

VPLYV ZVÝŠENÉHO PODIELU DUBA A AGÁTA NA VÝROBU SULFÁTOVEJ BUNIČINY

THE INFLUENCE OF THE INCREASED RATE OF OAK AND BLACK LOCUST ON THE SULPHATE PULP PRODUCTION

Anton Geffert – Vladimír Brilla

ABSTRACT

With the increase of sulphate pulp production from hardwood in pulpmill Mondi BP SCP Ružomberok there also increased significantly the treated rate of heart wood species – oak and black locust that have specific chemical and anatomical composition.

The heart wood species have increased rate of extractives in comparison with non-heart wood species as e.g. beech.

During sulphate cooking and by washing of pulp the extractives from wood material are evolved to process medium in which the colloid dispersions appear. If there is any break of colloid stability in the system, e.g. by increase of concentration of these substances or by changing the temperature, pH, hydrodynamic conditions, the extractives in process medium agglomerate. Then they show their sticky characters and there occur both fixing of extractives on pulp fibers and incrustation of technological equipments.

Single wood species are characterized by the differences in anatomy of cell elements with which it is possible to explain the differences in sulphate cooking process as well as the differences in the mechanical properties of produced pulp.

The objective of this work was to appreciate influence of increased rate of heart wood species (oak, locust) treatment for sulphate pulp production. It was the reason for doing the process experiment CBC (basket cooking).

Key words: oak, black locust, lipophilic extractives, sulphate pulp, pulp properties.

ÚVOD

V procese výroby buničín sulfátovým postupom v najväčšom celulózo-papierenskom závode na Slovensku - Mondi BP SCP, a.s. Ružomberok sa spoločne spracovávajú rôzne druhy listnatých drevín, ktorých meniaci sa podiel má významný vplyv na varný proces. S nárastom výroby sulfátovej buničiny z listnáčov sa značne zvýšil predovšetkým spracovávaný podiel jadrových drevín – duba a agáta, ktoré sú špecifické svojim chemickým, ale aj anatomickým zložením. Jadrové drevo z dôvodu ukladania

jadrových látok v bunkových elementoch je pre kvapaliny prakticky nepriepustné [1-2], čo veľmi sťažuje jeho impregnáciu.

Po chemickej stránke sa jadrové dreviny vyznačujú hlavne zvýšeným podielom extraktívnych látok v porovnaní s nejadrovými drevinami, akou je napr. buk [3]. Extraktívne látky v dreve často ovplyvňujú a podmieňujú chemické a mechanické vlastnosti dreva, najmä stálosť na svetle, zápalnosť, horľavosť a iné [4].

Spracovanie jadrových drevín – duba zimného a duba cerového vo vyššom podiele, môže negatívne ovplyvniť výrobný proces a kvalitatívne parametre vyrábaných buničín [5].

V sulfátovej várke a pri praní nebielenej buničiny sa extraktívne látky uvoľňujú z dreveného materiálu. Málo stabilné prchajú a stabilnejšie prechádzajú do procesného média, v ktorom vytvárajú koloidné disperzie, stabilizované elektrostatickými alebo sférickými mechanizmami. Ak v systéme dôjde k porušeniu koloidnej stability, napríklad zvýšením koncentrácie týchto látok, prípadne náhlou zmenou teploty, pH prostredia, či hydrodynamických podmienok, extraktívne látky nachádzajúce sa v procesnom médiu aglomerujú. Prejavuje sa ich lepivý charakter a dochádza k ich viazaniu na buničínové vlákna, ako aj k vytváraniu nánosov na technologickom zariadení [6].

Niektoré zo sterolov sú esterifikované s mastnými kyselinami. Práve vyššou koncentráciou sterolesterov a voskov v osikovom dreve v porovnaní s ihličnanmi sa zdôvodňuje, prečo osika spôsobuje viac živичných a smolných ťažkostí [7].

Jednotlivé drevinu sa vyznačujú aj rozdielmi v anatómii bunkových elementov, ktorými možno vysvetliť rozdiely v priebehu sulfátového varného procesu ako aj v mechanických vlastnostiach vyrábaných buničín.

Cieľom práce bolo posúdiť vplyv spracovania zvýšeného podielu jadrových drevín – duba a agáta na proces výroby sulfátovej buničiny v porovnaní so spracovaním buka. Na dosiahnutie cieľa boli stanovované vybrané charakteristiky sledovaných drevín a z nich vyrobených buničín s dôrazom na lipofilné extraktívne látky (LEL), ktoré sú v praxi hlavnou príčinou živичných problémov.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na drevosklade celulózy Mondi BP SCP Ružomberok boli z drevín – dub, agát a buk odobraté výrezy s priemerom do 20 cm a dĺžky cca 2 metre. Z daného výberu boli napílené kotúče o hrúbke 5 cm v počte 20 ks z každej drevinu tak, aby kotúče neobsahovali hrče a inak poškodené drevo. Kotúče boli následne odkômené a boli z nich ručne pripravené štiepky potrebných rozmerov.

