije eksperimenata flotiranja tonera**

U okviru III serije eksperimenata flotiranja tonera analiziraće se rezultati tehnološkog iskorišćenja tonera (*I*) u proizvodu pene i masenog iskorišćenja vlakana celuloze (*Y*) u proizvodu otoka u funkciji pH vrednosti sredine i koncentracije MIBC kao surfakanta.

U tabelama 4.19. – 4.23. dat je prikaz dobijenih rezultata za (*Y*) i (*I*).

Tabela 4.19. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 1 minut

pH	MIBC, M/dm <sup>3</sup>							
	4,67 10 <sup>-6</sup>		1,40 10 <sup>-5</sup>		2,80 10 <sup>-5</sup>		5,60 10 <sup>-5</sup>	
	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	29,53	98,36	71,35	95,95	66,31	96,18	77,51	94,18
5	37,13	97,73	58,14	96,91	52,74	97,09	69,62	95,68
7	44,80	97,32	61,98	96,64	48,90	97,41	81,27	94,18
9	53,03	97,45	64,16	97,91	72,90	96,32	74,26	95,95
12	61,07	96,50	74,23	95,77	70,27	95,82	87,17	92,82

Iz tabele 4.19. se može uočiti da je maseno iskorišćenje vlakana (*Y*) preko 90 % postignuto pri svim ispitivanim koncentracijama MIBC u svim pH sredinama. Analizom rezultata može se reći da je uticaj pH sredine na vrednost masenog iskorišćenja vlakana zanemarljiv u odnosu na vrednosti tehnološkog iskorišćenja tonera gde se može uočiti da pri najmanjoj koncentraciji MIBC, 4,67 10<sup>-6</sup> M/dm<sup>3</sup>, sa porastom alkanosti raste i vrednost tehnološkog iskorišćenja tonera u proizvodu pene od 29,53 % do 61,07 %. Međutim u celom ispitivanom opsegu pH vrednosti i pri svim koncentracijama MIBC nije postignuto tehnološko iskorišćenje tonera (*I*) preko 90 % nakon 1 minuta flotiranja.

Tabela 4.20. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 2 minuta

pH	MIBC, M/dm <sup>3</sup>							
	4,67 10 <sup>-6</sup>		1,40 10 <sup>-5</sup>		2,80 10 <sup>-5</sup>		5,60 10 <sup>-5</sup>	
	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	39,66	97,68	81,12	94,50	76,65	95,32	82,39	92,82
5	61,02	96,36	69,61	95,95	70,44	96,09	79,68	94,68
7	69,45	95,68	77,86	95,45	72,96	96,18	92,03	90,82
9	72,17	96,18	81,77	96,59	86,54	95,59	87,71	94,23
12	78,96	95,45	87,57	94,82	83,31	95,05	90,72	90,41

Analizirajući rezultate iz tabele 4.20. može se videti da je maseno iskorišćenje vlakana (*Y*) preko 90 % postignuto pri svim ispitivanim koncentracijama MIBC u svim pH sredinama, kao i nakon vremena flotiranja od 1 minuta. Takođe je uočena zavisnost

između pH vrednosti sredine i tehnološkog iskorišćenja tonera pri najmanjoj koncentraciji MIBC,  $4,67 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$ , gde sa porastom alkanosti, raste i vrednost tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) u proizvodu pene od 39,66 % do 78,96 %. Vrednosti tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) preko 90 % postignute su pri najvećoj koncentraciji MIBC za pH 9 i pH 12, i iznosile su 92,03 i 90,72 %, respektivno.

Tabela 4.21. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 4 minuta

pH	MIBC, M/dm <sup>3</sup>							
	4,67 10 <sup>-6</sup>		1,40 10 <sup>-5</sup>		2,80 10 <sup>-5</sup>		5,60 10 <sup>-5</sup>	
	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	49,33	96,86	84,99	93,32	80,59	94,00	84,24	91,05
5	73,88	95,55	80,37	94,64	82,96	95,23	84,31	93,27
7	80,17	94,50	88,82	93,68	87,62	95,27	94,17	85,55
9	83,21	95,36	92,60	95,68	93,30	94,91	91,34	90,45
12	83,39	94,86	92,62	92,77	87,20	94,59	91,82	84,59

Tabela 4.22. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 6 minuta

pH	MIBC, M/dm <sup>3</sup>							
	4,67 10 <sup>-6</sup>		1,40 10 <sup>-5</sup>		2,80 10 <sup>-5</sup>		5,60 10 <sup>-5</sup>	
	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	54,51	96,23	85,31	92,32	81,07	93,32	84,66	89,50
5	75,70	95,09	83,16	93,59	86,02	94,45	84,86	92,23
7	82,09	93,82	90,57	92,91	89,01	94,77	94,70	76,91
9	84,85	94,82	95,56	95,00	94,94	93,82	92,20	82,77
12	84,22	93,91	93,70	90,73	89,73	93,91	92,14	79,41

Rezultati predstavljeni u tabelama 4.21. i 4.22. pokazuju da je maseno iskorišćenje vlakana ( $Y$ ) preko 90 % postignuto pri sledećim koncentracijama MIBC:  $4,67 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,40 \cdot 10^{-5}$  i  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u intervalu od pH 3 do pH 12. U intervalu pH 7 do pH 12 sa povećanjem koncentracije MIBC sa  $2,80 \cdot 10^{-5}$  na  $5,60 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , došlo je do gubitka vlakana iz proizvoda otoka u sloj pene i to za 10, 5, 10 %, respektivno, za vreme flotiranja 4 minuta i 14, 11, 14 %, respektivno, za vreme flotiranja 6 minuta. Vrednosti tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) preko 90 % postignute u neutralnoj do jako alkanoj sredini za ispitivane koncentracije MIBC veće od  $4,67 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$ .

Tabela 4.23. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za vreme flotiranja 10 minuta

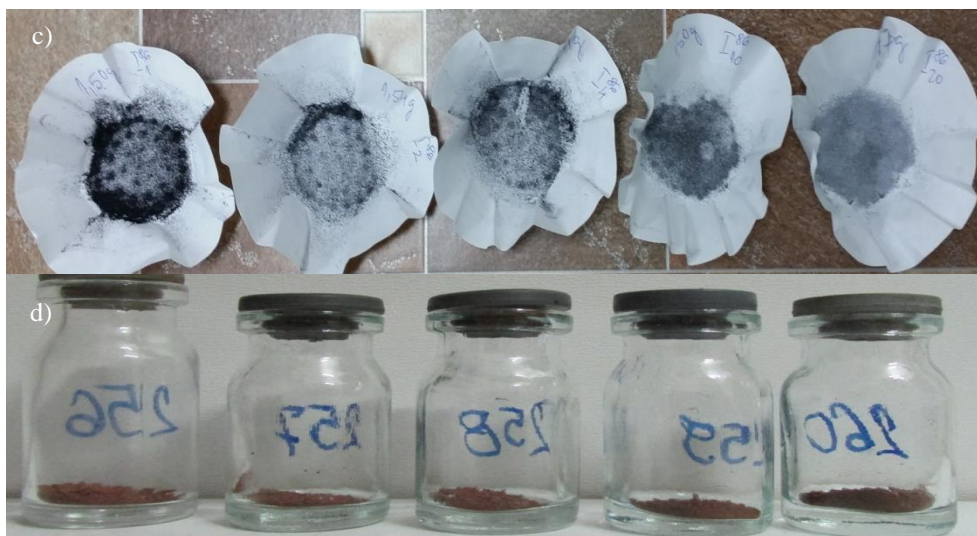
pH	MIBC, M/dm <sup>3</sup>							
	4,67 10 <sup>-6</sup>		1,40 10 <sup>-5</sup>		2,80 10 <sup>-5</sup>		5,60 10 <sup>-5</sup>	
	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	60,10	95,45	79,31	90,64	81,35	92,18	84,80	87,64
5	76,70	93,86	84,51	92,23	87,68	92,73	85,99	90,59
7	82,69	92,36	92,09	91,23	89,91	93,32	95,13	71,23
9	85,38	93,55	96,33	93,77	95,34	92,27	92,93	76,32
12	84,41	92,77	94,27	88,27	90,73	92,18	92,51	72,50

Analizom rezultata flotiranja tonera nakon 10 minuta dolazi se do konstatacije da maseno iskorišćenje vlakana ( $Y$ ) preko 90 % nije postignuto samo pri najvećoj koncentraciji MIBC  $5,60 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u neutralnoj do jako alkalnoj sredini. Pri istom pH intervalu sa povećanjem koncentracije MIBC sa  $2,80 \cdot 10^{-5}$  na  $5,60 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , došlo je do gubitka vlakana iz proizvoda otoka u sloj pene i to za 22, 16, 20 %, respektivno. Vrednosti tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) preko 90 % postignute u neutralnoj do jako alkalnoj sredini za ispitivane koncentracije MIBC veće od  $4,67 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$ , kao i pri flotiranju tonera nakon 4 i 6 minuta.

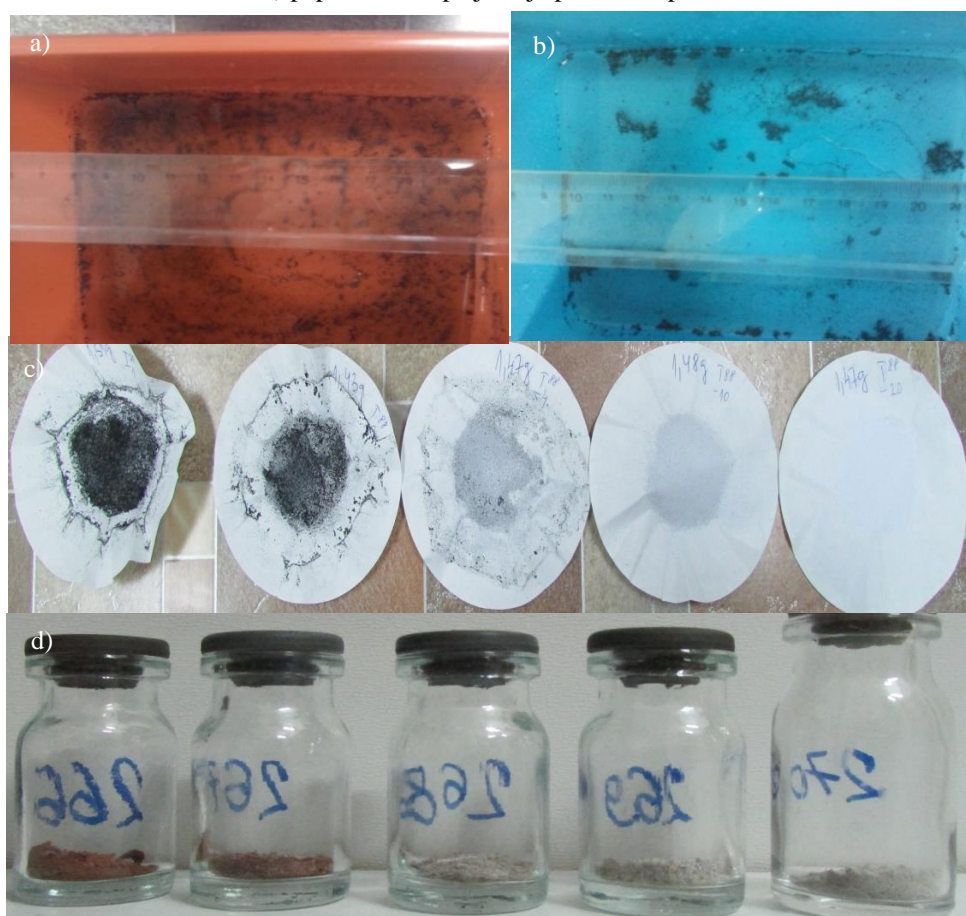
U toku eksperimenata uočeno je vizuelnim putem da pri najmanjoj koncentraciji MIBC u celom ispitivanom opsegu pH vrednosti nije postignut stabilan sloj pene koji predstavlja preduslov za selektivnu separaciju tonera u proizvodu pene i vlakana celuloze u proizvodu otoka (slika 4.15.). Na slici 4.15.b može se videti da su čestice tonera hidrofilne (što potvrđuje i vrednost zeta potencijala) i da se ne nalaze samo na površini već i u samoj suspenziji. Pri ovoj koncentraciji i pri pH od 7 do 12, uočena je aglomeracija čestica u prizvodima pene (slika 4.16.) što navodi na pretpostavku da je to bio uzrok dobijanja većeg tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ). Vrednost ( $I$ ) pri ovim uslovima se kretala od 82,62 % do 85, 38 % što je za oko 10 do 20 % veća vrednost u odnosu na ( $I$ ) u kiseljoj sredini. Ova zapažanja potvrđuju konstataciju mnogih autora (*Dorris et al, 1994; Epple et al., 1994; Schmidt,1996; Presta Maso, 2006*) da aglomeracija čestica tonera je još jedan od faktora koji mogu uticati na selektivnost procesa flotacije.







Slika 4.15. Nestabilan sloj pene pri flotiranju tonera pri pH 3 i koncentraciji MIBC 4,67  $10^{-6}$  M/dm<sup>3</sup>: a) pogled odozgo nakon 1. minuta flotiranja, b) pogled sa strane nakon 1. minuta flotiranja, c) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda pene nakon 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja (slevo na desno), d) pepeo nakon spaljivanja proizvoda pene



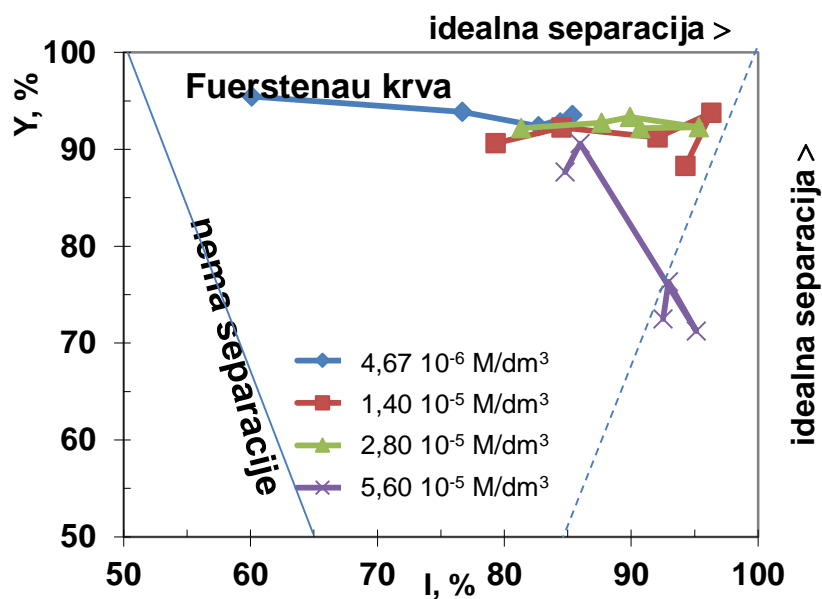
Slika 4.16. Aglomeracija čestica tonera u proizvodu pene pri flotiranju na pH 7 i koncentraciji MIBC 4,67  $10^{-6}$  M/dm<sup>3</sup>: a) nakon 1. minuta flotiranja, b) nakon 2. minuta flotiranja, c) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda pene nakon 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja (slevo na desno), d) pepeo nakon spaljivanja proizvoda pene

Stabilnost i struktura pene kao i geometrija vlakana celuloze su takođe veoma važni faktori koji utiču na tehnološko iskorišćenje tonera ( $I$ ) i maseno iskorišćenje vlakana ( $Y$ ). Veća vrednost koncentracije surfakanta u odnosu na optimalnu vrednost, obezbediće efikasno flotiranje hidrofobnih čestica tonera ali prouzrokuje i veliki gubitak vlakana celuloze iz proizvoda otoka u proizvod pene usled fizičkog zarobljivanja vlakana u mrežu mehurića (Ajersch, 1996; Deng et al., 1998; Luo et al., 2003; Theander, 2006; Huber et al., 2011). Na slici 4.17. prikazan je ekperiment flotiranja tonera pri koncentraciji MIBC  $5,60 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  gde se i vizuelnim putem potvrdila konstatacija predhodno navedenih autora.



Slika 4.17. Flotacija tonera na pH 7 i koncentraciji MIBC  $5,60 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ : a) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda pene nakon 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja (slevo na desno), b) pepeo nakon spaljivanja proizvoda pene

Na slici 4.18. rezultati masenog ( $Y$ ) i tehnološkog iskorišćenja ( $I$ ) nakon 10 minuta flotiranja predstavljeni su preko Fuerstenau krive u cilju određivanja optimalne koncentracije oleinske kiseline uz prisustvo kalcijum hlorida i optimalnog opsega pH vrednosti.



Slika 4.18. Fuerstenau dijagram: veza između tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) u proizvodu pene i masenog iskorišćenja vlakana ( $Y$ ) u proizvodu otoka

Analizom Fuerstenau dijagrama može se zaključiti da za koncentraciju  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  MIBC pri pH 7 i 9, kao i za koncentraciju  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  MIBC pri pH 9 i 12 i maseno iskorišćenje vlakana ( $Y$ ) i tehnološko iskorišćenje tonera ( $I$ ) imaju vrednosti veće od 90 %. Na osnovu rezultata može se reći da je optimalan opseg vrednosti koncentracije MIBC između  $1,40 \cdot 10^{-5}$  i  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u intervalu pH vrednosti od 7 do 9. Međutim najbolja selektivnost separacije ( $I = 96,33 \%$ ;  $Y = 93,77 \%$ ) postignuta je za koncentraciju MIBC  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  i pH 9.

Na slici 4.19. dati su proizvodi pene i otoka za optimalne uslove.







Slika 4.19. Proizvodi pene pri pH 9 i koncentraciji MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  a) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda pene nakon 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja (slevo na desno), b) pepeo nakon spaljivanja proizvoda pene, c) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda otoka nakon 0, 1, 2, 4, 6, 10 minuta flotiranja

Na osnovu formiranih laboratorijskih listova nakon filtriranja proizvoda otoka (slika 4.19.c) izmerene su vrednosti za stepen beline  $B$ , %. Vrednosti stepena beline za laboratorijske listove ulaza  $B_D$  u proces flotacije ( $t = 0$ ), proizvoda otoka  $B_F$  nakon

vremena flotiranja  $t$  i dezintegriranog belog papira  $B_{BF}$  nakon vremena flotiranja  $t=\infty$ , date su u tabeli 4.24.

Tabela 4.24. Vrednosti stepena beline laboratorijskih listova proizvoda otoka

$t=0$	$t=1$	$t=2$	$t=4$	$t=6$	$t=10$	$t=\infty$
$B_D=87,01\%$	$B_{F1}=90,87\%$	$B_{F2}=92,83\%$	$B_{F4}=93,64\%$	$B_{F6}=91,40\%$	$B_{F10}=94,00\%$	$B_{BF}=95,10\%$

Analizirajući dobijene vrednosti za stepen beline laboratorijskih listova proizvoda otoka u upoređujući ih sa stepena beline neštampnog belog papira od 89,56 % (tabela 4.3.) može se uočiti da se nakon 1. minuta flotiranja postiže zadovoljavajuća vrednost stepena beline.

#### – Rezultati IV serije eksperimenata flotiranja tonera

Da bi se postigla dobra selektivnost u procesu flotacije tonera neophodno je izabrati surfaktant koji će kontrolisati stabilnost i visinu sloja pene u cilju obezbeđivanja efekasnog uklanjanja tonera kroz sloj pene ali i minimalnog gubitka vlakana usled mehanizma zarobljivanja vlakana u mrežu mehurića u sloju pene (*Dorris et al., 1994; Ajersch, 1997; Bajpai, 2014*). Da bi se generisao stabilan sloj pene, najčešće se dodaju surfaktanti – nejonski penušači. Međutim Deng i njegovi saradnici (*Deng et al., 1998*), ističu da nejonski penušači prouzrokuju smanjenje hidrofobnosti na površini čestica tonera i da je neophodno dodati surfaktant – kolektor, za povećanje hidrofobnosti i efikasno flotiranje čestica tonera. Najčešće se u ulozi kolektora koristi masna kiselina sa ili bez dodatka jona kalcijuma kao aktivatora (*Oliveira et al., 1996; Rutland et al., 1997; Patrick, 2001; Theander et al., 2004; Behin et al., 2007; Allix et al., 2010; Bajpai, 2014*).

Na osnovu predhodno navedenih konstatacija u okviru IV serije eksperimenata flotiranja tonera analiziraće se rezultati tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) u proizvodu pene i masenog iskorišćenja vlakana celuloze ( $Y$ ) u proizvodu otoka u funkciji pH vrednosti sredine i surfakanata oleinske kiseline sa i bez dodatka kalcijum hlorida i MIBC.

U tabeli 4.25. dat je prikaz dobijenih rezultata za ( $Y$ ) i ( $I$ ).

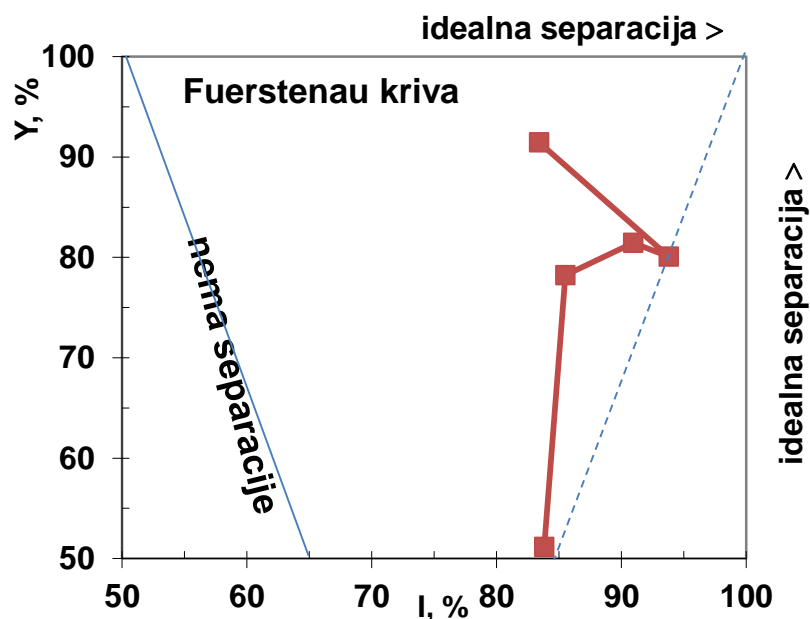
Tabela 4.25. Rezultati masenog i tehnološkog iskorišćenja za kinetiku flotacije tonera

Oleinska kiselina, $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ + MIBC, $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$										
	1min		2min		4min		6min		10min	
pH	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	59,43	96,68	74,14	95,50	80,86	94,32	81,26	93,09	83,41	91,45
5	82,16	93,68	90,72	91,05	92,57	87,73	93,30	82,82	93,81	80,09
7	75,45	93,64	89,13	90,64	90,58	87,50	90,80	84,36	90,96	81,45
9	68,77	95,86	81,36	94,77	84,06	94,18	85,03	93,09	85,52	78,23
12	71,25	95,23	77,60	94,05	82,71	90,14	83,55	70,23	83,83	51,14
Oleinska kiselina, $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ + Kalcijum hlorid $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ + MIBC $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$										
	1min		2min		4min		6min		10min	
pH	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%	<i>I</i> ,%	<i>Y</i> ,%
3	57,17	96,82	71,23	95,91	79,69	94,73	80,66	94,23	82,81	93,09

Analizirajući rezultate kinetike flotiranja tonera predstavljene u tabeli 4.25. može se uočiti da pri pH 3 maseno iskorišćenje vlakana (*Y*) u proizvodu otoka ima vrednost veću od 90 % i nakon 10. minuta flotiranja odnosno nije došlo do velikog gubitka mase vlakana u proizvod pene. Međutim maksimalna vrednost tehnološkog iskorišćenja tonera (*I*) u proizvodu pene postignuta je nakon vremena flotiranja od 10 minuta i znosila je 83,41%. U slabo kiseljoj sredini, pH 5, vrednosti (*Y*) i (*I*) preko 90 % postignute su nakon 2. minuta flotiranja ( $Y = 91,05\%$ ,  $I = 90,72\%$ ), ali je vrednost stepena beline bila manja (88,04%) u odnosu na vrednost stepena beline belog neštampnog papira (89,56 %, tabela 4.3.) Sa porastom vremena flotiranja sa 2 na 10 minuta, pri ovim uslovima flotiranja došlo je do gubitka vlakana u proizvod pene od 11 % i povećanja (*I*) za 3 %. U neutralnoj do jako alkalnoj sredini nisu postignute vrednosti za (*Y*) i (*I*) preko 90 %.

