

SULFÁTOVÁ LISTNÁČOVÁ BUNIČINA V PROCESE RECYKLÁCIE

HARDWOOD SULPHATE PULP IN THE RECYCLING PROCESS

Jarmila Geffertová – Anton Geffert – Iveta Čabalová

ABSTRACT

This work is entertaining by monitoring of basic optical (brightness, opacity) and mechanical (breaking length, tear index) characteristics in octuple recycling of bleached sulphate pulp.

Pulp fibres were dried in recycling process by temperature 80 °C and 120 °C.

In consequence of repeat defibering, beating and drying came to the disposable changes in pulp fibers. This effect was markedly proved in pulp drying on higher temperature (120 °C) as evidenced by lower brightness, breaking length and tear index values in all recycling range.

Key words: recycling, brightness, opacity, breaking length, tear index.

ÚVOD

Pri výrobe, spracovaní a používaní papiera a papierových výrobkov vzniká odpadový papier. V prípade, že sa nevyužíva je bezcenný a je potrebné vynaložiť náklady na jeho likvidáciu, prípadne sa podieľa na znečisťovaní životného prostredia. Ak sa použije znova v papierenskom priemysle, alebo na iné účely, stáva sa surovinou a hovoríme o sekundárnych vláknach. Je to papier, kartón a lepenka, ktoré už boli použité, zachovali si niektoré vlastnosti, môžu sa z nich regenerovať vlákna a znovu použiť vo výrobe.

V krajinách CEPI (krajiný EÚ + Nórsko a Švajčiarsko) bola v r. 1996 spotreba zberového papiera nasledovná: 40 % staré vlnité obaly (OCC triedy), 27 % zosvetlené triedy zberového papiera, 23 % zmiešané triedy zberového papiera a 10 % iné triedy zberového papiera. Zatiaľ čo 84 % zmiešaných tried zberového papiera a OCC triedy našlo využitie najmä vo výrobe obalových papierov a lepeniek, skoro všetok zosvetlený papier (88 %) sa používa na výrobu grafických papierov. Zvyšný zberový papier sa používa na hygienické papiere s prídavkom takmer 1/3 iných vyšších akostných tried [9].

Najväčšie kapacity na spracovanie zberového papiera na Slovensku sú orientované na výrobu hygienických papierov - Metsä Tissue (Tento), a.s. Žilina, SHP, a.s. Harmanec a na výrobu obalových papierov a lepeniek - Smurfit Kappa a.s. Štúrovo.

Na Slovensku sa v roku 2000 zozbieralo 147 000 ton zberového papiera a v roku 2004 už 215 000 ton. Návrstnosť papiera je v súčasnosti 49 % a predpokladá sa jej nárast v roku 2010 na 60 % [5].

V roku 2005 sa u nás recyklovalo viac než 210 tis. ton zberového papiera, z toho 4/5 pochádzali z domácich zdrojov. Zvyšok bol dovoz z ČR, Nemecka, Rakúska, Maďarska a Poľska [3].

Podľa štatistík CEPI (Konfederácia európskeho papierenského priemyslu) si európsky papierenský priemysel zaslúži absolútorium, lebo stupeň recyklácie zberového papiera dosiahol v priemere okolo 50 %. Stupeň recyklácie sa zvýšil na 49,8 % a priemerný stupeň zberu v Európe je okolo 52 %. Priemer CEPI presahuje využitie zberového papiera na 47 % [2].

Zberový papier je v súčasnosti druhou hlavnou surovinou pre výrobu papiera a lepenky. Sektor výroby papiera a lepenky neustále zvyšuje spotrebu recyklovaných materiálov. Konkrétny podiel zberového papiera v jednotlivých papierenských výrobných zariadeniach je odlišný vo väzbe na typ a použitie výrobku.

Najväčším spotrebiteľom je obalový priemysel, kde viac než 2/3 produkcie je založené na recyklovanom papieri. Potom nasleduje výroba novin a hygienického papiera, kde sa stupeň využitia priblížil k 65 %. Hlavne pri krycích kartónoch na vlnitú lepenku a tissue papieroch na toaletné papiere a utierky je v mnohých prípadoch použitý len zberový papier. Naproti tomu k výrobe tlačiarenského a písacieho papiera sa používajú prevažne primárne vlákna [2].