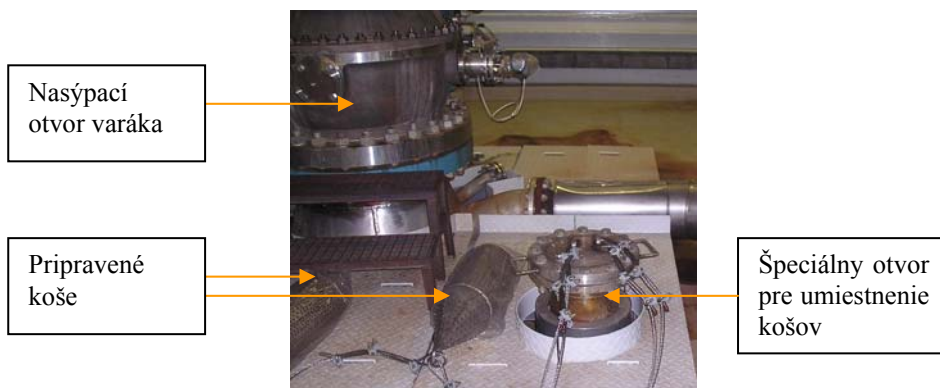
Jedna časť štiepok bola dezintegrovaná na piliny, z ktorých frakcia 0,5 – 1,0 mm bola použitá na stanovenie vybraných chemických charakteristík: benzén-etanolový extrakt, horúcovodný extrakt, acetónový extrakt, lipofilné látky plynovou chromatografiou, lignín podľa Klasona, holocelulóza podľa Wisea [8-9].

Ďalšia časť štiepok bola použitá na prevádzkovú prípravu sulfátovej buničiny CBC procesom (Continuous Batch Cooking), ktorý sa realizuje v Mondi BP SCP Ružomberok a ktorý je jedným z modifikovaných spôsobov vytesňovacieho varenia.

Pri prevádzkovom experimente pomocou tzv. košových várok sa veľká pozornosť kládla na prípravu štiepok a ich spracovanie za rovnakých podmienok varenia.

Pre prípravu buničiny boli použité koše naplnené štiepkami jednotlivých druhov drevín a tiež modelovou zmesou štiepok buk : dub : agát v pomere 60 : 30 : 10. Navážka štiepok do jedného koša bola 2 kg. Frakčné zloženie štiepok použitých pri prevádzkovom pokuse bolo v zhode s prevádzkovými podmienkami.

Po naplnení boli koše so štiepkami umiestnené na špeciálnom lane v hornej a dolnej tretine varáka.



Obr. 1 Otvor pre umiestnenie košov so vzorkami štiepok
Fig. 1 The hole for location of baskets with wood chips samples

Štiepky jednotlivých druhov drevín v košoch boli varené CBC procesom spolu s prevádzkovou zmesou štiepok počas bežnej výroby listnatej buničiny. Parametre várky boli totožné pre všetky košové várky a boli zhodné s prevádzkovými parametrami.

Tab. 1 Parametre CBC varného procesu
Tab. 1 Parameters of CBC cooking process

Drevina	Koncentrácia varného lúhu (EA ako NaOH – g/l)	Varná teplota (°C)	Sulfidita BL (%)	Koncentrácia BL (EA ako NaOH – g/l)
dub	23,5	172,2	27,9	115,2
agát	23,5	173,0	29,1	114,9
buk	23,5	171,7	29,1	115,3
zmes	23,5	172,7	28,5	116,3

Poznámka: EA – efektívne alkálie, BL – biely lúh

Po dokončení varného procesu sa koše vybrali z varáka a vzorky buničín boli ďalej spracovávané v laboratóriách Mondi BP SCP, a.s. Ružomberok a VDL TU vo Zvolene nasledovne:

- dôkladné premývanie teplou vodou (30 °C) do vizuálneho odstránenia čierneho výluhu
- rozvláknenie na laboratórnom PFI mlyne a pri dosiahnutí 500 otáčok ukončené rozvláknenie
- odstredenie buničiny v odstredivke vo VDL TU vo Zvolene, zváženie obsahu a určenie výťažku buničiny
- triedenie neprevarov, ich zváženie a určenie obsahu neprevarov
- ďalšie analýzy buničín.

Vo vypranej buničine bol stanovený výťažok a vybrané chemické charakteristiky nebielených buničín: kappa číslo (STN 50 0258), obsah lignínu (STN 50 0539), obsah alfacelulózy (STN 50 0260), limitné viskozitné číslo podľa STN ISO 5351/1 (ISO 0210).