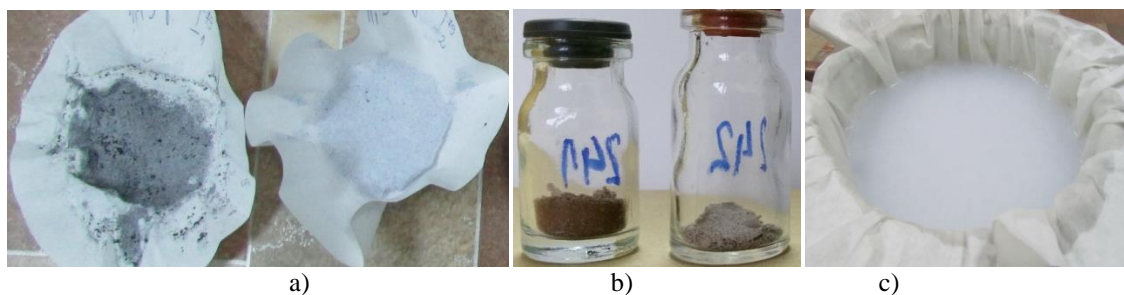
S obzirom da su predhodna istraživanja (tabela 4.17., slika 4.13.) pokazala da je selektivnost flotacije bila najbolja pri dodavanju kalcijum hlorida oleinskoj kiselini u jako kiseljoj sredini, u tabeli 4.25. predstavljeni su i rezultati kinetike flotiranja pri ovim uslovima uz dodatak MIBC. Prikazani rezultati pokazuju da je minimalna vrednost masenog iskorišćenje vlakana (*Y*) nakon 10 minuta flotiranja 93,03 % ali je maksimalna vrednost iskorišćenja tonera (*I*) manja od 90 % i iznosi 82,81%.

Analizom Fuerstenau dijagrama može se zaključiti da u okviru ispitivanih koncentracija surfakanata i u opsegu pH od 3 do 12 nisu postignuti optimalne vrednosti za (*I*) i (*Y*).



Slika 4.20. Fuerstenau dijagram: veza između tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) u proizvodu pene i masenog iskorišćenja vlakana ( $Y$ ) u proizvodu otoka

Na slici 4.21. dati su proizvodi pene i otoka nakon 2. minuta flotiranja pri pH 5 i koncentraciji  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  oleinska kiseline i  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  MIBC.



Slika 4.21. Proizvodi pene pri pH 5, koncentraciji  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  oleinska kiseline i MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ : a) formirani laboratorijski list nakon filtriranja proizvoda pene nakon 1. i 2. minuta flotiranja (sleva na desno), b) pepeo nakon spaljivanja proizvoda pene, c) formiranje laboratorijskog listafiltriranjem proizvoda otoka nakon 2 minuta flotiranja

Rezultati u okviru IV serije istraživanja pokazuju da u okviru ispitivanih koncentracija surfakanata i u opsegu pH od 3 do 12 nisu postignuti optimalne vrednosti za ( $I$ ) i ( $Y$ ) što je u koliziji sa konstatacijom Deng i njegovih saradnika (*Deng et al., 1998*), da kombinacija nejonskog penušača i kolektora je neophodna za postizanje dobre selektivnosti proizvoda tonera i vlakana u procesu flotacije.

– **Diskusija rezultata I, II, III i IV serije eksperimenata flotiranja tonera**

Analizom dobijenih rezultata u okviru I, II, III i IV serije eksperimenata flotiranja tonera, vrednosti za maseno iskorišćenje vlakana ( $Y$ ) u proizvodu otoka i tehnološko iskorišćenja tonera ( $I$ ) u proizvodu pene preko 90 % postignute su pri sledećim pH vrednostima i koncentracijama surfakanata:

- koncentracija **oleinske kiseline**  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  pri **pH 9**, maseno iskorišćenje vlakana  $Y = 92,82 \%$  i tehnološko iskorišćenje tonera  $I = 90,00 \%$  (tabela 4.11., slika 4.10.)
- koncentracija **oleinske kiseline**  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu **kalcijum hlorida**  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$  pri **pH 3**, maseno iskorišćenje vlakana  $Y = 90,77 \%$  i tehnološko iskorišćenje tonera  $I = 93,58 \%$  (tabela 4.17., slika 4.13.)
- koncentracija **MIBC**  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri **pH 7**, maseno iskorišćenje vlakana  $Y = 91,23 \%$  i tehnološko iskorišćenje tonera  $I = 92,09 \%$  (tabela 4.19., slika 4.22.)
- koncentracija **MIBC**  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri **pH 9**, maseno iskorišćenje vlakana  $Y = 93,77 \%$  i tehnološko iskorišćenje tonera  $I = 96,33 \%$  (tabela 4.19., slika 4.22.)
- koncentracija **MIBC**  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri **pH 9**, maseno iskorišćenje vlakana  $Y = 92,27 \%$  i tehnološko iskorišćenje tonera  $I = 95,34 \%$  (tabela 4.19., slika 4.22.)
- koncentracija **MIBC**  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri **pH 12**, maseno iskorišćenje vlakana  $Y = 92,18 \%$  i tehnološko iskorišćenje tonera  $I = 90,73 \%$  (tabela 4.19., slika 4.22.)

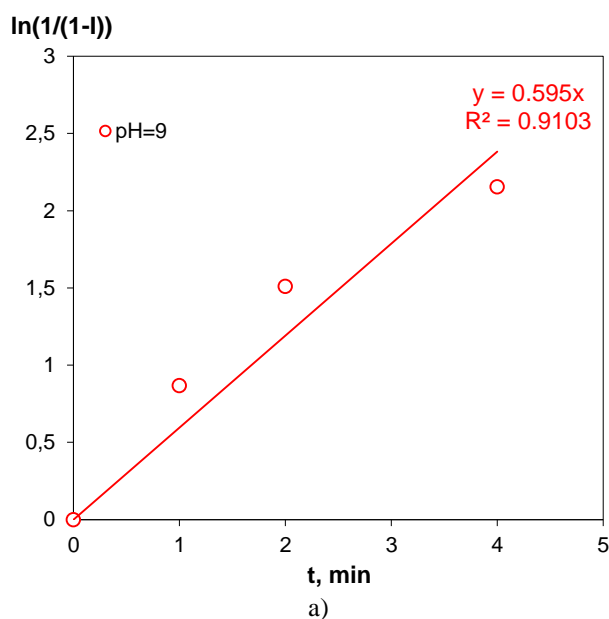
Pri ovim uslovima postignuta je dobra selektivnost tonera u proizvodu pene i vlakana u proizvodu otoka u procesu flotacije, tako da će se kinetički modeli testirati samo za prikazane optimalne parametre. Svi ostali rezultati testiranja kinetičkih modela biće dati u prilogu.

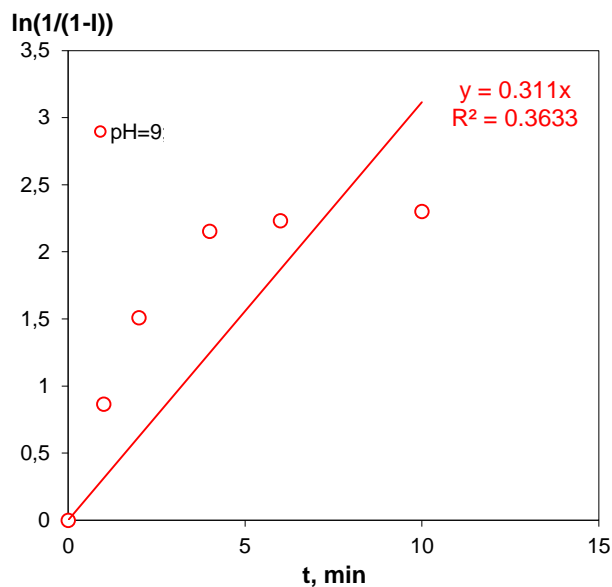
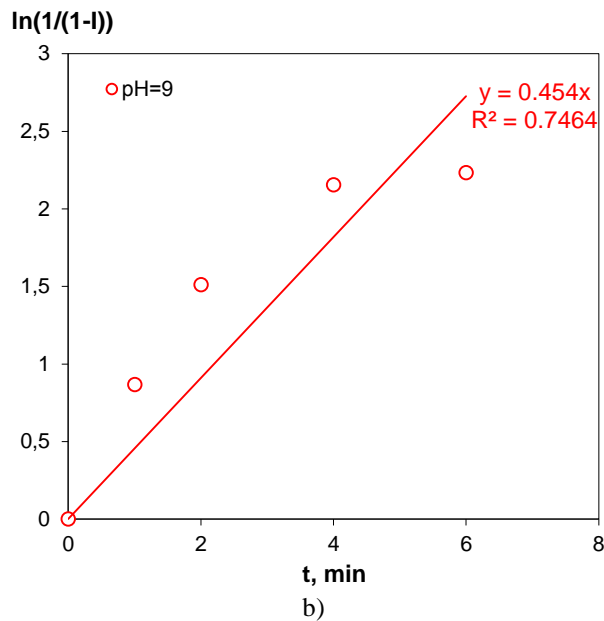
#### 4.3.2. Testiranje kinetičkih modela

Za predhodno određene optimalne parametre za proces flotacije tonera, analiziraće se tri kinetička modela i to: model kinetike prvog reda (jednačina (27)), modifikovani model prvog reda Magdalinović-Trumić (jednačina (54)) i modifikovani model prvog reda Arbiter (jednačina (44)). U cilju određivanja optimalnog kinetičkog modela, upoređivaće se dobijeni rezultati korelacionih koeficijenata  $R^2$ , za sva tri modela međusobno i u odnosu na minimalnu vrednost korelacionog koeficijenata  $R^2_{min}$ . Minimalna vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2_{min}$  za vreme flotiranja 4 minuta iznosi  $R^2_{min}=0,994$ , za 6 minuta  $R^2_{min}=0,903$  i za 10 minuta  $R^2_{min}=0,771$ , tabela 2.9.(Volk, 1965).

-koncentracija **oleinske kiseline**  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  pri **pH 9** (tabela 4.11., slika 4.10.)

#### Model po jednačini (27)



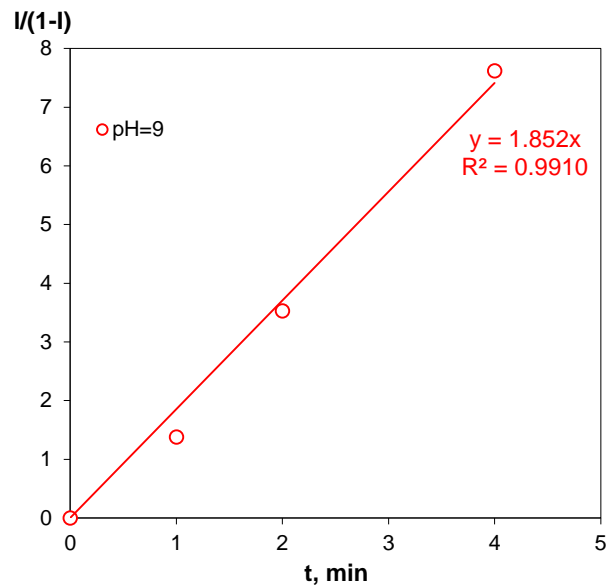


Slika 4.22. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$ , pH 9, za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta, c) 10 minuta

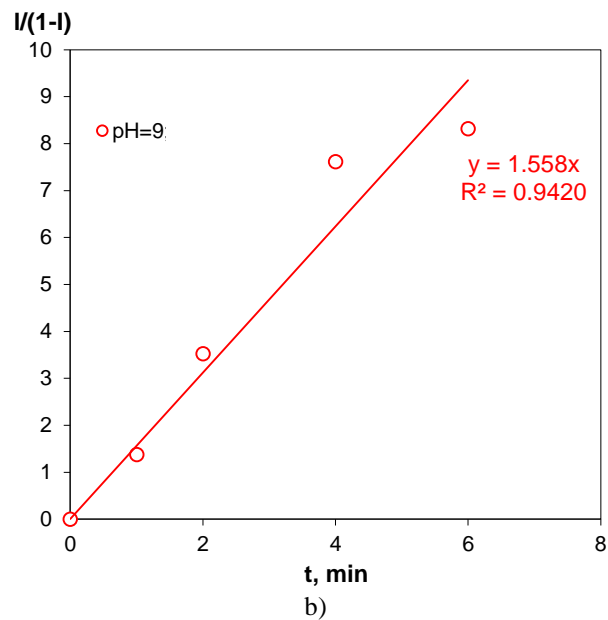
Upoređujući korelacione koeficijente  $R^2$  za kraće vreme flotiranja (4 minuta),  $R^2 = 0,910$  i produženo vreme flotiranja (10 minuta),  $R^2 = 0,363$ , može se uočiti smanjenje korelacionog koeficijenta  $R^2$  za oko 0,5. Uzimajući u obzir vrednosti za minimalne korelacione koeficijente  $R^2_{min}$  i upoređujući ih sa dobijenim vrednostima  $R^2$ , za vreme flotiranja 4, 6 i 10 minuta, može se reći da se ovim modelom ne može opisati kinetika flotiranja tonera za date uslove istraživanja, jer nije ispunjen uslov  $R^2 > R^2_{min}$ . Ovi

rezultati su u koliziji sa konstatacijom Pan i njegovih saradnika (*Pan et al, 1996*), da za kratko vreme flotiranja, model po jednačini (27) opisuje kinetiku flotiranja tonera sa veoma dobim korelacionim koeficijentom.

### Model po jednačini (54)

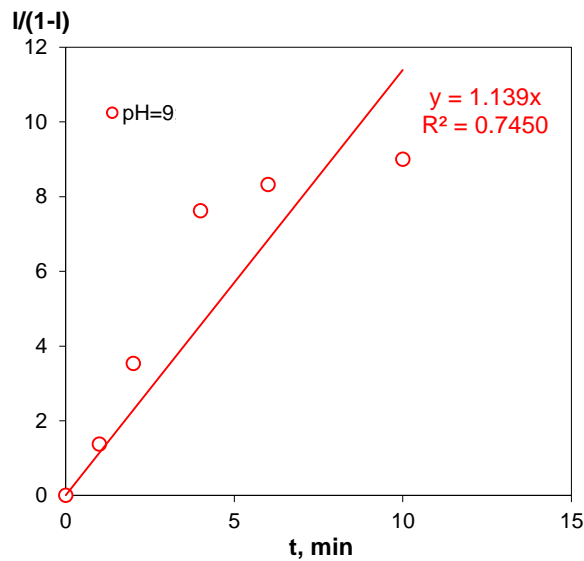


a)



b)



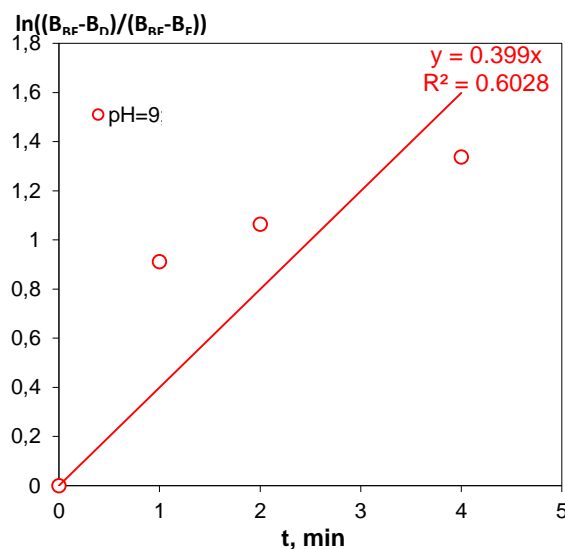


c)

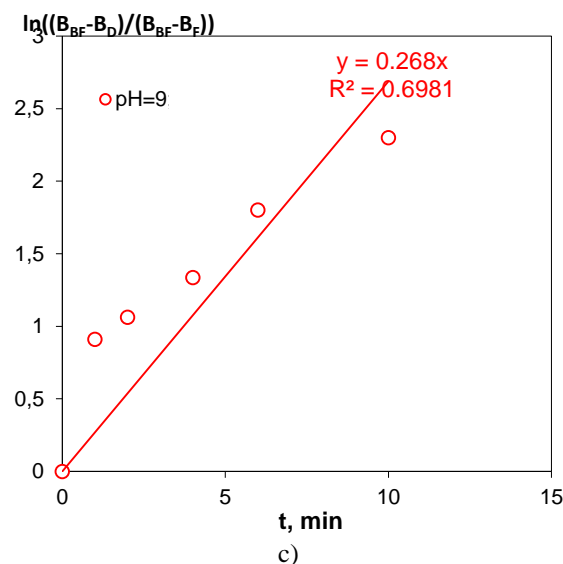
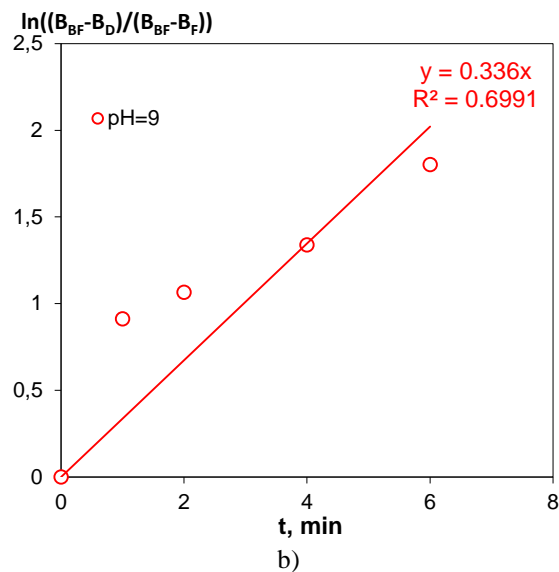
Slika 4.23. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$ , pH 9, za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta, c) 10 minuta

Upoređujući korelacione koeficijente  $R^2$  za kraće vreme flotiranja (4 minuta),  $R^2 = 0,991$  i produženo vreme flotiranja (10 minuta),  $R^2 = 0,745$ , može se uočiti smanjenje korelacionog koeficijenta  $R^2$  za oko 0,3. Međutim, uzimajući u obzir vrednosti za minimalni korelacioni koeficijent  $R^2_{min}$  i upoređujući ih sa dobijenim vrednostima  $R^2$ , za vreme flotiranja 4 minuta ( $R^2 = 0,991 \sim R^2_{min} = 0,994$ ) i 6 minuta ( $R^2 = 0,942 > R^2_{min} = 0,903$ ) može se reći da se ovim modelom može opisati kinetika flotiranja tonera za date uslove istraživanja. Za produženo vreme flotiranja (10 minuta) nije postignuta vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2 > R^2_{min}$ .

#### Model po jednačini (44)



a)



Slika 4.24. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (44) pri koncentraciji oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$ , pH 9, za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta, c) 10 minuta

Upoređujući korelacione koeficijente  $R^2$  za kraće vreme flotiranja (4 minuta),  $R^2 = 0,602$  i produženo vreme flotiranja (10 minuta),  $R^2 = 0,698$  može se uočiti povećanje korelacionog koeficijenta  $R^2$  za oko 0,1. Međutim, uzimajući u obzir vrednosti za minimalne korelacione koeficijente  $R^2_{min}$  i upoređujući ih sa dobijenim vrednostima  $R^2$ , za vreme flotiranja 4, 6 i 10 minuta, može se reći da se ovim modelom, ne može opisati kinetika flotiranja tonera za date uslove istraživanja, jer nije ispunjen uslov  $R^2 > R^2_{min}$ . Dobijeni rezultati ne podržavaju konstataciju Pelach Serra, Labidi i njihovih saradnika (Pelach Serra, 1997; Labidi et al, 2007) da modelom po jednačini (44) se može opisati

kinetika flotiranja tonera pri dužem vremenu flotiranja sa veoma dobrim koeficijentom korelacije.

U tabeli 4.26. date su vrednosti korelacionih koeficijenata  $R^2$  i konstante brzine flotiranja  $k$  za sva tri modela kinetike.