Najďalej sú vo využití starého papiera v Holandsku a v Anglicku, kde celková produkcia papiera je viac než 60 % zo starého papiera. K tejto hranici sa blíži aj Nemecko.

Na druhej strane sú krajiny s dostatočnými zdrojmi drevnej suroviny (škandinávske krajiny), ktoré vykazujú veľmi nízke, len 10 – 15 % využitie zberového papiera, ako sekundárnej vlákniny [8].

Podľa CEPI podiel jednotlivých surovín na výrobu papiera a lepenky v r. 2006 bol 43 % buničiny, 1 % drevovina, 41 % zberový papier a 15 % plnivá a pomocné papierenské prostriedky [11].

Tieto údaje sú v súlade s predpokladaným vývojom do r. 2010, kedy sa má dosiahnuť podiel čerstvých a recyklovaných vlákien na rovnakej úrovni po 42,5 % a 15 % plnív a pomocných papierenských prostriedkov [7].

Pri opakovanom použití sekundárnych vlákien z papiera, kartónu a lepenky je potrebné brať do úvahy, že papierotvorné vlastnosti vlákien sa s rastúcim počtom recyklácií menia v dôsledku nevrätneho opotrebenia. Hĺbka zmien závisí od počtu cyklov použitia vlákien a od spôsobu použitia.

Kľúčovou problematikou sa javí strata mechanických vlastností sekundárnej vlákniny s jej pokračujúcou recykláciou, hlavne pevnosť papiera. Tento pokles je dôsledkom celej rady zmien, ku ktorým môže či nemusí v priebehu recyklačného procesu v sekundárnej vláknine dochádzať. Je to zmena chemického zloženia, polymerizačného stupňa polysacharidických zložiek buničiny, hlavne celulózy, ich nadmolekulárnej štruktúry, morfolologickej štruktúry vláknitých útvarov, zmena rozsahu a úrovne medzivláknovej väzby a pod. Príčinou uvedených zmien je starnutie vlákien, ale tiež vlastný regeneračný proces prípravy sekundárnych vlákien pri recyklácii a výrobe papiera, hlavne jej sušiaci proces.

Zníženie papierotvorného potenciálu vláknitých surovín starnutím je zapríčinené hlavne chemickými, biochemickými a menej známymi fotochemickými procesmi, zatiaľ čo pri regeneračnom procese sa uplatňujú hlavne chemomechanické vplyvy [8].

Základné vlastnosti čerstvých mokrých vlákien sa v procese sušenia buničiny menia a procesom rozvlákňovania a mletia v papieri sa regenerujú neúplne a navyše pritom nastanú ďalšie deštruktívne zmeny.

Medzi základné zmeny vlákien pri mletí patrí krátenie vlákien, ku ktorému dochádza v ktoromkoľvek mieste pod ľubovoľným uhlom naprieč vlákna podľa zaťaženia, ale najčastejšie v tzv. slabých miestach.

Druhým účinkom je vonkajšia fibrilácia a odlupovanie fibríl z povrchu, ktoré čiastočne alebo úplne postihne primárnu stenu a vonkajšie vrstvy sekundárnej steny. Súčasne sa uvoľňujú na vonkajších povrchoch fibrily, mikrofibrily, nanofibrily až makromolekuly celulózy a hemicelulózy. V niektorých prípadoch sa fibrily odlúpia z vonkajšieho povrchu ako plošný útvar.



Obr. 1 Zmeny vlákien – fibrilácia v procese mletia [6]
Fig. 1 The changes of fibers – the fibrillation in the beating process

Tretím hlavným účinkom je uvoľňovanie a rozrušovanie bunkovej steny spojené so silným napučívaním - interná fibrilácia a delaminácia. Delaminácia je koaxiálne štiepenie v strednej vrstve sekundárnej steny. Spôsobuje zvýšenú penetráciu vody do bunkovej steny a plastifikáciu vlákna a dáva im spôsobilosť pre kolaps a kontakt pre medzivláknovú väzbu. Dokázalo sa, že pri hlbokom mletí deštrukcia nadmolekulovej štruktúry vlákien pokračuje až po uvoľnenie makromolekúl.