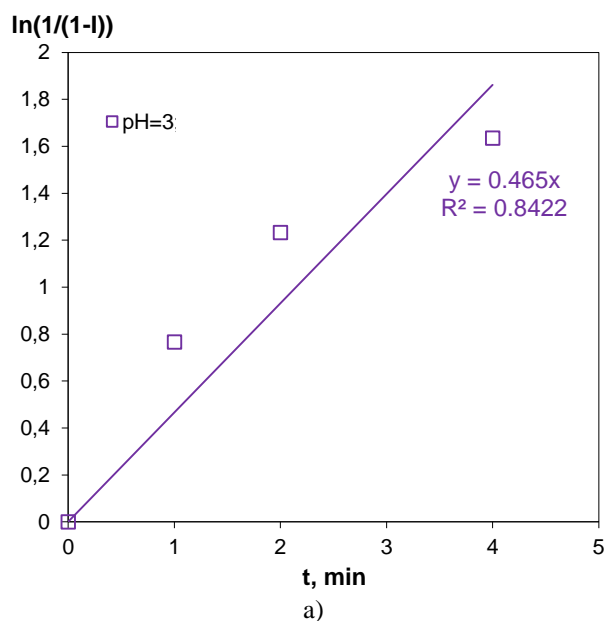
Tabela 4.26. Rezultati  $R^2$  i  $k$  za vreme flotiranja 4, 6 i 10 minuta  
oleinska kiselina  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$   
pH=9

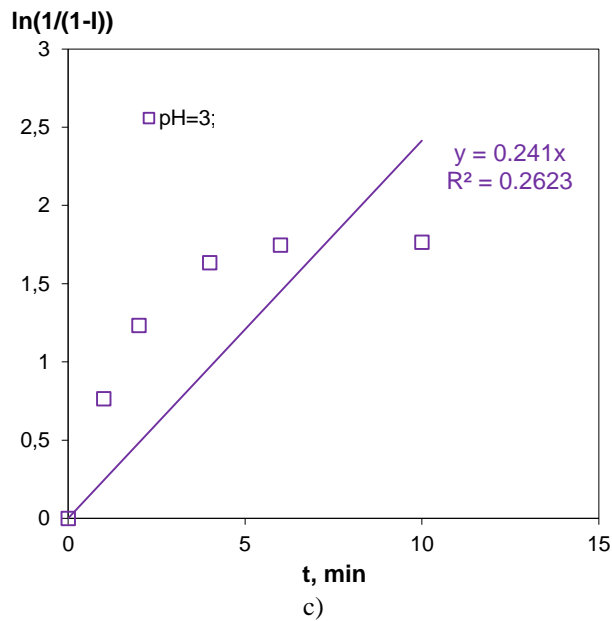
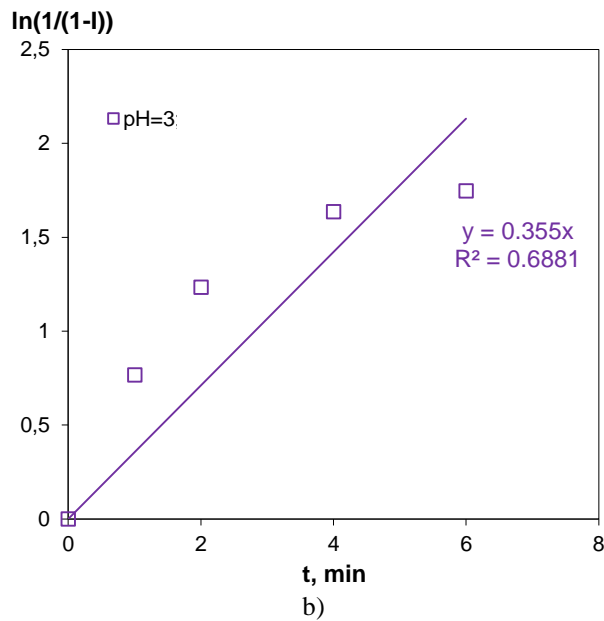
		4 min	6 min	10 min
Model po jednačini (27)	$k$	0,5954	0,4543	0,3116
	$R^2$	0,9103	0,7464	0,3633
Model po jednačini (54)	$k$	1,8528	1,5586	1,1392
	$R^2$	0,9910	0,9420	0,7450
Model po jednačini (44)	$k$	0,3995	0,6070	0,4720
	$R^2$	0,6028	0,6991	0,6981

Uporednom analizom sva tri testirana modela kinetike, za date uslove istraživanja, jedino model po jednačini (54) opisuje kinetiku flotiranja tonera za kraće i duže vreme flotiranja sa veoma dobrim korelacionim koeficijentom. Za produženo vreme flotiranja najveća vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  upoređujući sva tri testirana modela, postignuta je takođe za model po jednačini (54) ali je  $R^2 = 0,745 < R^2_{min.} = 0,771$ .

- koncentracija **oleinske kiseline**  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu **kalcijum hlorida**  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$  pri **pH 3** (tabela 4.17., slika 4.13.)

### Model po jednačini (27)



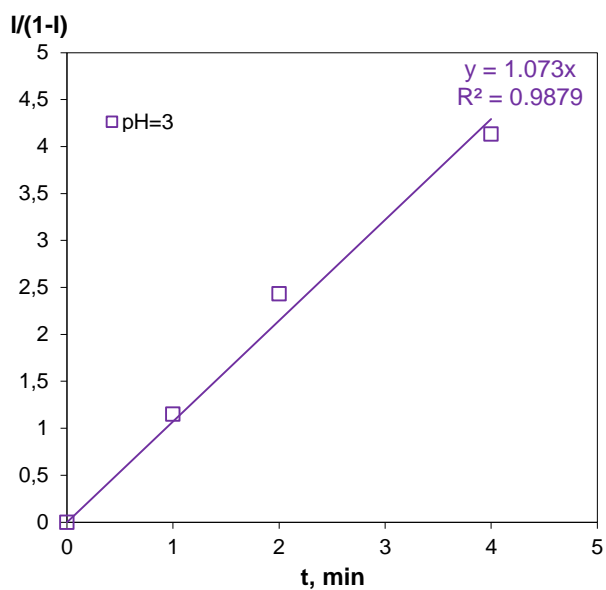


Slika 4.25. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , pH 3, za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta, c) 10 minuta

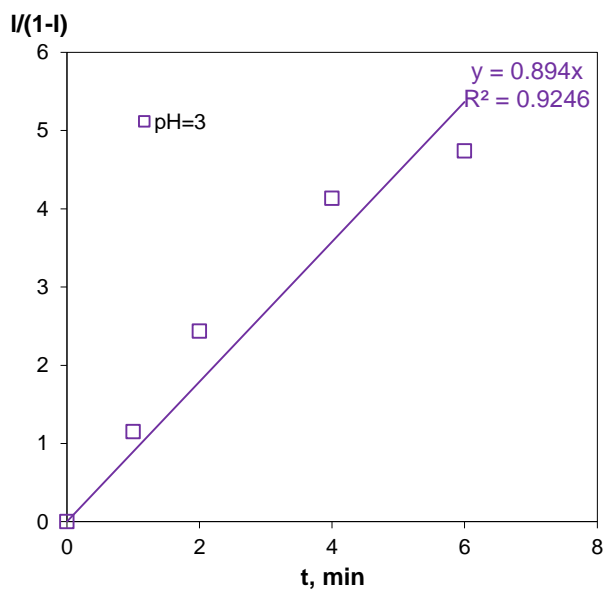
Upoređujući korelacione koeficijente  $R^2$  za kraće vreme flotiranja (4 minuta),  $R^2 = 0,842$  i produženo vreme flotiranja (10 minuta),  $R^2 = 0,262$ , može se uočiti smanjenje korelacionog koeficijenta  $R^2$  za oko 0,6. Uzimajući u obzir vrednosti za minimalne korelacione koeficijente  $R^2_{min}$  i upoređujući ih sa dobijenim vrednostima  $R^2$ , za vreme flotiranja 4, 6 i 10 minuta, može se reći da se ovim modelom ne može opisati kinetika flotiranja tonera za date uslove istraživanja, jer nije ispunjen uslov  $R^2 > R^2_{min}$ . Ovi

rezultati su u koliziji sa konstatacijom Pan i njegovih saradnika (*Pan et al., 1996*), da za kratko vreme flotiranja, model po jednačini (27) opisuje kinetiku flotiranja tonera sa veoma dobim korelacionim koeficijentom.

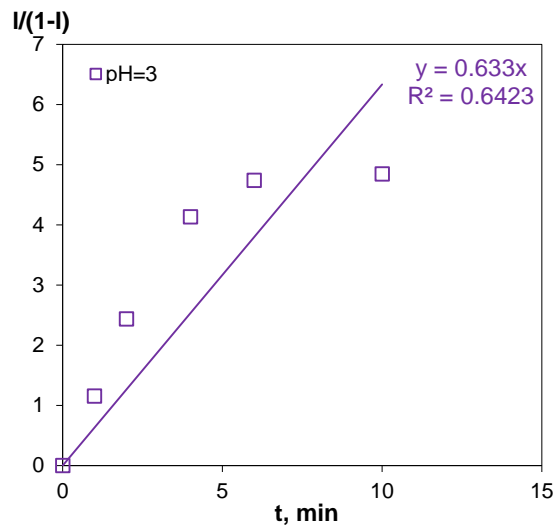
### Model po jednačini (54)



a)



b)

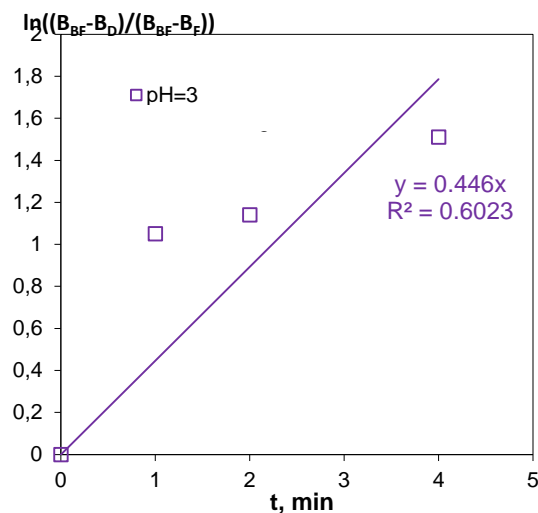


c)

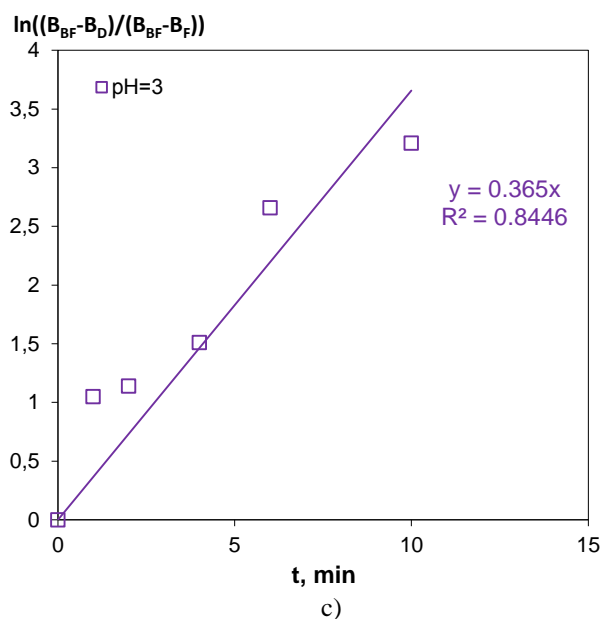
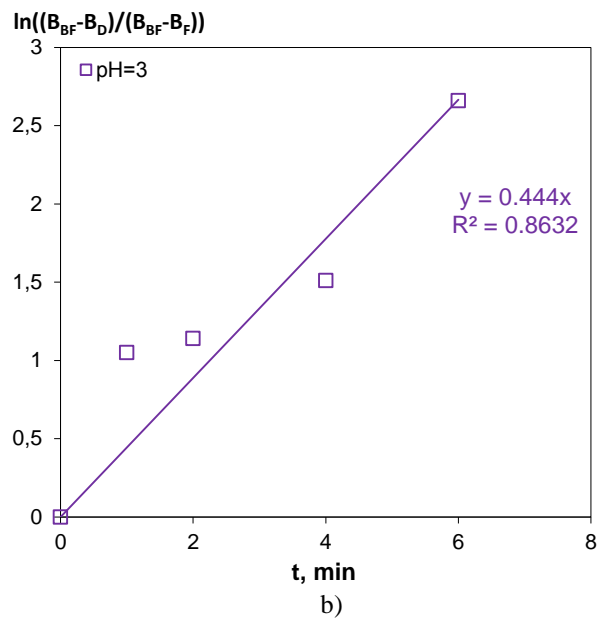
Slika 4.26. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , pH 3, za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta, c) 10 minuta

Upoređujući korelacione koeficijente  $R^2$  za kraće vreme flotiranja (4 minuta),  $R^2 = 0,987$  i produženo vreme flotiranja (10 minuta),  $R^2 = 0,642$ , može se uočiti smanjenje korelacionog koeficijenta  $R^2$  za oko 0,3. Međutim, uzimajući u obzir vrednost za minimalni korelacioni koeficijent  $R^2_{min}$  i upoređujući ih sa dobijenom vrednošću  $R^2$ , za vreme flotiranja 6 minuta ( $R^2 = 0,924 > R^2_{min} = 0,903$ ) može se reći da se ovim modelom može opisati kinetika flotiranja tonera za date uslove istraživanja. Za kratko i produženo vreme flotiranja (4 i 10 minuta) nije postignuta vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2 > R^2_{min}$ .

#### Model po jednačini (44)



a)



Slika 4.27. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (44) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , pH 3, za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta, c) 10 minuta

Upoređujući korelacione koeficijente  $R^2$  za kraće vreme flotiranja (4 minuta),  $R^2 = 0,602$  i produženo vreme flotiranja (10 minuta),  $R^2 = 0,844$  može se uočiti povećanje korelacionog koeficijenta  $R^2$  za oko 0,2. Međutim, uzimajući u obzir vrednosti za minimalne korelacione koeficijente  $R^2_{min}$  i upoređujući ih sa dobijenim vrednostima  $R^2$ ,

za vreme flotiranja 4 i 6 minuta, može se reći da se ovim modelom, ne može opisati kinetika flotiranja tonera za date uslove istraživanja, jer nije ispunjen uslov  $R^2 > R^2_{min}$ . Za produženo vreme flotiranja (10 minuta),  $R^2 = 0,844 > R^2_{min} = 0,771$ , tako da dobijeni rezultati podržavaju konstataciju Pelach Serra, Labidi i njihovih saradnika (Pelach Serra, 1997; Labidi et al, 2007) da se modelom po jednačini (44) može opisati kinetika flotiranja tonera za produženo vreme flotiranja sa veoma dobrim koeficijentom korelacije.

U tabeli 4.27. date su vrednosti korelacionih koeficijenata  $R^2$  i konstante brzine flotiranja  $k$  za sva tri modela kinetike.

Tabela 4.27. Rezultati  $R^2$  i  $k$  za vreme flotiranja 4, 6 i 10 minuta

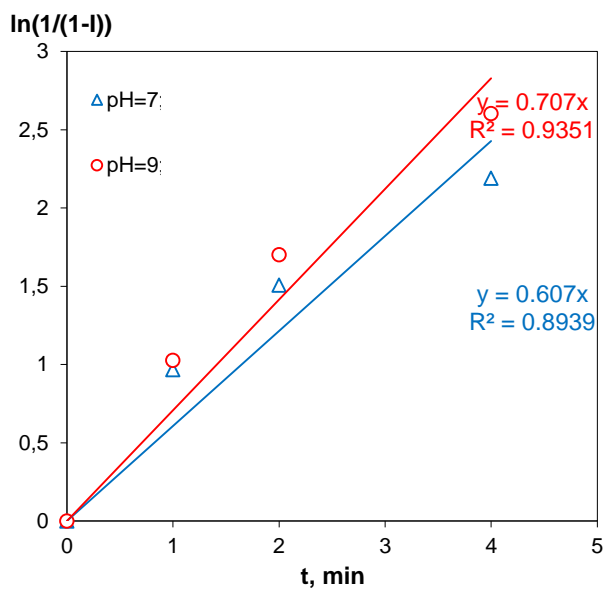
		oleinska kiselina $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ pH=3		
		4 min	6 min	10 min
Model po jednačini (27)	$k$	0,4655	0,3554	0,2415
	$R^2$	0,8422	0,6881	0,2623
Model po jednačini (54)	$k$	1,0738	0,8943	0,6333
	$R^2$	0,9879	0,9246	0,6423
Model po jednačini (44)	$k$	0,4464	0,4444	0,3658
	$R^2$	0,6023	0,8632	0,8446

Predstavljeni rezultati  $R^2$  u tabeli 4.27. pokazuju da za kratko vreme fotiranja najveća vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  upoređujući sva tri testirana modela, postignuta je za model po jednačini (54) ali je  $R^2 = 0,987 < R^2_{min.} = 0,994$ . Za date uslove istraživanja i za duže vreme flotiranja modifikovani ovaj model opisuje kinetiku flotiranja sa veoma dobrim korelacionim koeficijentom, dok model po jednačini (44) opisuje kinetiku flotiranja tonera za produženo vreme flotiranja sa veoma dobrim koeficijentom korelacije.

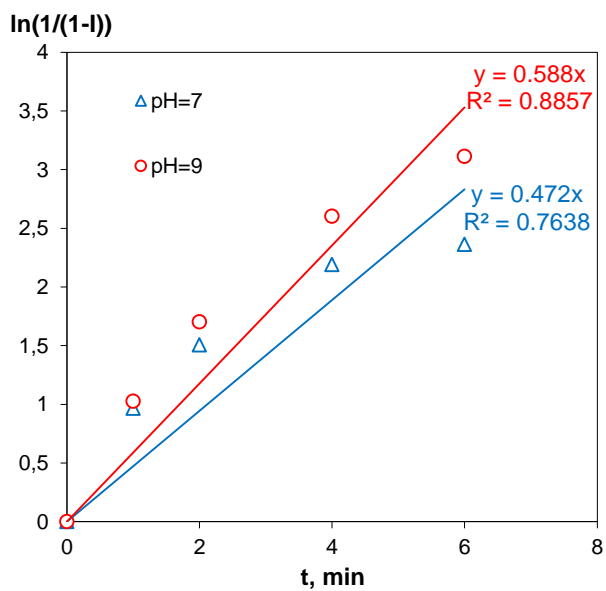


-koncentracija MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri pH 7 i 9 (tabela 4.19., slika 4.22.)

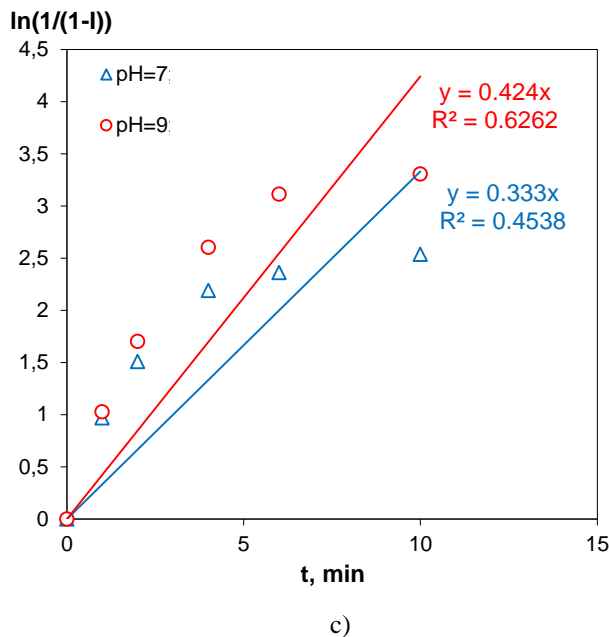
### Model po jednačini (27)



a)



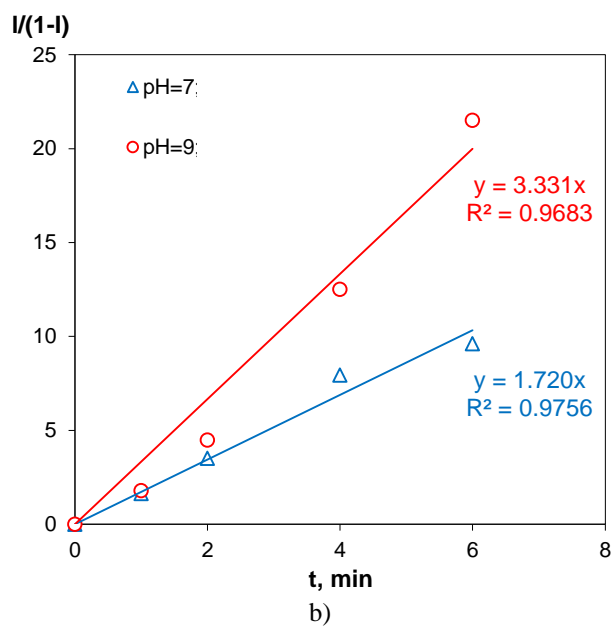
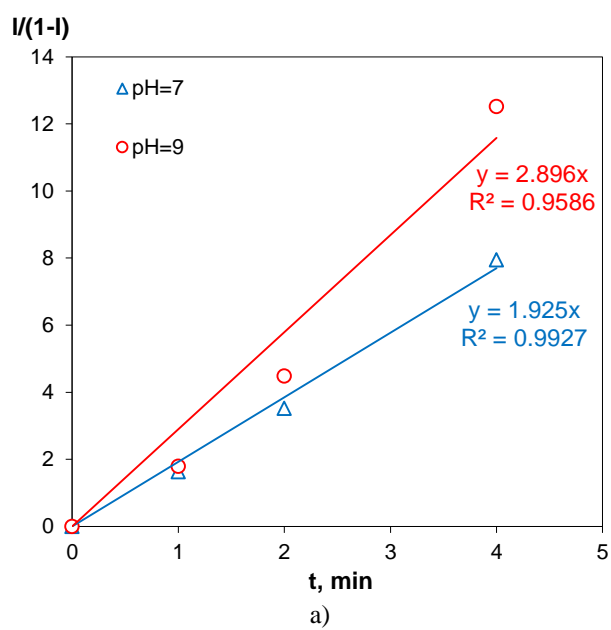
b)

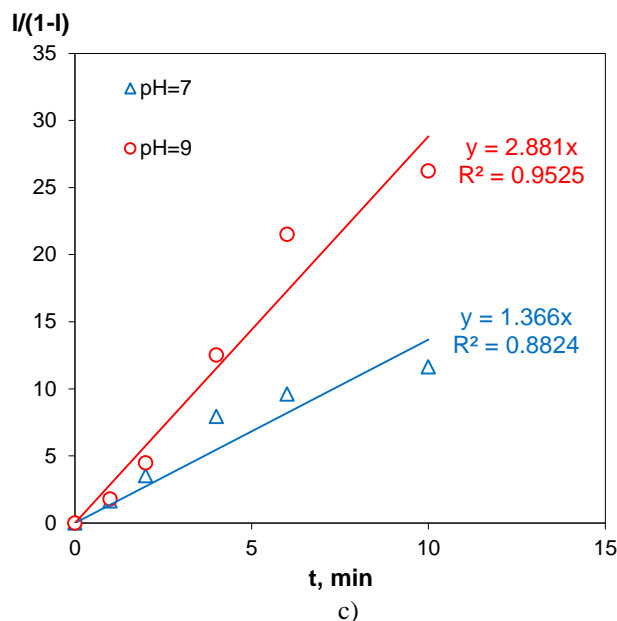


Slika 4.28. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , pH 7 i 9, za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta, c) 10 minuta

Rezultati predstavljeni na slici 4.28. ukazuju da vrednosti korelacionog koeficijenta  $R^2$  zavise od pH vrednosti. Veće vrednosti  $R^2$  dobijene su za optimalne uslove flotiranja u alkalnoj sredini pri svim ispitivanim vremenima flotiranja. Takođe se može uočiti da sa porastom vremena flotiranja, od 4 do 10 minuta, vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  smanjuje i to za oko 0,4 za pH 7, odnosno za oko 0,3 za pH 9. Međutim, uzimajući u obzir vrednosti za minimalne korelacione koeficijente  $R^2_{min}$  i upoređujući ih sa dobijenim vrednostima  $R^2$ , za vreme flotiranja 4, 6 i 10 minuta, može se reći da se ovim modelom ne može opisati kinetika flotiranja tonera za date uslove istraživanja, jer nije ispunjen uslov  $R^2 > R^2_{min}$ . Vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2=0,935$  koja je najpribližnija vrednošću  $R^2_{min} = 0,994$ , postignuta je u alkalnoj sredini za vreme flotiranja 4 minuta. Ovi rezultati su u koliziji sa konstatacijom Pan i njegovih saradnika (*Pan et al., 1996*), da za kratko vreme flotiranja, model po jednačini (27) opisuje kinetiku flotiranja tonera sa veoma dobim korelacionim koeficijentom.