Popri týchto hlavných účinkoch pre zmeny vlákien pri mletí prebiehajú aj vedľajšie účinky. Prvým z nich je vznik jemného podielu – vzniká v dôsledku krátenia a vonkajšej fibrilácie. Obzvlášť náchylné na tvorbu jemného podielu sú dreňové bunky. Druhým účinkom je kompresia v smere osi vlákna a treťou je predĺženie v smere osi, ktoré môže vyústiť v prerušenie. Štvrtou zmenou je zvlnenie vlákien ako dôsledok kompresie, sploštenia a skrúcania vlákien.

Veľký význam majú podmienky mletia, najmä teplota a koncentrácia, ktoré podmieňujú špecifický účinok na pozdĺžne vyrovnanie až predĺženie alebo kompresiu v smere osi a zvlňovanie vlákien.

Uvedené zmeny vlákien vyvolávajú zmeny vlastností papieroviny a prenášajú sa do vlastností papiera.

Sušenie má zrejme najväčší vplyv na nevratnú zmenu nadmolekulárnej štruktúry a morfológiu vláknitých útvarov. Je spojené so vznikom medzivláknových väzieb a dotvorením štruktúry papiera.

Počas sušenia sa odstráni voda spomedzi vlákien, ktoré sa priblížia na vzdialenosť vhodnú pre medzivláknové väzby, ktoré sú základom pevnostných vlastností papiera.

Odstráni sa aj voda absorbovaná na povrchu papiera a voda z bunkových stien, čím sa zmenia rozmerové a fyzikálne parametre.

Prí vysoká teplota sušenia spôsobuje depolymeriáciu, rohovatenie a znehodnotenie papiera [4].

Rozvlákňovanie a mletie spôsobuje absorpciu vody, napučovanie vlákien a čiastočnú regeneráciu ich pôvodných vlastností. Avšak opakované mletie a sušenie vo viacerých výrobných cykloch má za následok postupný pokles napučivacej schopnosti, ktorá podmieňuje väzbovú schopnosť vlákien. Zároveň s rastúcim počtom cyklov použitia nastáva skrakovanie vlákien a zníženie špecifického povrchu vlákien, čo sa prejaví na vlastnostiach papiera.

Po opakovanom rozvlákňovaní vo vode sa stáva mikroštruktúra bunkovej steny vlákien viac odolná voči rohovateniu, pretože niektoré vodíkové väzby sa opätovne neotvorí. Celé vlákna sú tvrdšie a krehkejšie [1].

Veľkosť zmien pevnostných vlastností závisí vo veľkom rozsahu od druhu vlákien. Pri drevovine a mechanických buničninách je pokles menší a rozdiely sú aj pri buničninách z rozdielnych delignifikačných postupov a druhov drevín [4].

Cieľom práce bolo sledovať zmeny optických a mechanických charakteristík sulfátových (kraft) bielených listnáčových buničín v procese 8-násobnej recyklácie za definovaných podmienok.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na sledovanie zmien vlákien v procese recyklácie bola použitá bielená buničina pripravená sulfátovým varným procesom zo zmesi listnatých drevín.

Pre porovnanie vplyvu sušenia sa robili dve 8-násobné recyklácie buničiny pri teplote sušenia 80 °C a 120 °C.

Prvé spracovanie vlákien (0. recyklácia) predstavovalo ručné potrhávanie buničiny, rozvláknenie, zomletie na 29 °SR a vysušenie.

- rozvlákňovanie buničiny STN EN 5263 (50 022)
- mletie buničiny STN ISO 5264-2 (50 0223)
- stanovenie °SR STN ISO 5267-1 (50 0219)

V rámci modelovania 8-násobnej recyklácie bola buničina spätne vracaná do procesu rozvláknenia, mletia a sušenia.

Z každého stupňa recyklácie bola odobratá časť vzorky buničiny na prípravu hárkov (podľa STN ISO 5269-2 (50 0218), pre ktoré bola stanovená plošná hmotnosť (podľa STN 50 0310).