## Model po jednačini (54)

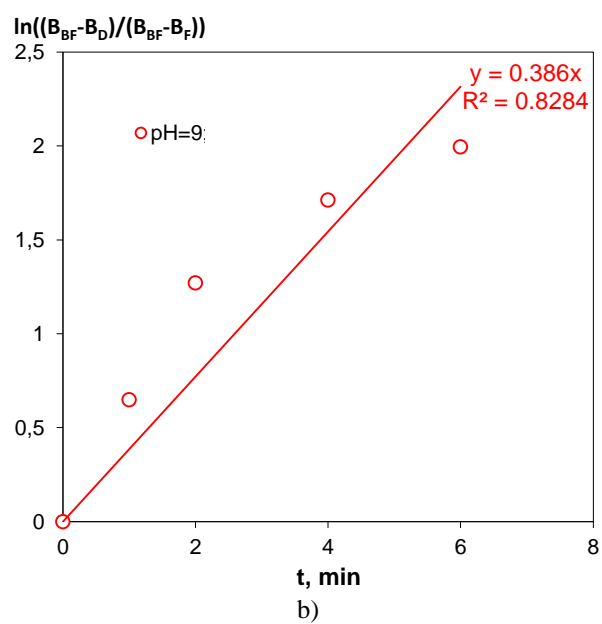
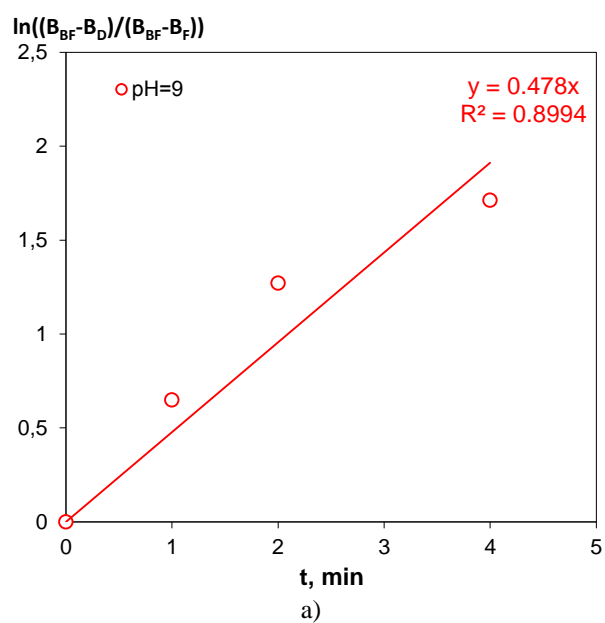


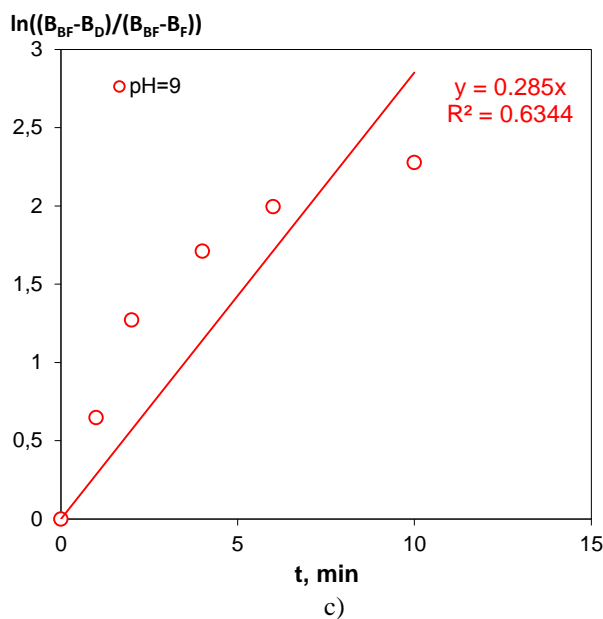


Slika 4.29. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , pH 7 i 9, za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta, c) 10 minuta

Analizirajući predstavljenje rezultate korelacionih koeficijenata na slici 4.29. može se uočiti da sa porastom vremena flotiranja, od 4 do 10 minuta, vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  se smanjuje i to za oko 0,4 za pH 7. U alkalnoj sredini sa porastom vremena flotiranja korelacioni koeficijent ima približno istu vrednost. Za kraće vreme flotiranja (4 minuta), u neutralnoj sredini korelacioni koeficijent ima približno istu vrednost kao minimalna vrednost korelacionog koeficijenta ( $R^2=0,993 \sim R^2_{min}=0,994$ ), upoređujući sa vrednošću korelacionog koeficijenta pri pH 9 gde je  $R^2=0,959 < R^2_{min}=0,994$ . Uzimajući u obzir vrednosti za minimalne korelacione koeficijente  $R^2_{min}$  i upoređujući ih sa dobijenim vrednostima  $R^2$ , za vreme flotiranja 6 i 10 minuta, za pH 7 i 9, može se reći da se ovim modelom može opisati kinetika flotiranja tonera za date uslove istraživanja sa veoma dobrim koeficijentom korelacije.

## Model po jednačini (44)





Slika 4.30. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (44) pri koncentraciji MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , pH 7 i 9, za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta, c) 10 minuta

S obzirom da je najbolja selektivnost separacije ( $I = 96,33 \%$ ;  $Y = 93,77 \%$ , tabela 4.19. slika 4.22.) postignuta za koncentraciju MIBC  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  i pH 9, stepen beline neophodan za testiranje modela po jednačini (44), određen je samo za navedene uslove.

Upoređujući korelacione koeficijente  $R^2$  za kraće vreme flotiranja (4 minuta),  $R^2=0,899$  i produženo vreme flotiranja (10 minuta),  $R^2=0,634$  može se uočiti smanjenje korelacionog koeficijenta  $R^2$  za oko 0,3. Međutim, uzimajući u obzir vrednosti za minimalne korelacione koeficijente  $R^2_{min}$  i upoređujući ih sa dobijenim vrednostima  $R^2$ , za vreme flotiranja 4, 6 i 10 minuta, može se reći da se ovim modelom, ne može opisati kinetika flotiranja tonera za date uslove istraživanja, jer nije ispunjen uslov  $R^2 > R^2_{min}$ . Vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2=0,899$  koja je najpribližnija vrednošću  $R^2_{min}=0,994$ , postignuta je u alkalnoj sredini za vreme flotiranja 4 minuta. Dobijeni rezultati ne podržavaju konstataciju Pelach Serra, Labidi i njihovih saradnika (Pelach Serra, 1997; Labidi et al, 2007) da modelom po jednačini (44) se može opisati kinetika flotiranja tonera za produženo vreme flotiranja sa veoma dobrim koeficijentom korelacije.

U tabeli 4.28. date su vrednosti korelacionih koeficijenata  $R^2$  i konstante brzine flotiranja  $k$  za sva tri modela kinetike.

Tabela 4.28. Rezultati  $R^2$  i  $k$  za vreme flotiranja 4, 6 i 10 minuta

		pH=7			pH=9		
		4 min	6 min	10 min	4 min	6 min	10 min
Model po jednačini (27)	$k$	0,6070	0,4722	0,3331	0,7070	0,5882	0,4241
	$R^2$	0,8939	0,7638	0,4538	0,9351	0,8857	0,6262
Model po jednačini (54)	$k$	1,9255	1,7209	1,3666	2,8967	3,3314	2,8813
	$R^2$	0,9927	0,9756	0,8824	0,9586	0,9683	0,9525
Model po jednačini (44)	$k$				0,4780	0,3862	0,2852
	$R^2$				0,8994	0,8284	0,6344

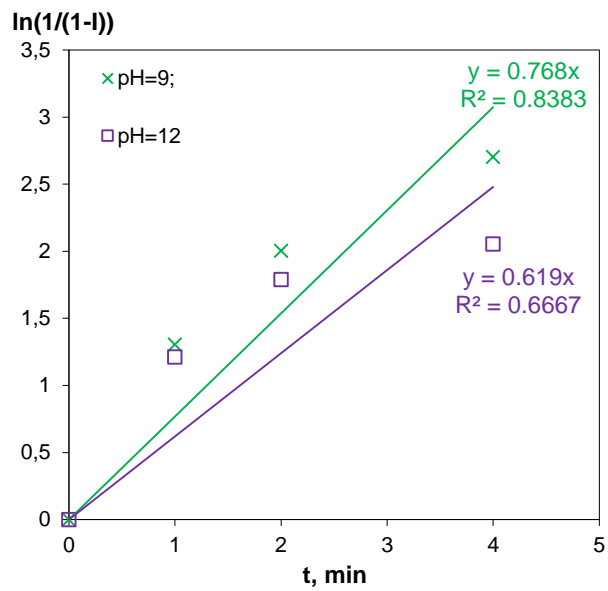
Uporednom analizom sva tri testirana modela kinetike, za date uslove istraživanja u neutralnoj sredini, jedino model po jednačini (54) opisuje kinetiku flotiranja tonera za vreme flotiranja 4, 6 i 10 minuta sa veoma dobrim korelacionim koeficijentom kao i za date uslove istraživanja u alkalnoj sredini za vreme flotiranja 6 i 10 minuta. Za kratko vreme flotiranja (4 minuta), najveća vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  upoređujući sva tri testirana modela, postignuta je takođe za ovaj model ali je  $R^2 = 0,959 < R^2_{min} = 0,994$ .

Vrednosti konstante brzine flotiranja  $k$ , zavise od pH vrednosti i imaju veće vrednosti za pH 9 u odnosu na pH 7, što ukazuje na to da u slabo alkalnoj sredini je brža kinetika flotiranja tonera za isto vreme flotiranja. U slabo alkalnoj sredini, sa porastom vremena flotiranja sa 4 na 6 minuta, vrednost konstante brzine flotiranja raste i postiže maksimalnu vrednost  $k=3,33$ . Sa daljim povećanjem vremena flotiranja vrednost konstante brzine flotiranja se smanjuje za oko 0,5.

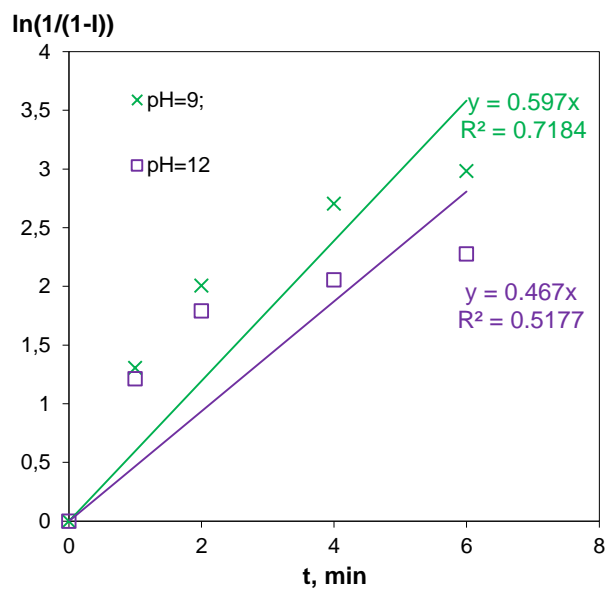
-koncentracija **MIBC  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri pH 9 i 12** (tabela 4.19., slika 4.22.)

Stepen beline neophodan za testiranje modela po jednačini (44), određen samo je samo za koncentraciju MIBC  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  i pH 9 jer je za reagensni režim sa nejonskim penušačem MIBC za ove uslove postignuta najbolja selektivnost (tabela 4.19. slika 4.22.).

## Model po jednačini (27)

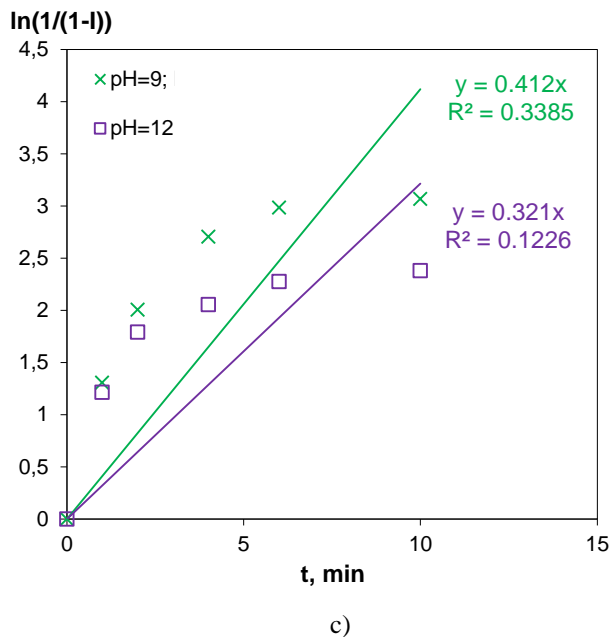


a)



b)

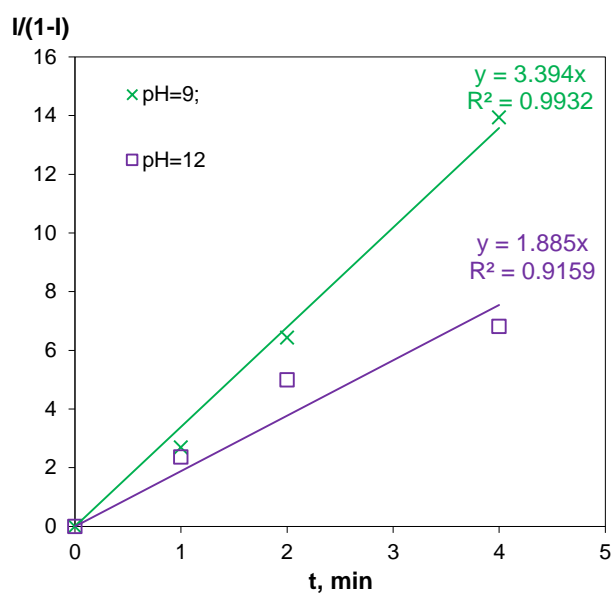




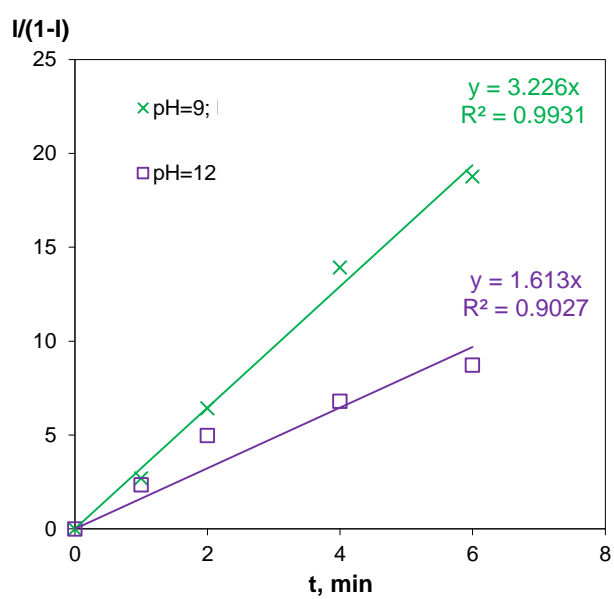
Slika 4.31. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji MIBC  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , pH 9 i 12, za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta, c) 10 minuta

Rezultati predstavljeni na slici 4.31. ukazuju da vrednosti korelacionog koeficijenta  $R^2$  zavise od pH vrednosti. Veće vrednosti  $R^2$  dobijene su za optimalne uslove flotiranja u slabo alkalnoj sredini, pH 9, pri svim ispitivanim vremenima flotiranja. Takođe se može uočiti da sa porastom vremena flotiranja, od 4 do 10 minuta, vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  smanjuje i to za oko 0,5 za pH 9 i 12. Međutim, uzimajući u obzir vrednosti za minimalne korelacione koeficijente  $R^2_{min}$  i upoređujući ih sa dobijenim vrednostima  $R^2$ , za vreme flotiranja 4, 6 i 10 minuta, može se reći da se ovim modelom ne može opisati kinetika flotiranja tonera za date uslove istraživanja, jer nije ispunjen uslov  $R^2 > R^2_{min}$ . Vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2=0,838$  koja je najpribližnija vrednošću  $R^2_{min} = 0,994$ , postignuta je u slabo alkalnoj sredini za vreme flotiranja 4 minuta. Ovi rezultati su u koliziji sa konstatacijom Pan i njegovih saradnika (Pan et al., 1996), da za kratko vreme flotiranja, model po jednačini (27) opisuje kinetiku flotiranja tonera sa veoma dobim korelacionim koeficijentom.

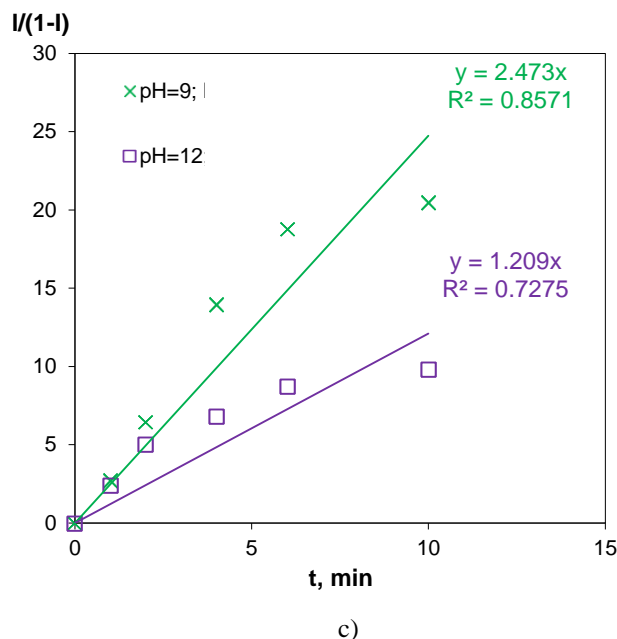
## Model po jednačini (54)



a)



b)



Slika 4.32. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji MIBC  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , pH 9 i 12, za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta, c) 10 minuta

Analizirajući predstavljenje rezultate korelacionih koeficijenata na slici 4.32. može se uočiti da sa porastom vremena flotiranja, od 4 do 10 minuta, vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  se smanjuje i to za oko 0,1 za pH 9, odnosno za oko 0,2 za pH 12.

Za kraće vreme flotiranja (4 minuta) u slabo alkalnoj sredini korelacioni koeficijent ima približnu istu vrednost kao minimalna vrednosti korelacionog koeficijenta ( $R^2=0,993 \sim R^2_{min}=0,994$ ), upoređujući sa vrednošću korelacionog koeficijenta u jako alkalnoj sredini gde je  $R^2=0,916 < R^2_{min}=0,994$ . Uzimajući u obzir vrednosti za minimalne korelacione koeficijente  $R^2_{min}$  i upoređujući ih sa dobijenim vrednostima  $R^2$ , za vreme flotiranja 6 minuta, za pH 9 i 12, može se reći da se ovim modelom može opisati kinetika flotiranja tonera za date uslove istraživanja sa veoma dobrim koeficijentom korelacije. Za produženo vreme flotiranja (10 minuta), u slabo alkalnoj sredini korelacioni koeficijent ima veću vrednost u odnosu na minimalnu vrednost korelacionog koeficijenta ( $R^2 = 0,857 > R^2_{min}=0,771$ ), dok u jako alkalnoj sredini  $R^2 = 0,728 < R^2_{min}=0,771$ .

U tabeli 4.29. date su vrednosti korelacionih koeficijenata  $R^2$  i konstante brzine flotiranja  $k$  za dva modela kinetike.

Tabela 4.29. Rezultati  $R^2$  i  $k$  za vreme flotiranja 4, 6 i 10 minuta

		pH=9			pH=12		
		4 min	6 min	10 min	4 min	6 min	10 min
Model po jednačini (27)	$k$	0,7682	0,5971	0,4121	0,6198	0,4679	0,3214
	$R^2$	0,8383	0,7184	0,3385	0,6668	0,5177	0,1226
Model po jednačini (54)	$k$	3,3944	3,2266	2,4737	1,8854	1,6139	1,2096
	$R^2$	0,9932	0,9931	0,8571	0,9159	0,9027	0,7275

Uporednom analizom oba testirana modela kinetike, za date uslove istraživanja u slabo i jako alkalnoj sredini, za vreme flotiranja 6 minuta jedino model po jednačini (54) opisuje kinetiku flotiranja tonera sa veoma dobrim korelacionim koeficijentom kao i za date uslove istraživanja u slabo alkalnoj sredini za vreme flotiranja 4 i 10 minuta. Za vreme flotiranja 4 i 10 minuta pri pH 12 najveće vrednosti korelacionih koeficijenata  $R^2$  upoređujući oba testirana modela, postignute su takođe za ovaj model ali je  $R^2=0,916 < R^2_{min}=0,994$  i  $R^2=0,728 < R^2_{min}=0,771$ .

Vrednosti konstante brzine flotiranja  $k$  zavise od pH vrednosti i imaju veće vrednosti za pH 9 u odnosu na pH 12, što ukazuje na to da u slabo alkalnoj sredini je znatno brža kinetika flotiranja tonera za isto vreme flotiranja. Približno iste i maksimalne vrednosti za  $k$  u slabo u slabo alkalnoj sredini postignute su za kratko i duže vreme flotiranja i iznose 3,39 i 3,23, respektivno.

Tumačenje konstante brzine flotiranja  $k$  mora se uzeti sa određenim oprezom, s obzirom da mnogo parametara utiče na njenu vrednost. Konstanta brzine flotiranja je u funkciji karakteristika čestica koje se flotiraju (u funkciji krupnoće, sastava, hidrofobnosti) u funkciji hidrodinamičkih uslova i reagensnog režima pri kojima se vrši flotiranje. Zbog toga, u cilju optimizacije procesa flotacije tonera, pored maksimalne vrednosti konstante brzine flotiranja, treba uzeti u obzir i druge parametre koji utiču na kvalitet finalnih proizvoda procesa flotacije. Na primer, pored vrednosti tehnološkog iskorišćenja tonera i masenog iskorišćenja vlakana, trebalo bi sagledati i uticaj pH vrednosti na stepen beline celuloznih vlakana kao kvalitativnog parametra, jer velika kiselost i alkalnost može dovesti do pojave žućenja vlakana i do smanjenja vrednosti za stepen beline, tako da se flotacija tonera uglavnom izvodi u uslovima pH od 7 do 10 (Ferguson, 1992b; Samasundaran et al., 1999; Theander et al., 2004; Svennson, 2011; Bajpai, 2014).

## 5. ZAKLJUČAK

Za ispitivanje procesa izdvajanja čestica tonera iz vodene suspenzije papira, pripremljeni su sintetički uzorci celuloznih vlakana i čestica tonera da bi se eliminisao uticaj sraslaca vlakno - čestica (koji bi se javili u dezintegriranom uzorku štampanog papira), kao i uticaj krupnoće čestica tonera na efikasnost procesa. U svakom eksperimentu radi obezbeđivanja reprezentativnosti uzoraka maseni odnos vlakana celuloze i čestica tonera bio je konstantan.

Takođe da bi se obezbedile iste fizičko hemijske karakteristike tonera kao nakon dezintegracije štampanog papira, sintetički uzorak je pripremljen postupkom topljenja na temperaturi 100 °C u cilju simuliranja procesa oksidopolimerizacije do koje dolazi prilikom štampanja na laserskom štampaču, usitnjavanjem i prosejavanjem na seriji sita radi dobijanja srednjeg prečnika čestica tonera približnom prečniku pri dezintegraciji štampanog papira. Rezultati analiza SEM i DSC pokazale su da je moguće pripremiti sintetički uzorak koji ima skoro identične fizičko hemijske karakteristike kao i realni uzorak štampanog tonera nakon procesa dezintegracije.

U svim eksperimentima procesa izdvajanja čestica tonera iz vodene suspenzije papira, definisani su i konstantni operativni uslovi koji odgovaraju optimalnim vrednostima iz literature (temperatura tečne faze, sadržaj čvrste faze, brzina agitacije, protok vazduha i vreme kondicioniranja) radi upoređivanja ostvarenih rezultata sa rezultatima iz literature. Vrsta i koncentracija surfakanata, kao i pH vrednost sredine u fazi flotiranja bili su promenljivi parametri.

Nakon ispitivanja, koja su vršena u okviru I, II, III i IV serije eksperimenata doktorske disertacije na sintetičkim uzorcima tonera i celuloznih vlakana, analize i diskusije dobijenih rezultata mogu se izvesti i sledeći zaključci:

- Dobijene vrednosti tehnoloških pokazatelja u procesu izdvajanja tonera iz suspenzije papira jasno ukazuju na mogućnost primene postupka flotacije radi dobijanja dobre selektivnosti isflotiranog tonera u proizvodu pene ( $I$ ) i prečišćenih vlakana celuloze u proizvodu otoka ( $Y$ ) preko 90 %.
- Primenom oleinske kiseline kao surfakanta u procesu flotacije, moguće je postići maseno iskorišćenje vlakana ( $Y = 92,82$  %) i tehnološko iskorišćenje tonera ( $I = 90,00$  %) preko 90 % pri koncentraciji oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6}$

M/dm<sup>3</sup> u slabo baznoj sredini, pH 9, kao i stepen beline čija je vrednost veća od vrednosti beline belog neštampalog papira.

- Sa povećanjem koncentracije oleinske kiseline od  $3,38 \cdot 10^{-6}$  M/dm<sup>3</sup> do  $2,03 \cdot 10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup> u slabo kiseloj do slabo alkalnoj sredini, pH 5 do 9 i od  $3,38 \cdot 10^{-6}$  M/dm<sup>3</sup> do  $2,37 \cdot 10^{-5}$  M/dm<sup>3</sup> u jako alkalnoj sredini, pH 12, javlja se mehanizam gubitka vlakana u proizvod pene usled formiranja visokog stabilnog sloja pene na površini ćelije.
- Sa povećanjem koncentracije oleinske kiseline od  $3,38 \cdot 10^{-6}$  M/dm<sup>3</sup> do  $2,03 \cdot 10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup> u jako kiseloj sredini, pH 3 ne dolazi do mehanizama gubitka vlakana u proizvod pene, već samo do povećanja tehnološkog iskorišćenja tonera (*I*).
- Primenom oleinske kiseline kao surfakanta uz dodatak kalcijum hlorida kao aktivatora u procesu flotacije, moguće je postići maseno iskorišćenje vlakana (*Y* = 90,77 %) i tehnološko iskorišćenje tonera (*I* = 93,58 %) preko 90 % pri koncentracijama oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5}$  M/dm<sup>3</sup> i kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3}$  M/dm<sup>3</sup> u jako kiseloj sredini, pH 3, kao i stepen beline čija je vrednost veća od vrednosti beline belog neštampalog papira.
- Sa povećanje koncentracije oleinske kiseline od  $3,38 \cdot 10^{-6}$  M/dm<sup>3</sup> do  $2,03 \cdot 10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup> uz prisustvo kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3}$  M/dm<sup>3</sup> u slabo kiseloj do jako alkalnoj sredini, pH 5 do 12, javlja se mehanizam gubitka vlakana u proizvod pene usled formiranja stabilnog sloja pene na površini ćelije.
- Sa povećanjem koncentracije oleinske kiseline od  $3,38 \cdot 10^{-6}$  M/dm<sup>3</sup> do  $2,03 \cdot 10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup> uz prisustvo kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3}$  M/dm<sup>3</sup> u jako kiseloj sredini, pH 3, ne dolazi do mehanizama gubitka vlakana u proizvod pene, već samo do povećanja tehnološkog iskorišćenja tonera (*I*). Vrednosti (*I*) dobijene reagensnim režimom oleinska kiselina / kalcijum hlorid su znatno veće (oko 20 %) u poređenju sa vrednostima pri reagensnom režimu oleinska kiselina jer je došlo do povećanja hidrofobnosti čestica tonera, smanjenja pozitivne količine naelektrisanja na površini čestica odnosno smanjenja vrednosti zeta potencijala.
- Primenom MIBC kao surfakanta moguće je postići maseno iskorišćenje vlakana (*Y*) i tehnološko iskorišćenje tonera (*I*) preko 90 %, kao i stepen beline čija je vrednost veća od vrednosti beline belog neštampalog papira, pri sledećim koncentracijama i pH vrednostima:

- koncentracija MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri pH 7, maseno iskorišćenje vlakana  $Y = 91,23 \%$  i tehnološko iskorišćenje tonera  $I = 92,09 \%$
  - koncentracija MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri pH 9, maseno iskorišćenje vlakana  $Y = 93,77 \%$  i tehnološko iskorišćenje tonera  $I = 96,33 \%$
  - koncentracija MIBC  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri pH 9, maseno iskorišćenje vlakana  $Y = 92,27 \%$  i tehnološko iskorišćenje tonera  $I = 95,34 \%$
  - koncentracija MIBC  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  pri pH 12, maseno iskorišćenje vlakana  $Y = 92,18 \%$  i tehnološko iskorišćenje tonera  $I = 90,73 \%$
- Sa povećanje koncentracije MIBC od  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  do  $5,60 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u jako kiseloj do jako alkalnoj sredini, pH 3 do 12, javlja se mehanizam gubitka vlakana u proizvod pene usled formiranja stabilnog sloja pene na površini ćelije.
  - Pri koncentraciji MIBC  $4,67 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  u jako kiseloj do jako alkalnoj sredini nije postignut stabilan sloj pene na površini ćelije. U neutralnoj do jako alkalnoj sredini, pH 7 do 12, došlo je do aglomeracija čestica tonera i do povećanja tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) za oko 20 % u odnosu na tehnološkog iskorišćenja tonera ( $I$ ) u kiseloj sredini, pH od 3 do 5.
  - Primenom oleinske kiseline ( $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ ) sa ili bez dodatka kalcijum hlorida ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ ) i MIBC ( $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ ) kao surfakanata nije moguće postići maseno iskorišćenje vlakana ( $Y$ ) i tehnološko iskorišćenje tonera ( $I$ ) preko 90 % odnosno nije ostvarena dobra selektivnost prozveda tonera i vlakana celuloze.

Na definisanim optimalnim parametrima za proces flotiranja tonera, analizirala su se tri kinetička modela u cilju određivanja optimalnog kinetičkog modela: klasičan model prvog reda (jednačina (27)), modifikovani model prvog reda Magdalinović-Trumić (jednačina (54)) i modifikovani model prvog reda Arbiter (jednačina (44)). Na osnovu analize dobijenih podataka može se zaključiti:

- Primenom modela po jednačini (27) ne može se opisati kinetika izdvajanja tonera iz vodene suspenzije papira pri datim optimalnim uslovima flotiranja, jer nije dobijena veća vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  u odnosu na

minimalnu vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2_{min}$ . Ovaj uslov je neophodan da bi se sa određenim brojem tačaka na grafiku mogla dobiti pouzdana korelacija.

- Primenom modela po jednačini (44), može se opisati kinetika izdvajanja tonera iz vodene suspenzije papira sa dobrim koeficijentom korelacije ( $R^2=0,844 > R^2_{min}=0,771$ ) samo pri optimalnim uslovima flotiranja, koncentracijama oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  i kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$  u jako kiseloj sredini, pH 3, i za produženo vreme flotiranja (10 minuta).
- Primenom modela po jednačini (54) može se opisati kinetika izdvajanja tonera iz vodene suspenzije papira sa dobrim koeficijentom korelacije za sledeće optimalne parametre:
  - koncentracija oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$ , pH 9, za kraće (4 minuta) i duže vreme (6 minuta) flotiranja,  $R^2=0,991 \sim R^2_{min}=0,994$ , i  $R^2=0,942 > R^2_{min}=0,903$ , respektivno. Za produženo vreme flotiranja (10 minuta) najveća vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  upoređujući sva tri testirana modela, postignuta je takođe za ovaj model ali je  $R^2 = 0,745 < R^2_{min}=0,771$ .
  - koncentracije oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  i kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , pH 3, za duže vreme (6 minuta) flotiranja,  $R^2=0,924 > R^2_{min}=0,903$ . Za kratko vreme (4 minuta) fotiranja najveća vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  upoređujući sva tri testirana modela, postignuta je takođe za model po jednačini (54) ali je  $R^2 = 0,987 < R^2_{min}=0,994$ .
  - koncentracija MIBC  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , pH 7, za sva ispitivana vremena flotiranja,  $R^2=0,993 \sim R^2_{min}=0,994$ ,  $R^2=0,976 > R^2_{min}=0,903$  i  $R^2=0,882 > R^2_{min}=0,771$ .
  - koncentracija MIBC  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , pH 9, za duže (6 minuta) i produženo (10 minuta) flotiranja,  $R^2=0,968 \sim R^2_{min}=0,903$ , i  $R^2=0,953 > R^2_{min}=0,903$ , respektivno. Za kratko vreme flotiranja (4 minuta) najveća vrednost korelacionog koeficijenta  $R^2$  upoređujući sva tri testirana modela, postignuta je takođe za model po jednačini (54) ali je  $R^2=0,959 < R^2_{min}=0,994$ .



- koncentracija MIBC  $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , pH 9, za sva ispitivana vremena flotiranja,  $R^2=0,993 \sim R^2_{min}=0,994$ ,  $R^2 = 0,993 > R^2_{min} = 0,903$  i  $R^2 = 0,857 > R^2_{min.} = 0,771$ .
- koncentracija MIBC  $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$ , pH 12, za duže (6 minuta) flotiranja,  $R^2 = 0,903$ ;  $R^2_{min} = 0,903$ . Za vreme flotiranja 4 i 10 minuta, najveće vrednosti korelacionih koeficijenata  $R^2$  upoređujući oba testirana modela, postignute su takođe za model po jednačini (54) ali je  $R^2 = 0,916 < R^2_{min.} = 0,994$  i  $R^2 = 0,728 < R^2_{min.} = 0,771$ .
- Vrednosti konstante brzine flotiranja  $k$  zavise od pH vrednosti i maksimalne vrednosti za  $k$  postignute su pri pH 9, tako da se može reći da je najbrža kinetika flotiranja tonera u slabo baznoj sredini.

Na osnovu svih navedenih rezultata istraživanja i zaključaka može se konstatovati da model po jednačini (54) predstavlja optimalni model za opisivanje kinetike tonera pri definisanim uslovima.

## 6. LITERATURA

- Ajersch M., Pelton R., Mechanisms of pulp loss in flotation de-inking, *J. Pulp Pap. Sci.* 22 (9) (1996) J338–J345.
- Alam R., Shang J.Q., Effect of operating parameters on desulphurization of mine tailings by froth flotation, *Journal of Environmental Management*, 97 (2012) 122-130.
- Albijanac B., Ozdemir O., Nguyen A.V., Bradshaw D., A review of induction and attachment times of wetting thin films between air bubbles and particles and its relevance in the separation of particles by flotation, *Advances in Colloid and Interface Science*, 159 (2010) 1–21.
- Allix J., Beneventi D., Zeno E., Nortier P., Flotation de-inking of 50% ONP/ 50% OMG recovered papers mixtures using nonionic surfactant, soap and surfactant/soap blends, *BioResources* 5 (4) (2010) 2702-2719.
- Alter H., The recovery of plastics from waste with reference to froth flotation, *Resour. Conserv. Recycl.* 43 (2005) 119–132.
- Ammala A., Makinen L., Liimatainen H., Niinimaki J., Effect of carboxymethyl cellulose and starch depressants on recovery of filler and fines on tertiary flotation, *TAPPI Journal* Vol. 12: No.3 (2013) 43-50.
- Arbiter N., Flotation rates and flotation efficiencies, *Trans. AIME* 190 (1951) 791-796.
- Azevedo M.A.D., Drelich J., Miller J.D., The Effect of pH On Pulping and Flotation of Mixed Office Wastepaper, *Journal of Pulp And Paper Science* 25(9):317- 320 September 1999
- Banerjee S., Ian Wimpenny D., Laser Printing of Polymeric Materials, 17<sup>th</sup> Solid Freeform Fabrication Symposium, University of Texas at Austin, USA, (2006) 366-374.
- Bajpai P., *Recycling and Deinking of Recovered Paper*, 1st Edition, (2014) 240.
- Bakalarz A., Drzymala J., Interrelation of the Fuerstenau upgrading curve parameters with kinetics of separation, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49(1), 443–451.

- Basařová P., Machoň V., Hubička M., Horn D., Collision processes involving a single rising bubble and a larger stationary spherical particle, *International Journal of Mineral Processing* 94 (2010) 58–66.
- Behin J., Vahed Sh., Effect of alkyl chain in alcohol deinking of recycled fibers by flotation process, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 297 (2007) 131–141.
- Beneventi D., Carre B., Gandini A., Physico chemical aspects of deinking, 13<sup>th</sup> PTS – CTP Deinking Symposium, (2008), 1-57
- Beneventi D., Allix J., Zeno E., Nortier P., Carré B., Simulation of surfactant contribution to ink removal selectivity in flotation deinking lines, *Separation and Purification Technology*, 64 (2009) 357–367.
- Bliss, T., Screening, in *A secondary fiber recycling*, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 125 – 140
- Bloom F., Heindel T.J., A Theoretical Model of Flotation Deinking Efficiency, *Journal of colloid and interface science*, 190 (1997a) 182–197.
- Bloom F., Heindel T.J., Mathematical Modelling of the Flotation Deinking Process, *Mathl. Comput. Modelling* 25 (5) (1997b) 13-58.
- Bloom F., Heindel T.J., On the structure of collision and detachment frequencies in flotation models, *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 2467 – 2473.
- Bolanca Z., Agic D., Bolanca I., Chemical deinking of prints obtained by non impact printing, *Acta Graph* 13 (2001) 1-4, 1-10
- Borchardt J. K., Mechanistic insights into de-inking, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 88 (1994) 13-25
- Borchardt J. K., The use of surfactants in de-inking paper for paper recycling, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* (1997), 2: 402-408
- Borchardt J. K., Miller J. D., Azevedo M. A. D., Office Paper Deinking, *Colloid & Interface Science* (1998), 3: 360-367
- Bristow J. A., ISO brightness—a more complete definition, *TAPPI Journal* Vol. 82: No. 10 (1999) 54-56.
- Brozek M., Mlynarczykowska, A., Probability of detachment of particle determined according to the stochastic model of flotation kinetics, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 44 (2010) 23-34

- Carrasco, F., Pelach, M. A., Mutjé P., Deinking of high-quality offset papers: Influence of consistency, agitation speed, and air flow rate in the flotation stage, *Tappi Journal*, 82 (3) (1999) 125-129.
- Carr, W. F., New trends in deinking technology - removing difficult inks from wastepaper, *Tappi Journal*, 74 (2) (1991) 127-132.
- Carré B., Magnin L., Galland G., Vernac Y., Deinking difficulties related to ink formulation, printing process, and type of paper, *Tappi Journal*, (2000) 1-28.
- Chaiarekij S., Dhingra H., Ramarao B.V., Deinking of recycled pulps using column flotation: energy and environmental benefits, *Resources, Conservation and Recycling*, 28 (2000) 219–226.
- Costa, C. A., Rubio J., Deinking flotation: influence of calcium soap and surface-active substances, *Minerals Engineering* 18 (2005) 59–64
- Counsell T. A. M., Allwood J. M., Desktop paper recycling: A survey of novel technologies that might recycle office paper with the office, *Journal of Materials Processing Technology* 173 (2006) 111-123.
- Deng Y., Abazeri M., True flotation and physical entrainment: the mechanism of fiber loss in flotation deinking, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 13(1) (1998) 4-9.
- Dermont G., Bergeron M., Richer-Lafèche M., Mercier G., Remediation of metal-contaminated urban soil using flotation technique, *Science of the Total Environment*, 408 (5) (2010) 1199–1211.
- Deviatkin I., Wastewater treatment and deinking sludge utilization possibilities for energy and material recovery in the Leningrad, Masters Thesis, Lappeenranta University of Technology, (2013) 111.
- Dorris G.M., Sayegh N.N., The role of print layer thickness and cohesiveness on deinking of toner printed papers, *Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS*, (1994) 1273-1289.
- Dorris G.M., Nguyen N., Flotation of model inks. 2. Flexo ink dispersions without fibers, *J. Pulp Pap. Sci.* 21 (2) (1995) J55–J62.
- Dorris, G.M., Page M., De-inking of toner-printed papers. 1. Flotation kinetics, *J. Pulp Pap. Sci.* 23 (5) (1997) J206–J15.

- Dorris G., Ben Y., Richard M., Overview of flotation Deinking, *Progress in paper recycling*, 20 (1) (2011) 3-43.
- Drelich J., Azevedo M.A.D., Miller J.D., Dryden P., Hydrophobicity and elemental composition of laser-printed toner films, *Progress in Paper Recycling*, 8 (1996) 31-38.
- Drelich J., J. H. Kim, T. Payne, J. D. Miller, R. W. Kobler, Purification of polyethylene terephthalate from polyvinyl chloride by froth flotation for the plastics (softdrink bottle) recycling industry, *Sep. Purif. Technol.* 15 (1999) 9–17.
- Duke C. B., Noolandi J., Thieret T., The surface science of xerography, *Surface Science* 500 (2002) 1005–1023.
- Dumea N., Lado Z., Poppel E., Differences in the recycling behaviour of paper printed by various techniques, *Cellulose Chem. Technol.*, 43 (1-3) (2009)57-64.
- Emerson Z. I., Particle and bubble interactions in flotation systems, Dissertation, Auburn University, Alabama, USA, (2007) 133.
- Epple M., Schmidt D. C., Berg J. C., The effect of froth stability and wettability on the flotation of a xerographic toner, *Colloid & Polymer Science*, 272 (10) (1994) 1264-1272.
- Erhan S. Z., Bagby M. O., Vegetable-oil-based printing ink formulation and degradation, *Industrial Crops and Products*, 3 (1995) 237-246.
- Ferguson L. D., Deinking chemistry: part 1, *Tappi Journal*, (1992) 75-83.
- Ferguson L. D., Deinking chemistry: part 2, *Tappi Journal*, (1992) 49-58
- Fraunholz N., Separation of waste plastics by froth flotation—a review, part I, *Miner. Eng.* 16 (2004) 975–982.
- Fricker A., Thompson R., Manning A., Novel solutions to new problems in paper deinking, *Pigment & Resin Technology*, Emerald Group Publishing Limited, 36/3 (2007) 141–152.
- Forester W.K., De-inking of UV-cured inks, *Tappi J.* 70 (5) (1987) 127–130.
- Garner A.E., Heindel T.J., The effect of fibre type on bubble size, *J. Pulp Pap. Sci.* 26 (7) (2000) 266–269.
- Gebeješ Ana, Interakcija u sistemu ofsetna ploča-rastvor za vlaženje-grafička boja-materijal za štampu, master rad, Univerzitet u novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, (2007)

- Gong R., New Approaches on Deinking Evaluations (2013). Dissertations. Western Michigan University, Paper 184.
- Hardie C. A., In-Plant Comparison of Internai and External Spargers for Flotation Column Deinking, dissertation, McGill University, Canada, (1998) 135
- Heindel T.J., Thefundamentals of flotation deinking, Institute of Paper Science and Technology, Atlanta, Georgia, (1997)
- Heindel T. J., Fundamentals of flotation deinking, Tappi Journal, 82 (3) (1999) 115-124.
- Heindel T.J., Garner A.E., The effect of fiber consistency on bubble size, Nord. Pulp Paper Res. 14 (2) (1999) 171–178.
- Hewitt D., Fornasiero D., Ralston J. , Bubble-Particle Attachment, Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 91(13) (1995) 1997-2001.
- Hornfeck K., Chemicals and their mode of action in the flotation deinking process, Conservation nad Recycling, Vol. 10, No. 2/3. pp. 125-132, 1987.
- Huber P., Rousset X., Zeno E., Vazhure T., Parameters of deinking efficiency in an industrial flotation bank, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, (2011) 4021–4028.
- Hui W., Xiao-lei C., Yang B., Chao G., Li Z., Application of dissolved air flotation on separation of waste plastics ABS and PS, Waste Management, 32 (2012) 1297–1305.
- Jameson, G. J., New technology and science in flotation separations, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 3 (1998), 351-359
- Jeong J. S., Y. Murakami, D. Shindo, H. Kawase, Investigation of tribocharges and their migration in layere model toners by electron holography, Journal of Applaid Physics, 109 (12) (2011) 4903
- Jiang C., Ma J., Deinking of waste paper: flotation, Encyclopedia of Separation Science 2000, Academic press, 2537–2544,
- Johnson D.A., Thompson E.V., Fiber and toner detachment during repulping of mixed office waste containing photocopied and laser-printed paper, Tappi Journal, 78 (2) (1995) 41-46.