Na hárkoch boli stanovené:

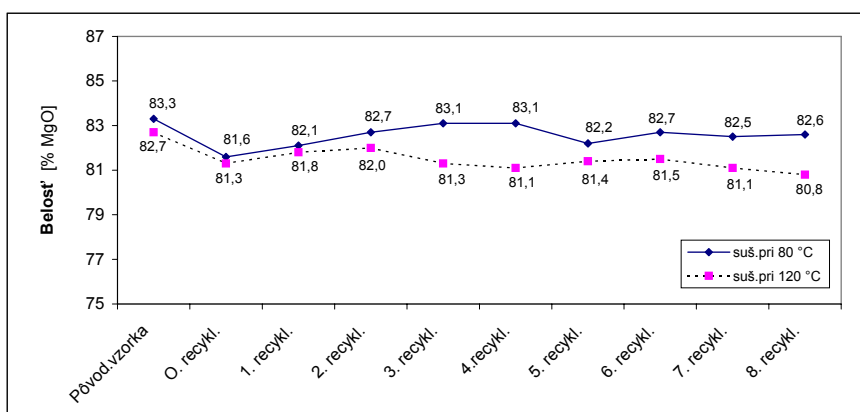
- optické charakteristiky
 - belosť STN ISO 3688 (50 0240)
 - opacita STN ISO 2471 (50 0309)
- mechanické charakteristiky
 - tržná dĺžka STN ISO 1924 (50 0340)
 - index dotrhávania STN ISO 1974 (50 0348)

VÝSLEDKY A VYHODNOTENIE

Belosť, ktorá je vyjadrením schopnosti látky difúzne odrážať dopadajúci svetelný tok za stanovených podmienok, sa v procese recyklácie vyhodnocovala v každom stupni recyklácie. Priemerné hodnoty stanovené pri sušení buničín a zároveň aj sušení skúšobných hárkov pri sledovaných teplotách 80 °C a 120 °C sú zaznamenané na obr. 2.

Z uvedenej závislosti vyplýva jednoznačne negatívny vplyv zvýšenej teploty sušenia na belosť buničín. Pri vyššej teplote sušenia (120 °C) boli stanovené v celej oblasti 8-násobnej recyklácie nižšie belosti.

V prvom spracovaní vlákien – v 0. recyklácii bol zaznamenaný pokles belosti pri obidvoch teplotách sušenia, čo súvisí so zmenou povrchu vlákien v dôsledku fibrilácie a krátenia vlákien, nakoľko na každom rozhraní tuhá látka – vzduch dochádza k odrazu a lomu svetelných lúčov [10].



Obr. 2 Belosť buničiny v procese recyklácie
Fig. 2 Pulp brightness in the recycling process

V ďalších stupňoch recyklácie sa belosť mierne zvyšovala, čo súvisí so zvyšovaním aktívneho povrchu vlákien v procese mletia.

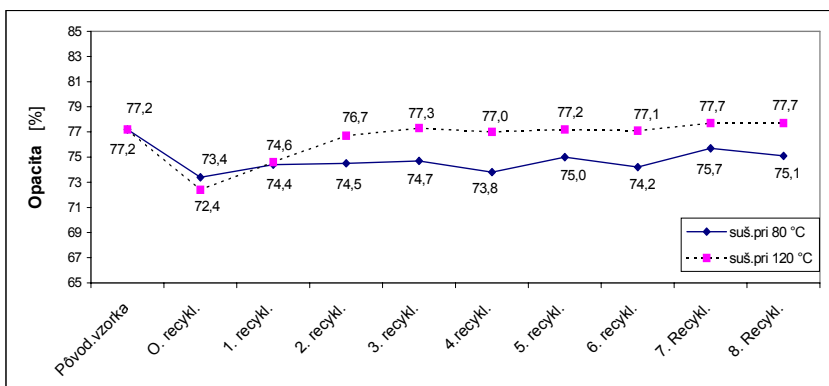
Pri teplote sušenia 120 °C bol už v 3. recyklačnom stupni zaznamenaný pokles belosti, zatiaľ čo pri sušení pri 80 °C tento pokles belosti nastal až v 5. recyklácii.

V priebehu ďalších recyklácií belosť buničín sušených pri vyššej teplote si zachovala mierne klesajúci trend, zatiaľ čo belosť buničín sušených pri 80 °C sa v posledných 3 sledovaných recykláciách nemenila.

Ďalšou sledovanou optickou charakteristikou buničínových hárkov v procese 8-násobnej recyklácie bola opacita – nepriehľadnosť.