- Johansson B., Pulping chemistry - Effects and adaptation to regional differences in waste paper furnish, proceedings from the 10th PTS-CTP Deinking Symposium, Munich, 23-25 April 2002, Paper no. 13.
- Julien Saint Amand F., Perrin B., The effect of particle size on ink and speck removal efficiency of the de-inking steps part 1: Flotation, *Pulp & Paper Canada*, 94 (10) (1993) 25-28.
- Julien Saint Amand F., Hydrodynamics of deinking flotation, *Int. J. Miner. Process.* 56 (1999) 277–316.
- Kannan P., Biernacki J.J., Visco Jr. D.P., Lambert W., Kinetics of thermal decomposition of expandable polystyrene in different gaseous environments, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 84 (2009) 139–144.
- Kaya M., Oz D., Waste Paper De-Inking by Froth Flotation, *Proceedings of the XIX IMPC*, (2000).
- Kemper M., State-of-the-art and new technologies in flotation deinking, *Int. J. Miner. Process.* 56 (1999) 317–333.
- Krgović M., Perviz O., Grafički Materijali, Tehnološko-metalurški fakultet, 2005.
- Krgović M., Ošap D., Konstantinović V., Perviz O., Uskoković P., Ispitivanje grafičkih materijala, Tehnološko-metalurški fakultet, 2006.
- Labidi J., Pe`lach M.A`, Turon X., Mutje ´ P., Predicting flotation efficiency using neural networks, *Chemical Engineering and Processing*, 46 (2007) 314–322.
- Lago C.L., Silva H.D.T., Neves C.A., Brito-Neto J.G.A., Silva J.A.F., A dry process for production of microfluidic devices based on the lamination of laser-printed polyester films, *Anal. Chem.* 75 (2003) 3853-3858.
- Lezama B., Deinking of flexographic newspaper, Dissertation, University of Quebec, Canada, (2002) 76.
- Li, B., Wang, G., Chen, K., Vahey, D. W, Zhu, J. Y., On Quantification of Residual Ink Content and Deinking Efficiency in Recycling of Mixed Office Waste Paper, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, (2011), 6965–6971.
- Li, D., Fitzpatrick J. A., Slattery J. C., "Rate of collection of particles by flotation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29 (6) (1990) 955-967.
- Liphard M., Schereck B., Hornfeck K., Surface chemical aspects of filler flotation in waste paper recycling, *Pulp and Paper Canada* 98:8 (1993) 218-222.

- Luo Q., Deng Y., Zhu J., Shin W. T., Foam control using a foaming agent spray: A novel concept for flotation deinking of waste paper, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 15(42) (2003) 3578-3583.
- Magda J.J., Lee J.Y., A critical examination of the role of ink surface hydrophobicity in flotation deinking, *Tappi Journal*, 82 (3) (1999) 139-145.
- Majnarić igor, The Quality of Digital Prints Caused by Aging of Printing Substrate, master thesis, Faculty of Graphic Arts, (2004) 165.
- Marchildon L., Bonnelly B., Lapointe M., The effect of double bonds present in the surfactant on the deinking efficiency of xerographic paper, *Journal of Pulp and Paper Science* vol. 19, No 4 (1993) 156-160.
- Merriman, K., Cleaning for contaminant removal in recycling – fiber systems, in A secondary fiber recycling, Ed. Spanenberg, R.J., TAPPI Press, Atlanta 1993, 101–122
- Miller J.D., Azevedo M.A.D., Nie X., Drelich J., Recycling office waste-recovered paper deinking, *Paper Recycling Challenge-Deinking & Bleaching*, Doshi & Associates Inc., 2(1997) 167-182.
- Milosević V., Model kinetike elektroflotacije ulja iz otpadnih voda, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu (2004) 93.
- Miskovic Sanja, An investigation of the gas dispersion properties of mechanical flotation cells: an in-situ approach, dissertation, University of Virginia, Virginia Polytechnic Institute, (2011) 188
- Moon T., Nagarajan R., Deinking xerographic and laser-printed paper using block copolymers, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 132 (1998) 275-288.
- Nguyen-Van, A., "The collision between fine particles and single air bubbles in flotation", *Journal of Colloid and Interface Science* 162 (1994) 123-128.
- Nguyen A.V., Ralston J., Schulze H.J., On modelling of bubble–particle attachment probability in flotation, *Int. J. Miner. Process.* 53 (1998) 225–249.
- Nguyen A.V., Hydrodynamics of liquid flows around air bubbles in flotation: a review, *Int. J. Miner. Process.*, 56(1999) 165–205.



- Nguyen A.V., Evans G.M., Attachment interaction between air bubbles and particles in froth flotation *Experimental, Thermal and Fluid Science*, 28 (2004) 381–385.
- Nie X., Miller J.D., Thermogravimetric/mass spectrometric (TG/MS) characterization of toner particles from photocopied wastepaper and the impact of these features on flotation deinking, *Proceedings TAPPI Pulping Conference*, (1995) 179-202.
- Nie X., Miller J.D., The effect of ink types and printing processes on flotation deinking, *Proceedings TAPPI Pulping Conference*, (1997) 131-165.
- Nie X., Miller J. D., Yeboah Y. D., The effect of ink types and printing processes on flotation deinking efficiency of wastepaper recycling, *Environ Engg and Policy*, 1 (1998) 47–58.
- Oliveira A.P., Torero M.L., The influence of some metallic cations on deinking flotation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 110 (1996) 75-85
- Olson C.R., Richmann S.K., Sutman F.J., Letscher M.B., Deinking of laser printed stock using chemical densification and forward cleaning, *Tappi Journal* (1993) 136-144
- Pai D.M., Springett B. E., Physics of electro photography, *Reviews of Modern Physics*, 65 (1) (1993) 163-211.
- Pala H., Mota M., Gama F. M., Laboratory paper pulp deinking: an evaluation based on Image Analysis, ISO Brightness and ERIC, *Appita Journal* 60:2. (2007) 129-235.
- Pan, R., Bousfield D. W., Thompson E. V., "Modelling particle-bubble dynamics and adhesion in air bubble/solid particle/liquid systems, *Proceedings TAPPI Pulping Conference*, (1992) 941-956.
- Pan, R., Paulsen F. G., Johnson D. A., Bousfield D. W., Thompson E. V., "A global model for predicting flotation efficiency: Model results and experimental studies", *Proceedings TAPPI Pulping Conference*, (1993) 1155-1164.
- Pan, R., Paulsen, F.G., Kocer, H., Nerez, R., Johnson, D.A., Bousfield, D.W., Thompson, E.V., Global Model for Predicting Flotation Efficiencies. Part II: Particle Size and Flotation Rate Predictions, and Experimental Studies and Comparisons, *Recycling Symposium Proceedings*, (1994)

- Pan, R., Paulsen F. G., Johnson D. A., Bousfield D. W., Thompson E. V., "A global model for predicting flotation efficiency: Part 1. Model results and experimental studies", *Tappi Journal* 79 (4) (1996) 177-185.
- Panek, J., Pfromm, P., Interfacial properties of toner in flotation deinking. *Progress in Paper Recycling*, 5(2), (1996) 49.
- Pathak P., Bhardwaj N.K., Singh A.K., Optimization of Chemical and Enzymatic Deinking of Photocopier Waste Paper, *BioResources* 6(1), (2011) 447-463
- Patrick, K., Advances in paper recycling technologies, *Paper Age*, 117 (7), (2001) 16
- Patrick Sauvé C., The Effect of Flotation Deinking Process Parameters on Air Bubble Size and Deinking Efficiency (1999) Dissertations. McGill University, Paper 156.
- Paulsen F. G., Pan R., Bousfield D. W., Thompson E. V., The dynamics of bubble/particle attachment and the application of two disjoining film rupture models to flotation, I. Nondraining model, *Journal of colloid and interface science* 178(1996) 400–410.
- Paria S., Khilar K.C., A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface, *Advances in colloid and interface science*, 110 (3) (2004) 75-95.
- Pelach Serra, M. A., Proces de destintatge del paper per flotacio. Avaluacio de l'eficacia d'eliminacio de tinta, Dissertation, Universitat de Girona, Girona, (1997) 278.
- Phan C. M., Nguyen A. V., Miller J. D., Evans G. M., Jameson G. J., Investigations of bubble–particle interactions, *Int. J. Miner. Process.* 72 (2003) 239– 254.
- Polat, M., Chander, S., First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants, *Int. J. Miner. Process.* 58 (2000) 145–166.
- Presta Maso, S., Estudi fonamental i aplicat de l'etapa d'eliminacio de tinta per flotacio, Dissertation, Universitat de Girona, Girona, (2006) 325.
- Quick, T. H. and K. T. Hodgson, Xerography deinking - a fundamental approach, *Tappi Journal* 69 (3) (1986) 102.
- Riviello A. E., JR., Surfactant Behavior in the Mechanisms of Ink Removal from Secondary Fiber in Flotation Deinking, dissertation, University of Oklahoma, Oklahoma, (1997) 235

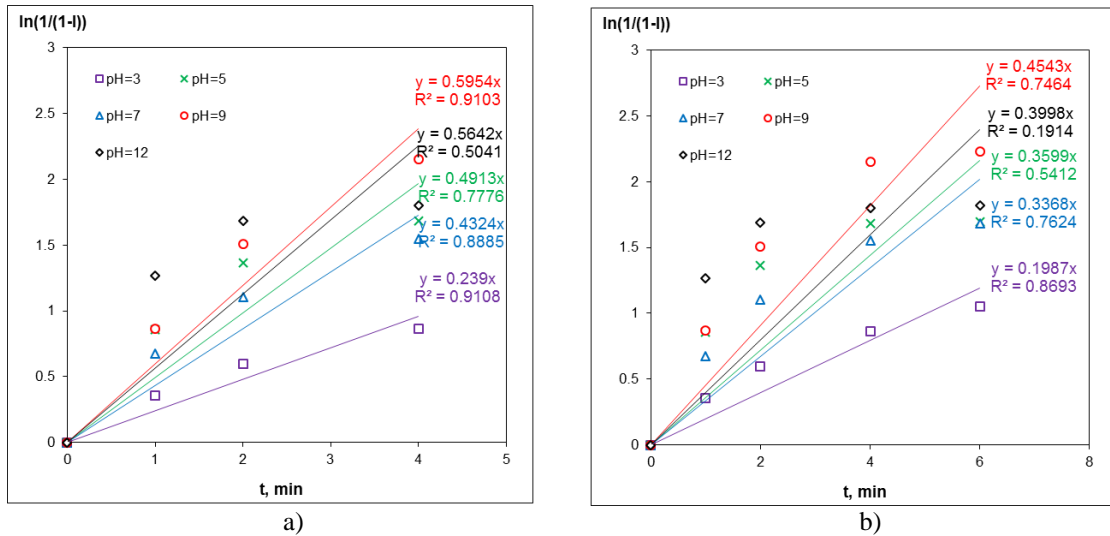
- Roberts J.C., *The chemistry of paper*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1996. p. 190.
- Rodrigues R.T., Rubio J., DAF–dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry, *Int. J. Miner. Process.*, 82 (2007) 1–13.
- Rubio J., Souza M.L., Smith R.W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Minerals Engineering*, 15 (2002) 139–155.
- Rutland M., Pugh R.J., Calcium soaps in flotation deinking; fundamental studies using surface force and coagulation techniques, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125 (1997) 33-46.
- Somasundaran P., Lei Zhang, S. Krishnakumar and Richard Slepety, *Flotation Deinking - A Review of the Principles and Techniques*, *Progress in Paper Recycling*, (1999) 22-36
- Santander M., Valderrama L., Guevara M., Rubio J., Adsorbing colloidal flotation removing metals ions in a modified jet cell, *Minerals Engineering*, 24 (2011) 1010–1015.
- Sarja T., *Measurement, nature and removal of stickies in deinked pulp* (2007) Dissertations. OULU University, Paper 79.
- Schmidt D.C., *Flotation deinking of toner-printed papers*, Dissertation, University of Washington, USA, (1996) 137.
- Schulze H. J., Probability of particle attachment on gas bubbles by sliding, *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 40, 30 (1992), 283–305
- Shemi A., *Flexographic deinking with electric field technology by destabilization and flotation*, Dissertation, Georgia Institute of Technology, (2008) 183
- Shemi A., Hsieh J. S., *Electroflotation Combined with Flotation Deinking of Flexographic Newsprint*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010)2380–2387.
- Shibayama A., Kim Y., Harjanto S., Sugai Y., Okada K., Fujita T., Remediation of Contaminated Soil by Fly Ash Containing Dioxins from Incineration by using Flotation, *Materials Transactions*, 46 (5) (2005) 990-995.
- Shilpa K., Neetu C., Vivek K., Bansal M.C., *Characterization of Deinking Sludge from Combined Deinking Technology*, *Ippta*, volume 24, No. 3 (2012) 81-86.
- Shrinath A., Szweczek J. T., Bowen I. J., A review of ink-removal techniques in current deinking technology, *Tappi Journal*, 74 (7) (1991) 85-93.

- Snyder, B. A., Schmidt D. C., Berg J. C., Characterization and flotation studies of electrostatic inks, *Progress in Paper Recycling* 3(1):17(1993).
- Snyder B.A., Berg J.C., Effect of particle size and density in flotation deinking of electrostatic papers, *Tappi Journal*, 77 (7) (1994) 157-159.
- Snyder B.A., De-inking toner-printed paper by selective agglomeration, Dissertation, University of Washington, USA, (1996) 137.
- Suss H., Kronis J., Nimmerfroh N., Hopf B., 1994, Yield of fillers and fibers in froth flotation, *Tappi Pulping Conference*, 1-9.
- Svensson R., The influence of surfactant chemistry on flotation deinking, Dissertation, University of Technology, Sweden, (2011) 52
- Theander K., Pugh R. J., Surface chemicals concepts of flotation de-inking, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 240 (2004) 111–130.
- Theander K., Studies of surfactant behavior and model surfaces relevant to flotation deinking, Doctoral thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006, 68.
- Thompson R. C., The effect of evolving ink chemistry on the reclamation of paper fibre, *Pigment & Resin Technology*, Volume 28, Number 1, (1999) 15-25
- Trumić Ž. M., Model kinetike prosejavanja, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, (1999) 100.
- Trumic Z. M., Magdalinovic N., New model of screening kinetics, *Minerals Engineering*, 1(24) (2011) 42-49.
- Usherson J., Recycled paper and sludge, *Resource recycling*, (1992) 95-100.
- Vashisth S., Bennington C.P.J., Grace J. R., Kerekes R. J., Column Flotation Deinking: State-of-the-art and opportunities, *Resources, Conservation and Recycling*, 55 (2011) 1154-1177.
- Verrelli D. I., Koh P. T. L., Nguyen A. N., Particle–bubble interaction and attachment in flotation, *Hemical Engineering Science* 66 (2011) 5910–5921
- Verrelli D. I., Koh P. T. L., Bruckard W. J., Philip Schwarz M., Variations in the induction period for particle–bubble attachment, *Minerals Engineering* 36–38 (2012) 219–230

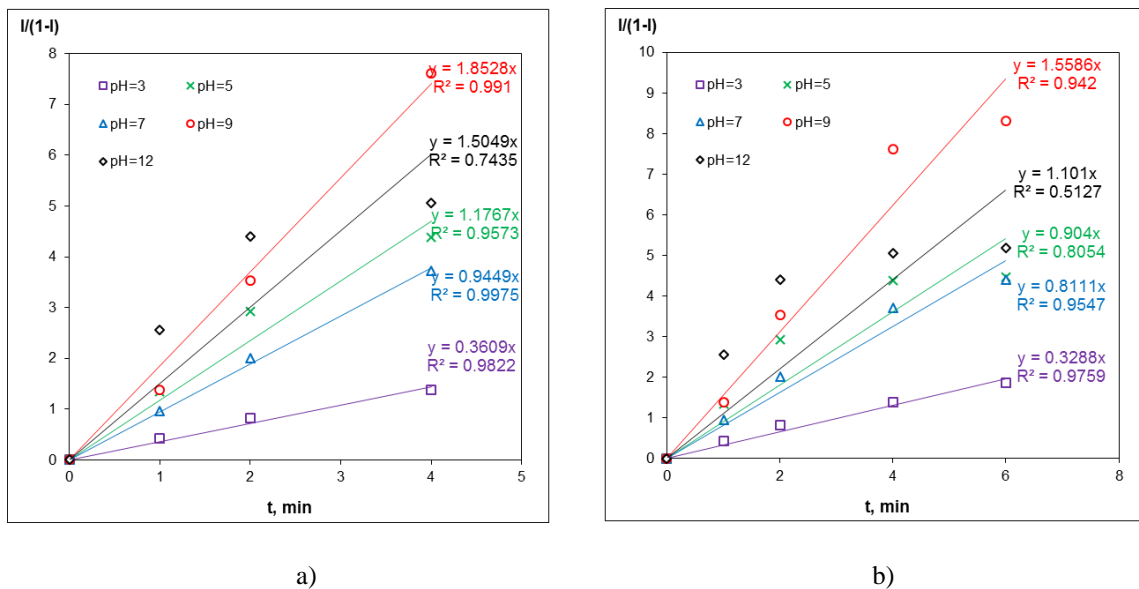
- Verrelli D. I., Bruckard W. J., Koh P. T. L., Philip Schwarz M., Follink B., Particle shape effects in flotation. Part 1: Microscale experimental observations, *Minerals Engineering* 58 (2014) 80–89
- Vidotti, R. M., D. A. Johnson and E. V. Thompson "Repulping and Flotation Studies of Photocopied and Laser-Printed Office Wastepaper. Part 1: Repulping and Image Analysis", *Prog. Paper Recycling* 2 (4) (1993) 30-39.
- Vidotti, R. M., D. A. Johnson and E. V. Thompson "Repulping and Flotation Studies of Photocopied and Laser-Printed Office Paper. Part 2: Flotation, *Prog. Paper Recycling* 3 (3), (1994) 39.
- Vinke H., P. J. Hamersma, J. M. H. Fortuin, Particle-to-bubble adhesion in gas/liquid/solid slurries, *AIChE Journal* 37(12) (1991) 1801.
- Volk W., 1965, *Statystyka stosowana dla inżynierów*, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa
- Zappa G., Carconi P., Gatti R., D'Alessio A., Di Bonito R., Mosiello L., Zoani C., Feasibility study for the development of a toner-Reference Material, *Measurement* 42 (2009) 1491–1496.
- Zhao Y., Deng Y., Zhu J.Y., Roles of surfactants in flotation deinking, *Progress in Paper Recycling*, 1 (14) (2004) 41-45.
- Zheng X., Franzidis J.P., Johnson N.W., Manlapig E.V., Modelling of entrainment in industrial flotation cells: the effect of solids suspension, *Minerals Engineering*, 18 (2005) 51–58.
- Zhenying S., Shijin D., Xuejun C., Yan G., Junfeng L., Hongyan W., Zhang S.X., Combined de-inking technology applied on laser printed paper, *Chemical Engineering and Processing*, 48 (2009) 587–591.
- Zhu J.Y., Tan F., Scallan K.L., Zhao Y.L., Deng Y., Deinking selectivity (*Z*-factor): a new parameter to evaluate the performance of flotation deinking process, *Separation and Purification Technology*, 43 (2005) 33–41.
- Watanabe M., Kowalczyk P. B., Drzymala J., Analytical solution of equation relating maximum size of floating particle and its hydrophobicity, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 46 (2011) 13-20.

## **PRILOZI**

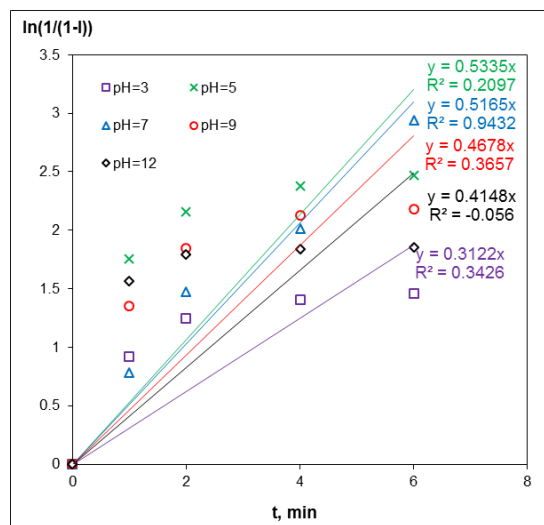
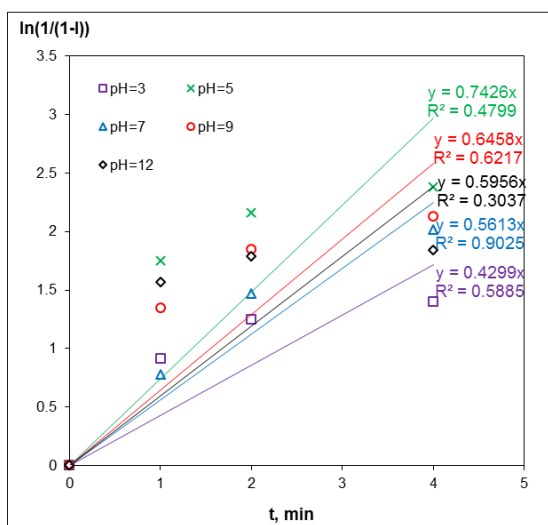
**Prilog 1: Krive kinetike flotiranja tonera pri različitim koncentracijama surfakanata i pH vrednostima sredine dobijene testiranjem modela po jednačinama (27) i (54)**



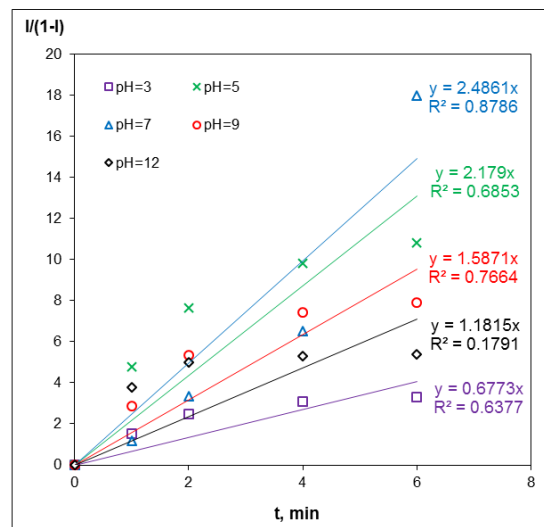
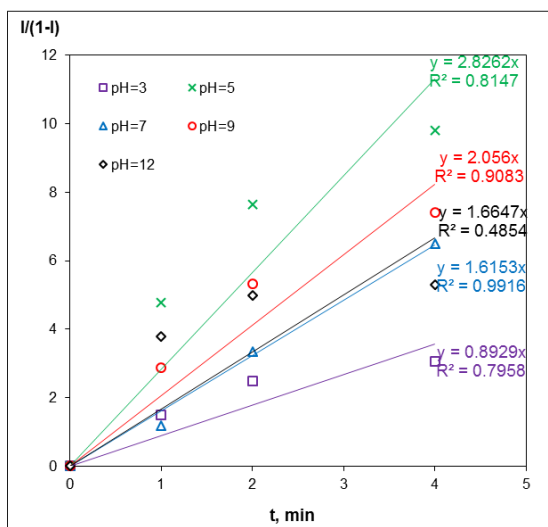
Slika P.1. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta



Slika P.2. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

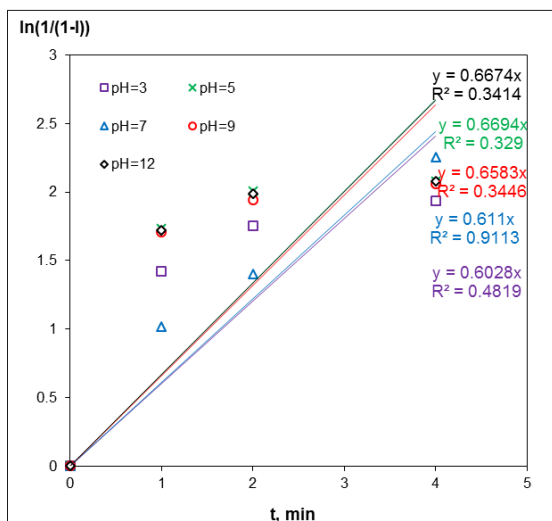


Slika P.3. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

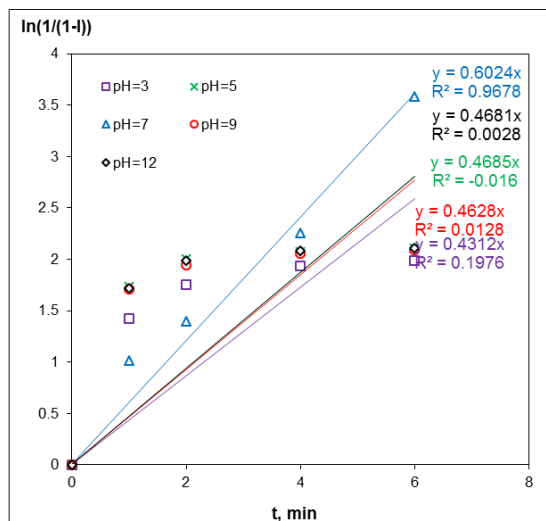


Slika P.4. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta



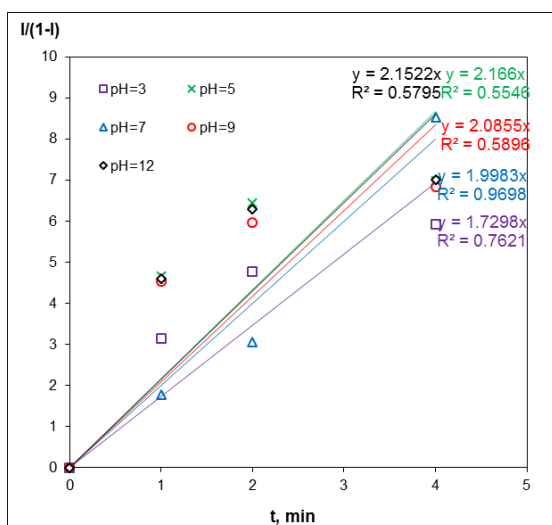


a)

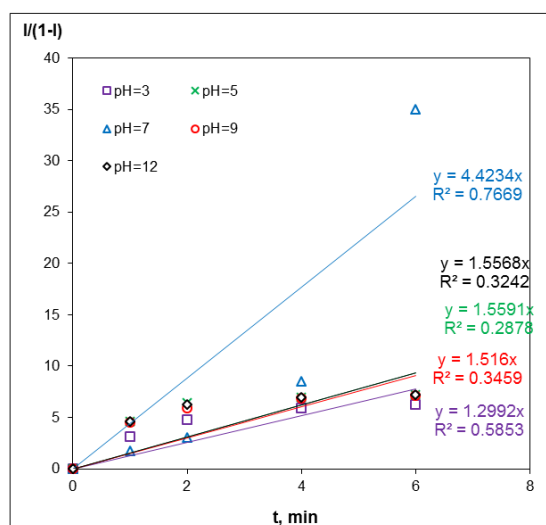


b)

Slika P.5. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji oleinske kiseline  $1,01 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

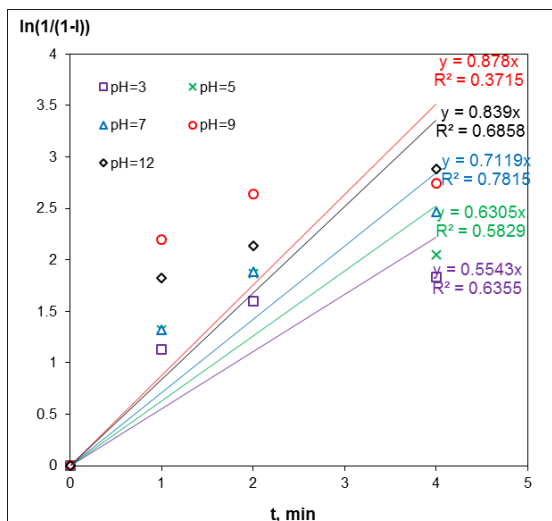


a)

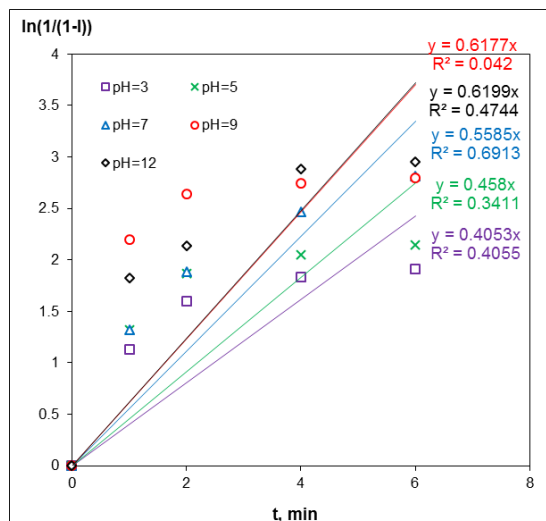


b)

Slika P.6. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji oleinske kiseline  $1,01 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

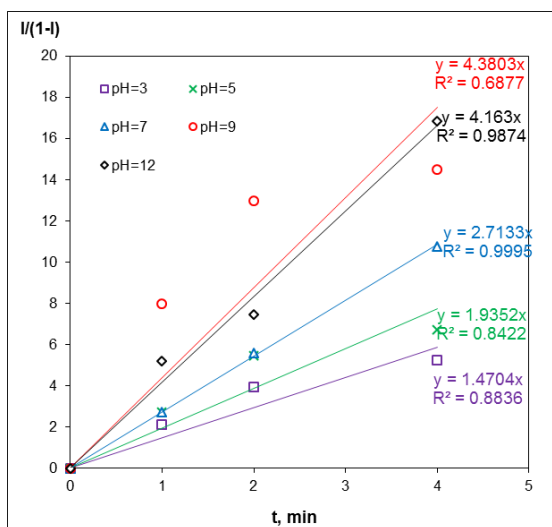


a)

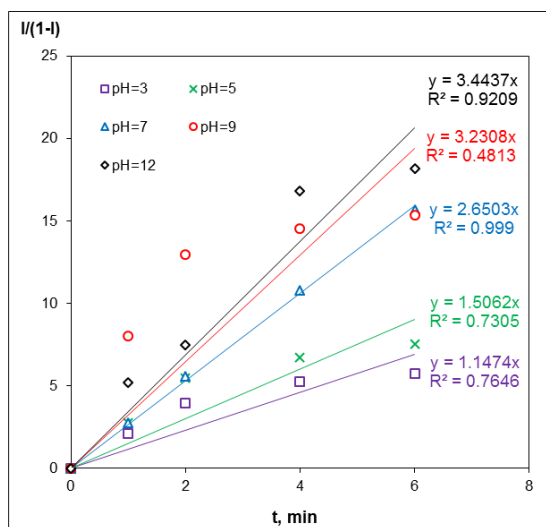


b)

Slika P.7. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,03 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

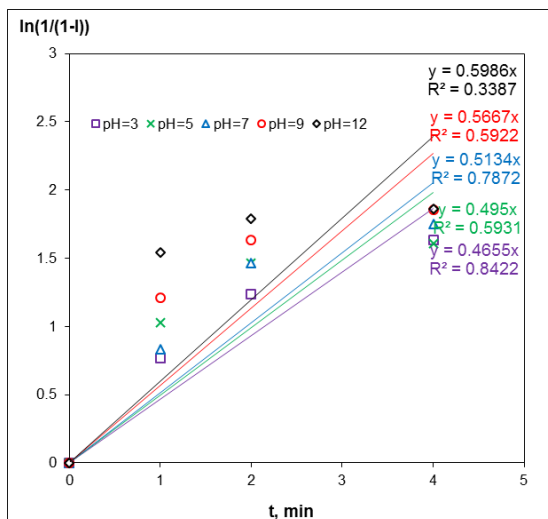


a)

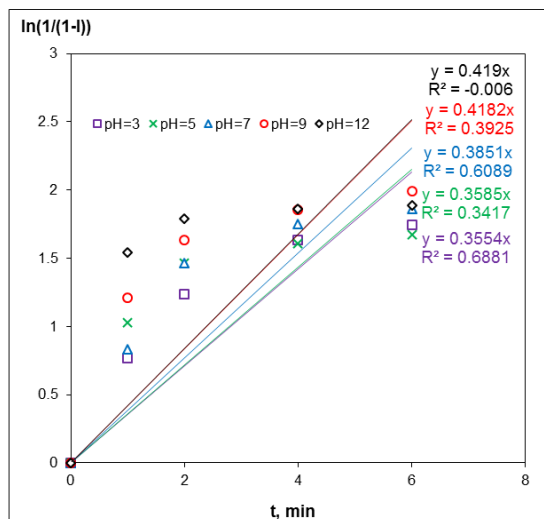


b)

Slika P.8. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,03 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

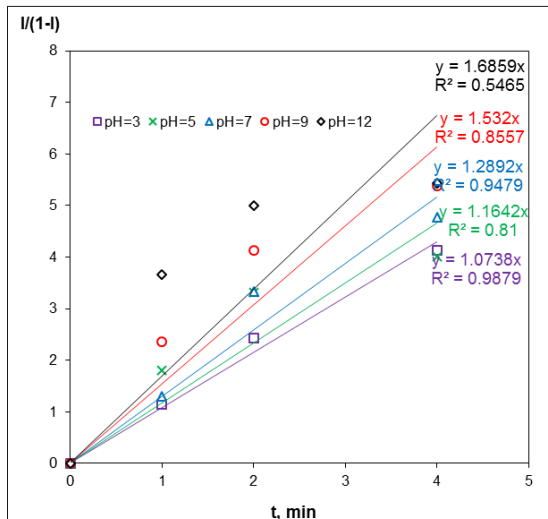


a)

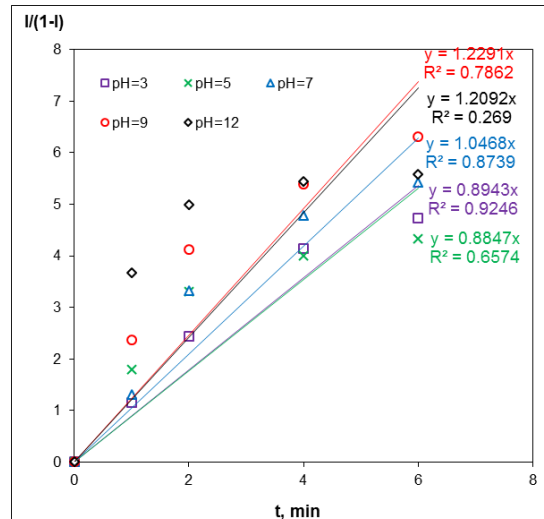


b)

Slika P.9. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) reda pri koncentraciji oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

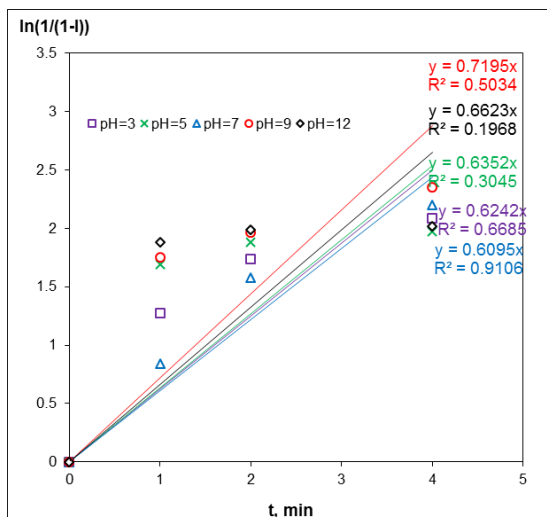


a)

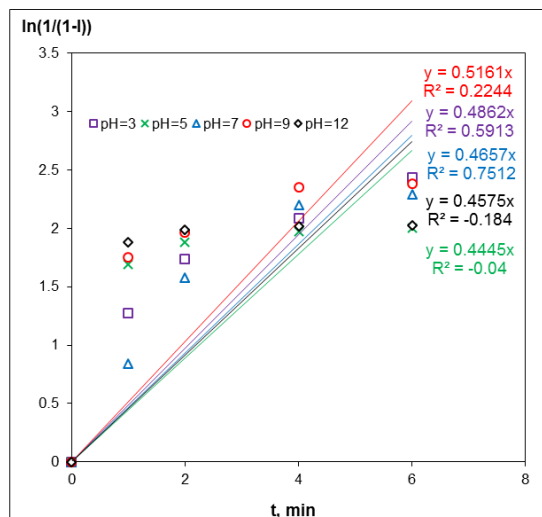


b)

Slika P.10. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji oleinske kiseline  $3,38 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

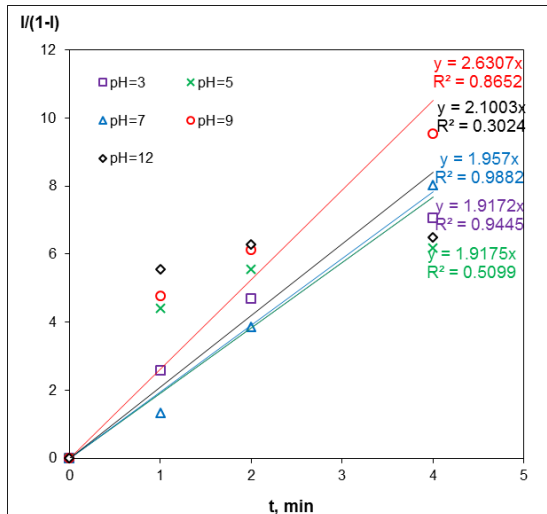


a)

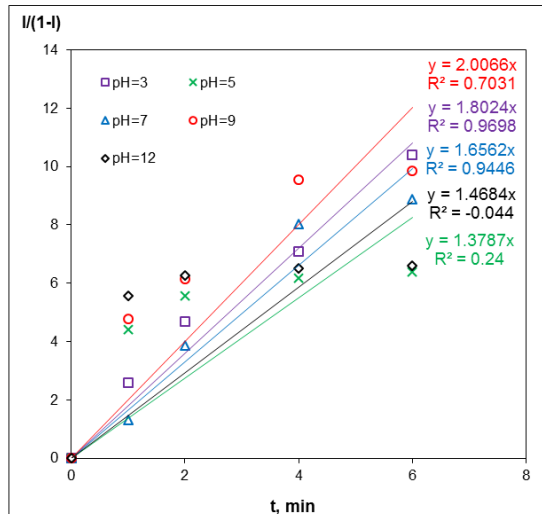


b)

Slika P.11. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

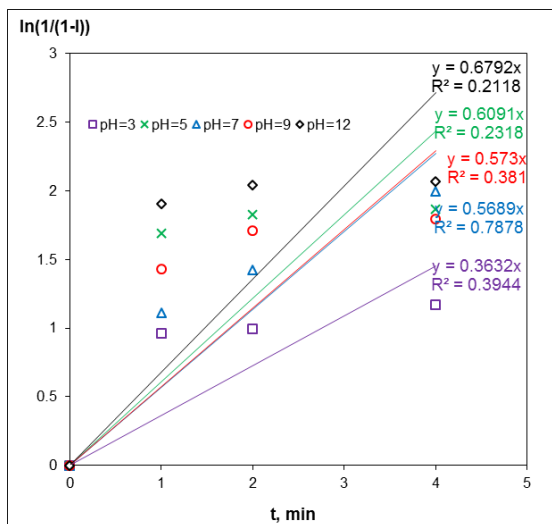


a)

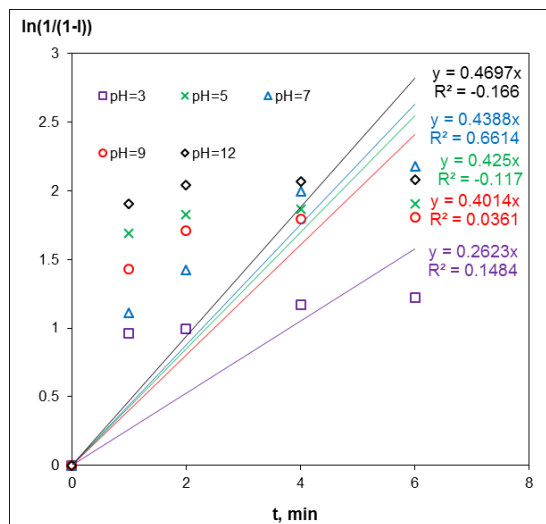


b)

Slika P.12. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

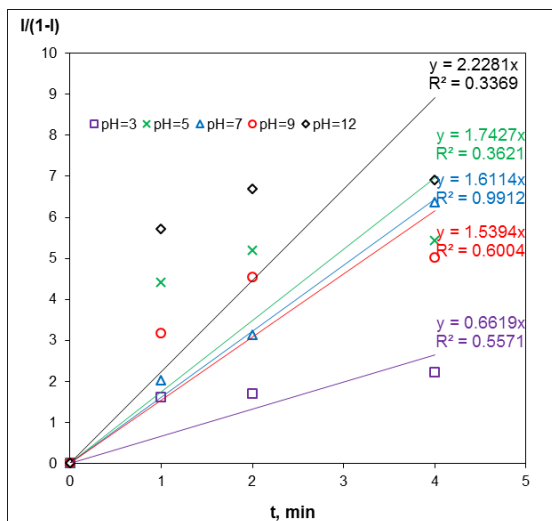


a)

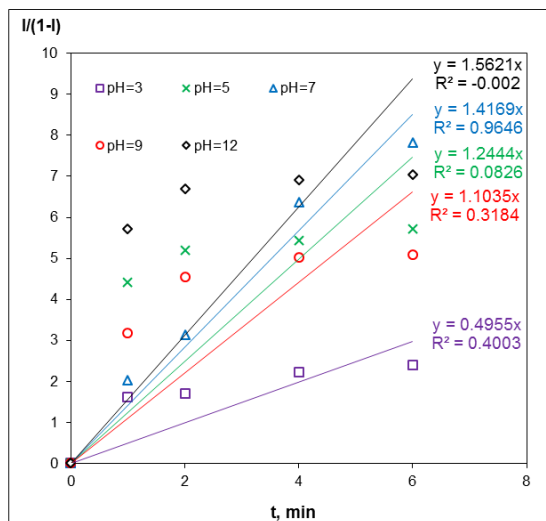


b)

Slika P.13. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji oleinske kiseline  $1,01 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

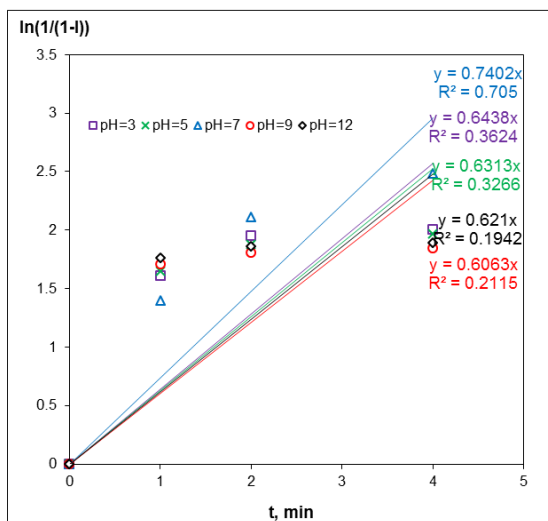


a)

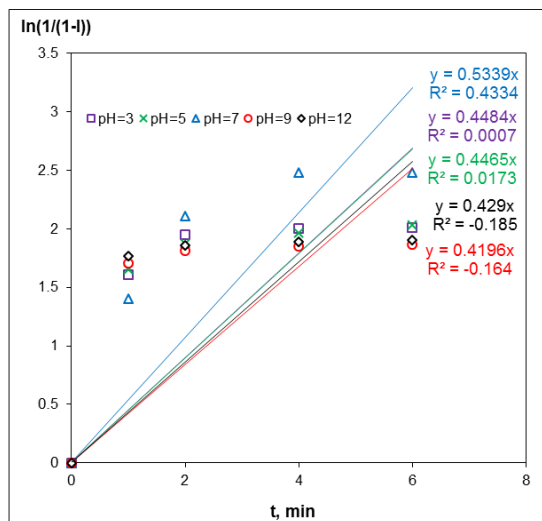


b)

Slika P.14. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji oleinske kiseline  $1,01 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

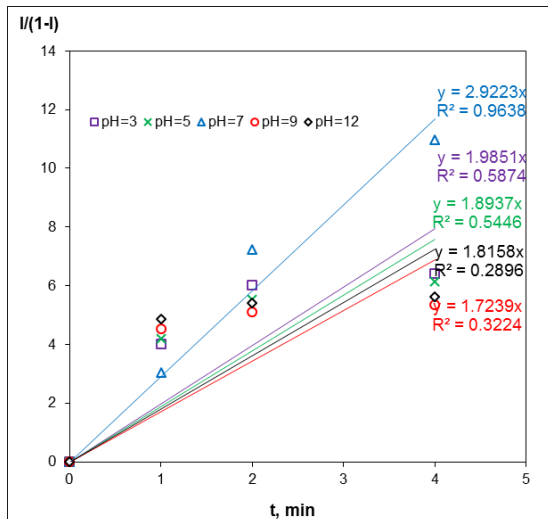


a)