Opacita hárkov pôvodnej vzorky bielennej sulfátovej buničiny bola na začiatku recyklačného procesu rovnaká. Prvým mletím (0. recyklácia), ktorým došlo k výraznému zvýšeniu väzbovosti buničiny, hodnoty opacity prudko klesli v dôsledku fibrilácie buničínových vlákien a menšieho rozptylu svetla na rozhraní vlákno-vzduch.

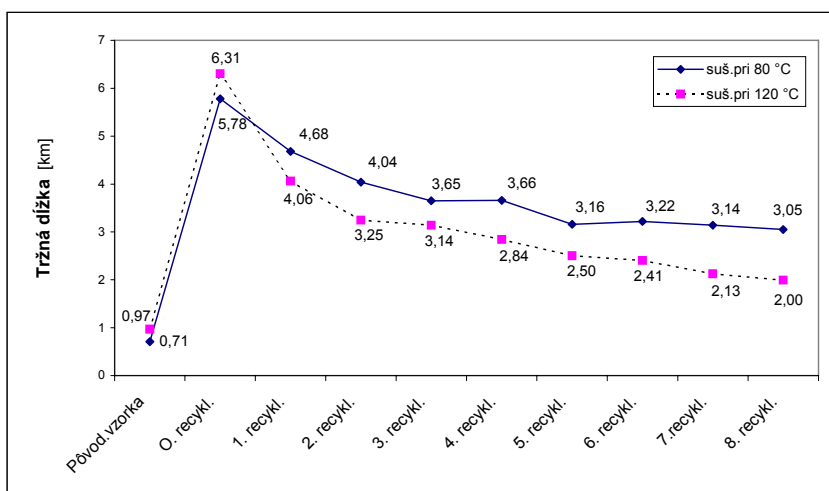
Opacita hárkov buničiny sušených pri 120 °C bola po 0. recyklácii o 1,0 % nižšia ako opacita hárkov sušených pri 80 °C. V ďalších stupňoch recyklácie hodnoty opacity pri nižšej teplote sušenia (80 °C) rástli miernejšie oproti sušeniu pri 120 °C (opacita pri teplote 120 °C bola cca o 2-3 % vyššia).



Obr. 3 Opacita v procese recyklácie
Fig. 3 Opacity in the recycling process

Priebeh závislosti opacity v jednotlivých stupňoch mletia (obr. 3) nepriamo kopíruje priebeh závislosti pevnostných charakteristík – tržnú dĺžku a index dotrhnutia (obr. 4, obr. 5). Nárast pevnostných charakteristík je sprevádzaný poklesom opacity a opačne, oblasť poklesu hodnôt tržných dĺžok a indexu dotrhávania zodpovedá nárastu hodnôt opacity.

Jednou z mechanických charakteristík sledovaných v procese recyklácie bola tržná dĺžka, ktorá je mierou pevnosti papiera.



Obr. 4 Tržná dĺžka buničiny v procese recyklácie
Fig. 4 Breaking length of pulp in the recycling process

V procese mletia dochádza v dôsledku vonkajšej fibrilácie buničínových vlákien, k zväčšeniu ich aktívneho povrchu (obr. 1), čo má za následok zväčšenie väzbovosti a zvýšenie pevnosti papiera. To sa následne prejaví zvýšením tržnej dĺžky. Zároveň však v procese mletia prebieha aj krátenie vlákna, čo má za následok zníženie mechanických vlastností.

Na obr. 4 je znázornený priebeh zmeny tržnej dĺžky buničinových hárkov v procese 8-násobnej recyklácie.

Po prvom mletí a sušení vlákien (0. recyklácia) došlo v dôsledku zvýšenia aktívneho povrchu vlákien k prudkému nárastu tržnej dĺžky, buničina sušená pri 120 °C dosiahla vyššiu pevnosť ako buničina sušená pri 80 °C.