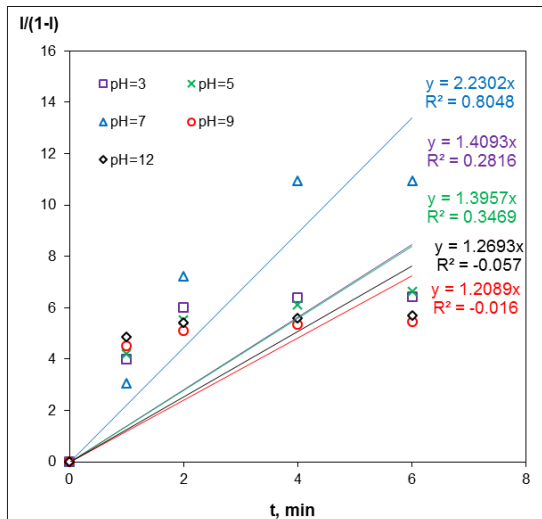


b)

Slika P.15. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,03 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

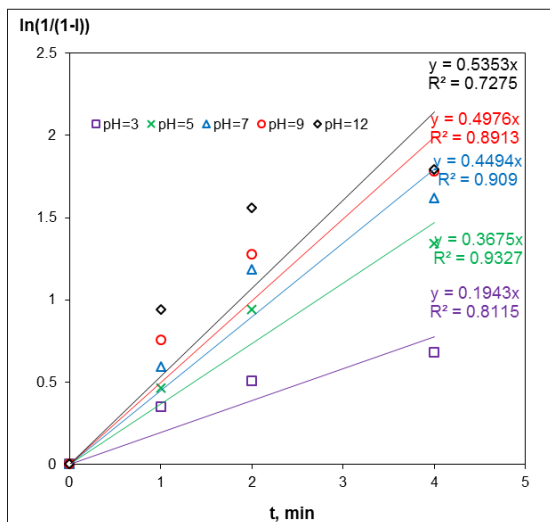


a)

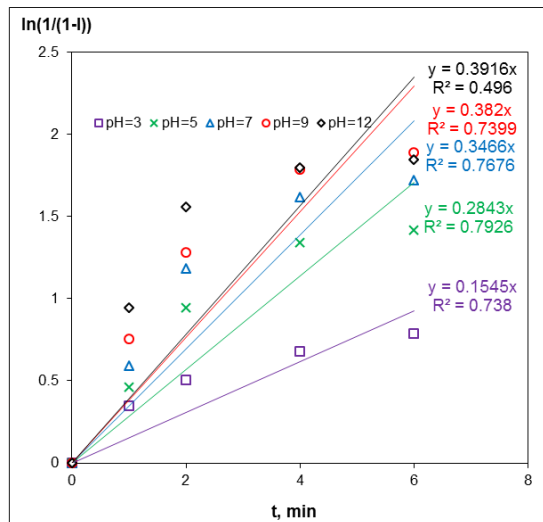


b)

Slika P.16. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,03 \cdot 10^{-4} \text{ M/dm}^3$  u prisustvu kalcijum hlorida  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M/dm}^3$ , za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

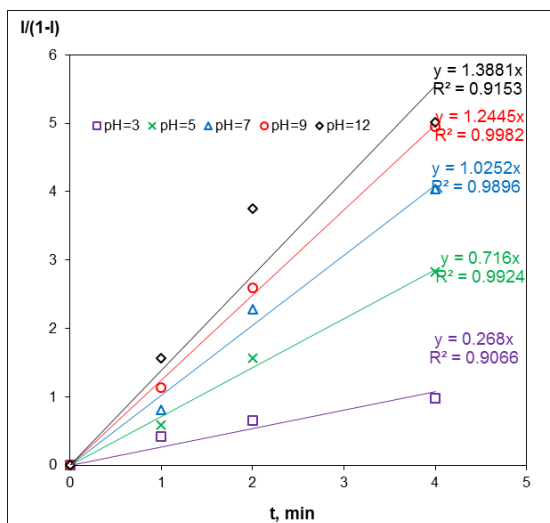


a)

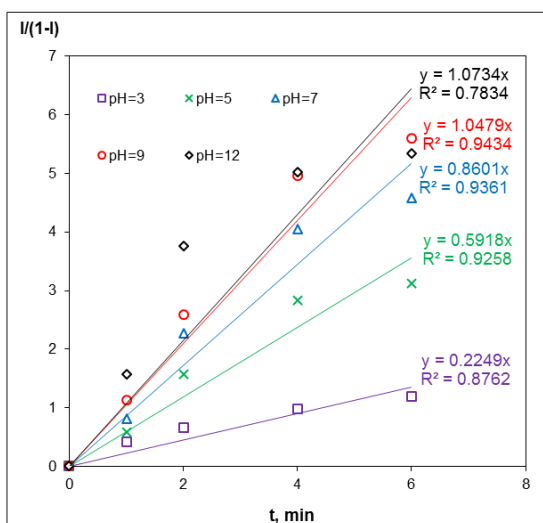


b)

Slika P.17. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji MIBC  $4,67 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

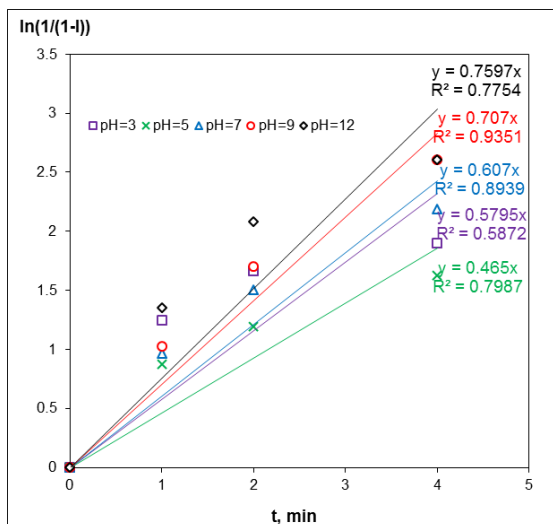


a)

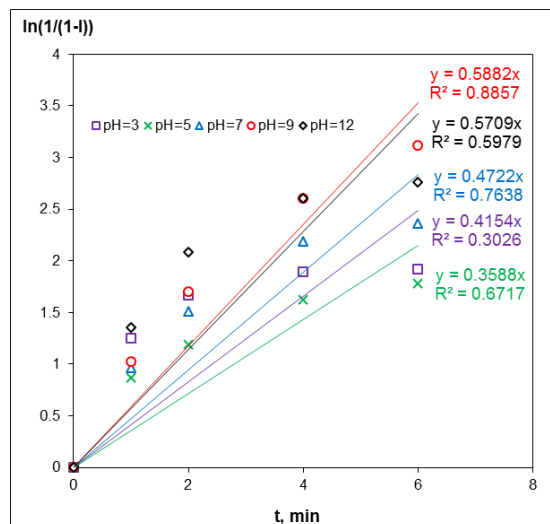


b)

Slika P.18. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji MIBC  $4,67 \cdot 10^{-6} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

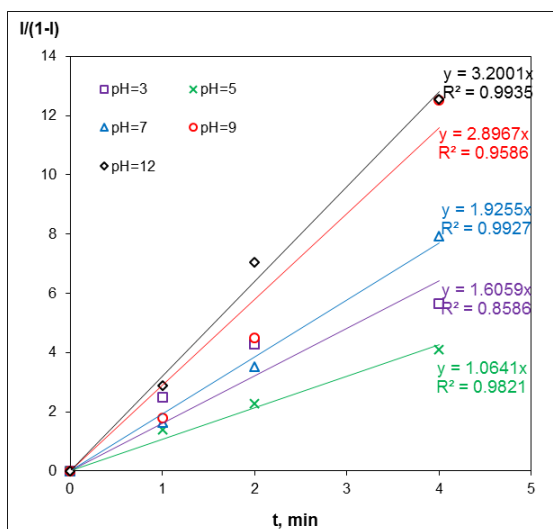


a)

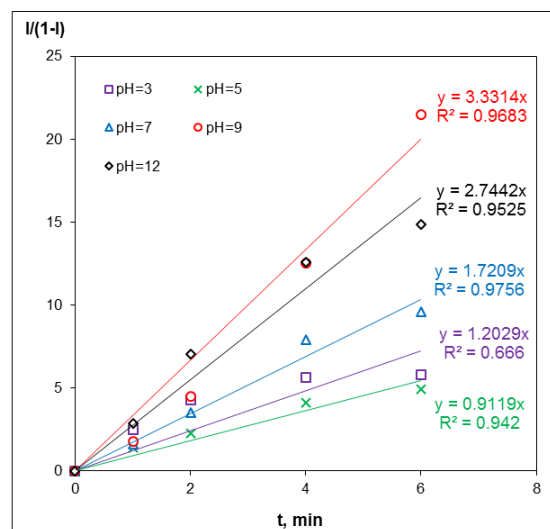


b)

Slika P.19. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta



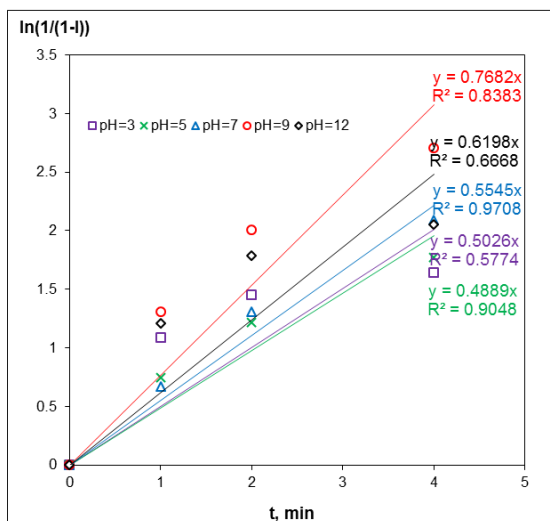
a)



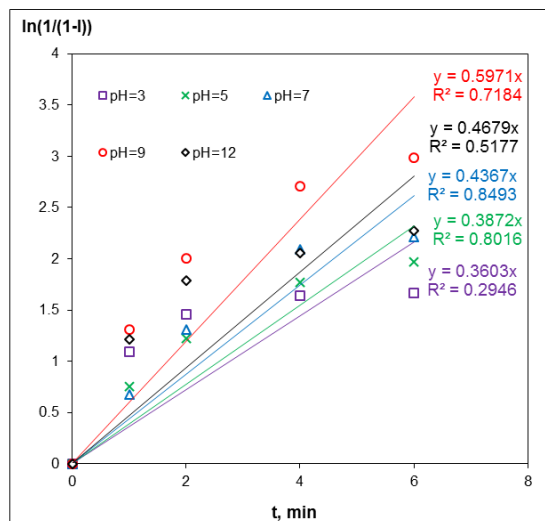
b)

Slika P.20. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta



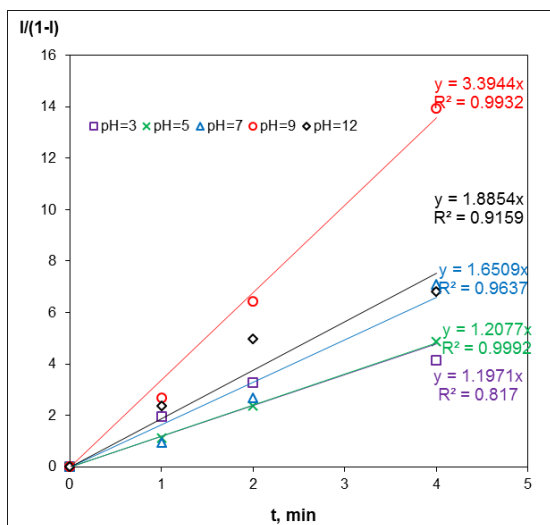


a)

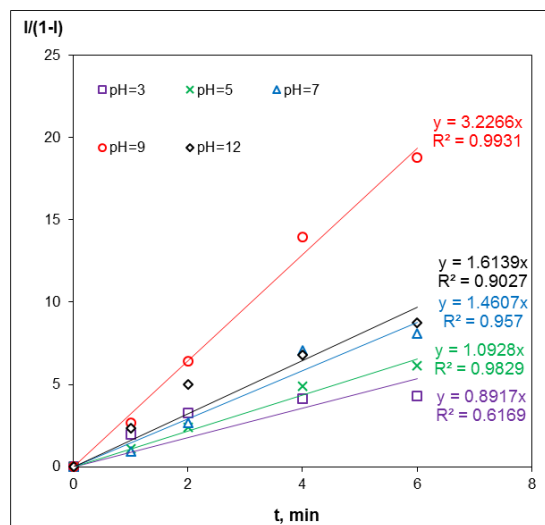


b)

Slika P.21. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji MIBC  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

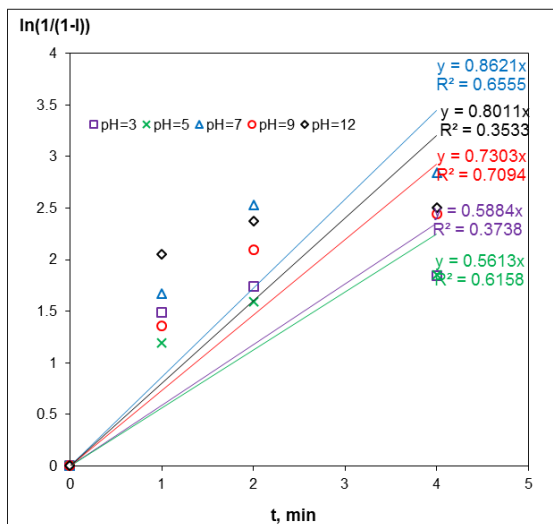


a)

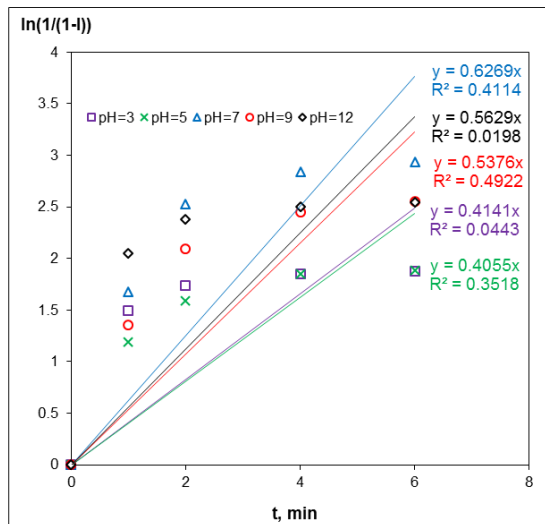


b)

Slika P.22. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji MIBC  $2,80 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

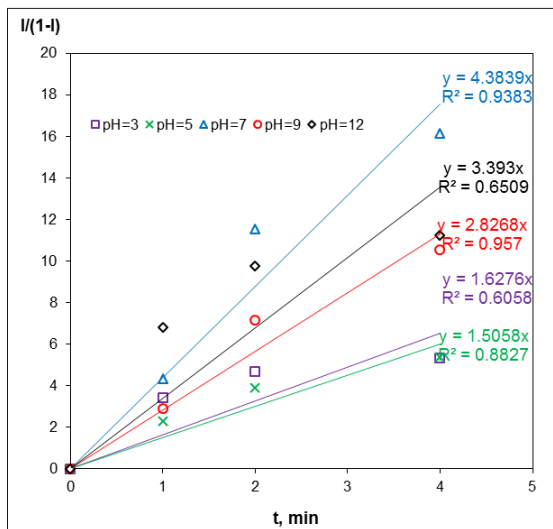


a)

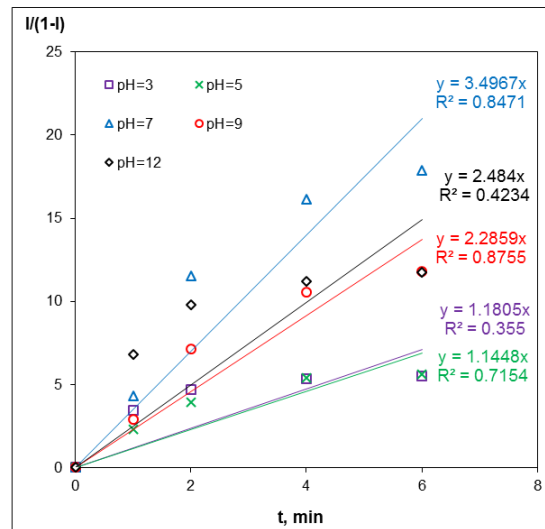


b)

Slika P.23. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji MIBC  $5,60 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

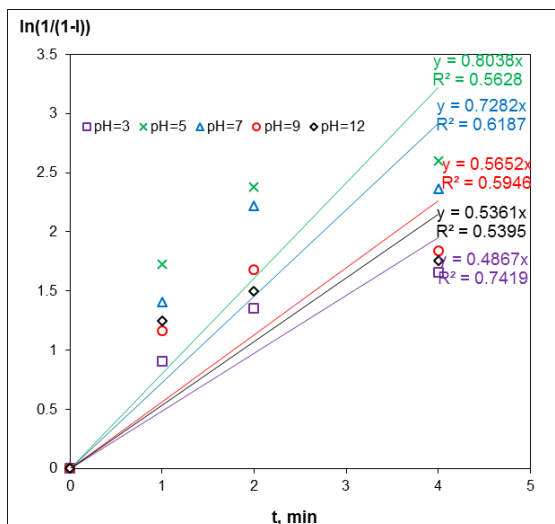


a)

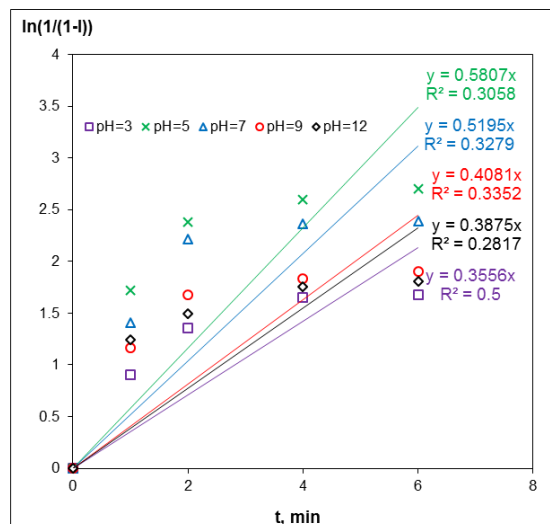


b)

Slika P.24. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji MIBC  $5,60 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

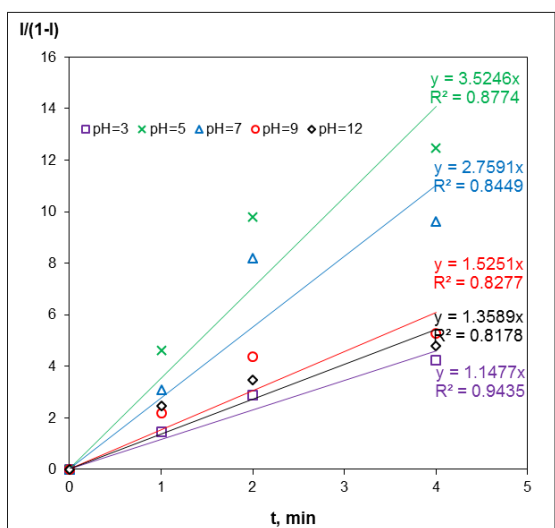


a)

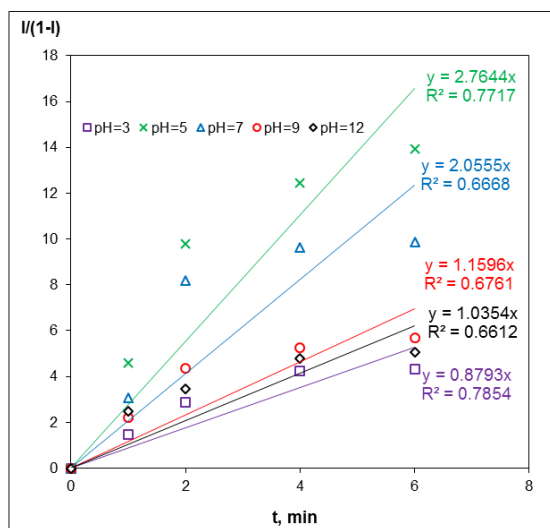


b)

Slika P.25. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (27) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  i pri koncentraciji MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta



a)



b)

Slika P.26. Kriva kinetike flotiranja tonera dobijena testiranjem modela po jednačini (54) pri koncentraciji oleinske kiseline  $2,37 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  i pri koncentraciji MIBC  $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ M/dm}^3$  za ukupno vreme flotiranja a) 4 minuta, b) 6 minuta

## BIOGRAFIJA

Maja (Stojan) Trumić (devojačko Đorđević), rođena je 29.05.1981. godine u Boru gde je završila osnovnu i srednju školu. Tehnički fakultet u Boru, odsek rudarsko inženjerstvo, upisala je 2000. godine, a diplomirala je 2006. godine sa prosečnom ocenom 9,03, ocenom 10 na diplomskom ispitu sa temom „Reciklaža novinskog papira postupkom flotacijske koncentracije“ i stekla zvanje diplomirani inženjer rudarstva za pripremu mineralnih sirovina. Doktorske akademske studije na odseku za tehnologiju upisala je 2008. godine i položila je sve ispite predviđene programom sa prosečnom ocenom 9,67:

1. Odabrana poglavlja hemijske kinetike 9 (devet) - 15 ESPB
2. Nauka o materijalima 9 (devet) - 15 ESPB
3. Tretman otpadnih voda 10 (deset) - 15 ESPB
4. Elektrohemijska tehnologija 10 (deset) - 15 ESPB
5. Zaštita životne sredine 10 (deset) - 15 ESPB
6. Teorijske osnove za definisanje teme doktorske disertacije (semiarski rad sa temom Uklanjanje čestica grafičkih boja postupkom flotacije) 10 (deset) - 15 ESPB

Od 2008. godine zaposlena je na Tehničkom fakultetu u Boru kao asistent gde drži vežbe na studijskom programu rudarsko inženjerstvo na predmetima na osnovnim i master akademskim studijama:

1. Usitnjavanje i klasiranje sirovina
2. Upravljanje otpadom
3. Tehnologije reciklaže
4. Projektovanje u PMS-u
5. Teorijske osnove za izradu master rada
6. Stručna praksa

Kao doktorant istraživač, učestvovala je na projektima osnovnih istraživanja Ministarstva prosvete i nauke, kao i na TEMPUS međunarodnim projektima. Ima objavljen jedan rad u međunarodnom časopisu kategorije M22, tri rada u časopisima nacionalnog značaja M53, kao i po desetak radova na međunarodnim M33 i nacionalnim M63 konferencijama koji su iz oblasti reciklaže papira.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Маја Трумић

број индекса: 16/2008

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Модел кинетике издвајања честица тонера из водене суспензије папира

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Бору, 20.4.2015.

Трумић Маја



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Маја Трумић

Број индекса: 16/2008

Студијски програм: Технолошко инжењерство

Наслов рада: Модел кинетике издвајања честица тонера из водене суспензије папира

Ментор: др Милан Антонијевић, редовни професор

Потписани/а Маја Трумић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Бору, 20. 4. 2015.

Трумић Маја



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Модел кинетике издвајања честица тонера из водене суспензије папира

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Бору, 20.4.2015.

Трунић Миса

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.