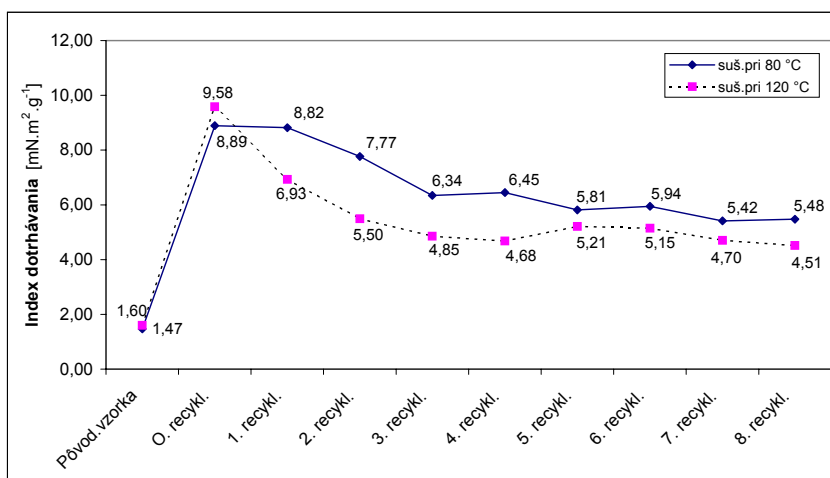
V ďalšom procese recyklácie sa pevnosť znižovala, pravdepodobne v dôsledku krátenia vlákien a uvoľňovania fibrilovaných častí vlákien.

Zatiaľ čo hodnota tržnej dĺžky buničiny sušenej pri 80 °C klesla po 8 recykláciách o 47 %, tržná dĺžka buničiny sušenej pri 120 °C klesla až o 68 %.

Podľa priebehu hodnôt tržnej dĺžky v jednotlivých stupňoch recyklácie možno konštatovať, že v celom rozsahu ďalších recyklácií, mala buničina sušená pri teplote 120 °C nižšie hodnoty tržných dĺžok. To znamená, že pevnostné vlastnosti charakterizované tržnou dĺžkou si vo väčšej miere zachovala buničina sušená pri 80 °C teplote.

Ďalším sledovaným parametrom charakterizujúcim pevnostné vlastnosti buničinového háрку bol index dotrhávania. Jeho stanovené hodnoty v priebehu 8-násobnej recyklácie sú znázornené na obr. 5.

Podobne ako pri tržnej dĺžke prvým mletím sa prudko zvýšil index dotrhávania pri obidvoch sledovaných recykláciách a v prípade sušenia pri 120 °C nadobudol vyššie hodnoty ako pri sušení pri 80 °C.



Obr. 5 Index dotrhávania buničiny v procese recyklácie
Fig. 5 Tear index of pulp in the recycling process

V ďalších stupňoch recyklácie mal index dotrhávania v celom rozsahu recyklácie nižšie hodnoty pri sušení pri 120 °C ako pri 80 °C.

Zatiaľ čo index dotrhávania buničiny sušenej pri 80 °C mierne klesal v celom rozsahu, pri buničine sušenej pri 120 °C bol pokles hodnôt väčší a v 4. recyklácii tento pokles hodnoty predstavoval až 51 %.

ZÁVER

Na základe stanovených výsledkov 8-násobnej recyklácie bielenej sulfátovej buničiny možno konštatovať, že v procese opakovaného rozvláknenia, mletia a sušenia dochádza k nevratným zmenám na buničinových vláknach.

Tento efekt sa výraznejšie prejavil pri sušení buničiny pri vyššej teplote (120 °C), o čom svedčia nižšie hodnoty belosti, tržnej dĺžky aj indexu dotrhávania v celom rozsahu 8-násobnej recyklácie.

Pokles belosti buničín po prvom mletí a sušení súvisí s morfológickou štruktúrou vlákien, nakoľko pôvodne hladké vlákna mali vyššiu reflektivitu svetla ako vlákna fibrilované s väčšou väzbovosťou a vyššou mechanickou pevnosťou.

Pri mletí sa menia rozmery a morfológická štruktúra vlákien spojená s hydratáciou [4].

Pri prvom mletí vzorky buničiny v dôsledku fibrilácie zvýšila sa väzbovosť a vzrástli pevnostné vlastnosti. Svedčí o tom 6,5-násobné zvýšenie tržnej dĺžky buničín sušených pri 120 °C a 8-násobné sušenej pri 80 °C. Hodnota indexu dotrhávania dosiahla pri obidvoch teplotách sušenia v rámci prvého mletia a sušenia 6-násobné zvýšenie.

Avšak opakovaným rozvlákňovaním, mletím a sušením v ďalších cykloch sa znižovali pevnostné vlastnosti buničín, o čom svedčí pokles hodnôt tržných dĺžok a indexu dotrhávania v celom rozsahu sledovanej 8-násobnej recyklácie.

Aj keď rozvlákňovanie a mletie spôsobuje absorpciu vody, napučovanie vlákien a fibriláciu, nestačí to na regeneráciu pôvodných vlastností, v dôsledku vyššieho účinku krátenia a uvoľňovania fibríl z vlákien v opakovanej recyklácii.

LITERATÚRA

1. ACKERMANN, CH., GÖTTSCHING, L., PAKARINEN, H. Papermaking potential of recycled fiber. In *Recycled fiber and deinking*, Jyväskylä, 2000, s.359 -438, ISBN 952-5216-7-1
2. ANONYM Recyklace papíru je v celém světě na postupu. In *Papír a celulóza*. 57 (8) 2002. s. 238. ISSN 0031-1421
3. ANONYM Slovenské papírny využívajú stále viac starého papíru z tuzemska. In *Papír a celulóza*. 61 (10) 2006. s.312. ISSN 0031-1421
4. BLÁŽEJ, A., KRKOŠKA, P. *Technológia výroby papiera*.1. vyd. Bratislava: Alfa, 1989. 584 s. ISBN 80-05-0119-3
5. DLHOPOLČEK, J. Vďaka recyklačnému fondu sa i v papierenstve ekologické stáva súčasne ekonomickým. In *Papír a celulóza*. 61 (7-8) 2006. s. 229. ISSN 0031-1421
6. GEFFERTOVÁ, J. Vplyv podielu kôry v štiepkach na vlastnosti buničín. *Dizertačná práca*. DF TU Zvolen, 2003. 166s.
7. GÖTTSCHING, L. General aspects and basic statistics. In *Recycled fiber and deinking*, Jyväskylä, 2000, s.12-23, ISBN 952-5216-7-1
8. MILICHOVSKÝ, M. Recirkulace a recyklace – výzva súčasnosti. In *Papír a celulóza*. 49 (2) 1994. s. 29 – 34. ISSN 0031-1421
9. PUTZ, H.J. Recovered paper grades, quality control, and recyclability. In *Recycled fiber and deinking*, Jyväskylä, 2000, s.61-87, ISBN 952-5216-7-1
10. SOUČEK, M. *Zkoušení papíru*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1977. 339 s.
11. TYMICH, J. Recyklace sběrového papíru – ekologické chování papírenského průmyslu. In *Papír a celulóza*. 62 (7-8) 2007. s. 247. ISSN 0031-1421

SUMMARY

In conclusion, obtained results of octuple recycling of bleached kraft pulp show that the process of repeat defibering, milling and drying causes irreversible modification in pulp fibres.

This effect was markedly proved in pulp drying on higher temperature 120 °C as evidenced by lower brightness, breaking length and tear index values in all recycling range.

Decrease of brightness after first beating and drying depends on morphological structure of fibres. Original smooth fibres have higher light reflectivity than fibrillated fibres. Fibrillated fibres reflect higher binding properties and higher mechanical strength.

Beating causes dimension changes and modification of morphological fibres structure associated with hydratation.

In consequence of fibrillation caused by first pulp beating, the binding and mechanical properties increase. Breaking length of pulp dried at 120 °C increases 6.5 times and for pulp dried at 80 °C it increases 8 times. In both cases of drying temperature value of tear index increases 6 times.

However repeated defibering, beating and drying in following cycles decrease strength properties. This effect is proved by decrease of breaking length and tear index values in all recycling range.

Defibering and beating cause water absorption, fibre swelling and fibrillation but it is no sufficient for regeneration of original pulp properties in consequence of higher effect of abridgement and release of fibrils from fibres in repeat recycling.

Pod'akovanie

Autori d'akujú agentúre VEGA za finančnú podporu pri riešení grantovej úlohy č. 1/3536/06, v rámci ktorej vznikol prezentovaný príspevok.

Adresa autorov:

Ing. Jarmila Geffertová, PhD.

doc. Ing. Anton Geffert, CSc.

Ing. Iveta Čabalová

Katedra chémie a chemických technológií

Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene

T. G. Masaryka 24

960 53 Zvolen

Slovensko

jgeffert@vsld.tuzvo.sk

geffert@vsld.tuzvo.sk

cabalova@vsld.tuzvo.sk