Časť pripravenej buničiny bola zomletá v PFI mlyne na 28 °SR a 38 °SR v súlade s normou STN 50 0223. Stanovenie stupňa mletia sa robilo na prístroji podľa Shopper-

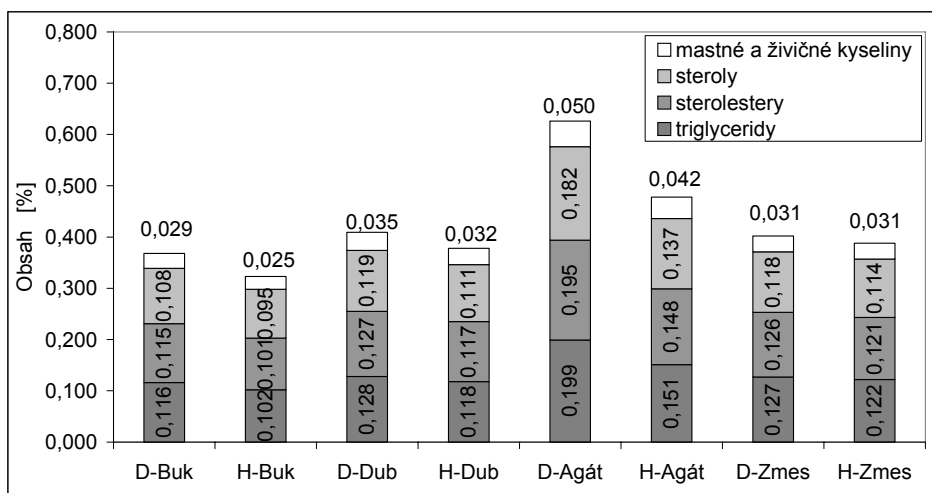
Rieglera (STN ISO 5267-1) a z buničín boli pripravené skúšobné hárky na hárkovači Rapid-Kötchen (STN 50 0218).

Skúšobné hárky sa použili na stanovenie belosti na prístroji Leukometer (STN 50 0240), tržnej dĺžky (STN 50 0340) a indexu dotrhávania (STN 50 0221).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Najväčšie zastúpenie v dreve sledovaných listnáčov majú extraktívne látky rozpustné vo vode. Túto skupinu tvoria: oligosacharidy, monosacharidy, alkoholy, fenoly, soli organických kyselín, soli anorganických kyselín, organické kyseliny, aminokyseliny a vitamíny (6).

Z porovnania obsahu extraktívnych látok (EL) v dreve zisťovaného rôznymi metódami je vidieť značný rozdiel medzi obsahu EL v buku a jadrovými drevinami - dub, agát (obr. 2).

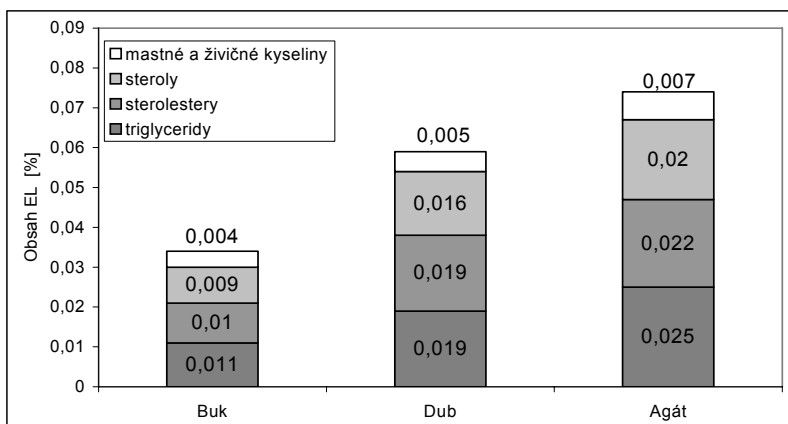


Obr. 2 Obsah extraktívnych látok v dreve
Fig. 2 Content of extractives in wood

Najväčšie zastúpenie extraktívnych látok pri extrakte horúcou vodou mal zo sledovaných drevín agát - 8,39 %, ďalej dub - 5,65 %, v buku bolo zistených 4,4 % EL. Najvyšší obsah extraktívnych látok rozpustných v studenej vode bol zistený u duba 4,62 %, u agáta 3,58 % a u buka bol zistený obsah EL 3,13 %.

Pri benzén-etanolom (BE) extrakte bol zistený najvyšší obsah extraktívnych látok v agáte - 9,19 %, v dube 4,3 % a najnižšie hodnoty boli zistené v buku - 2,81 %.

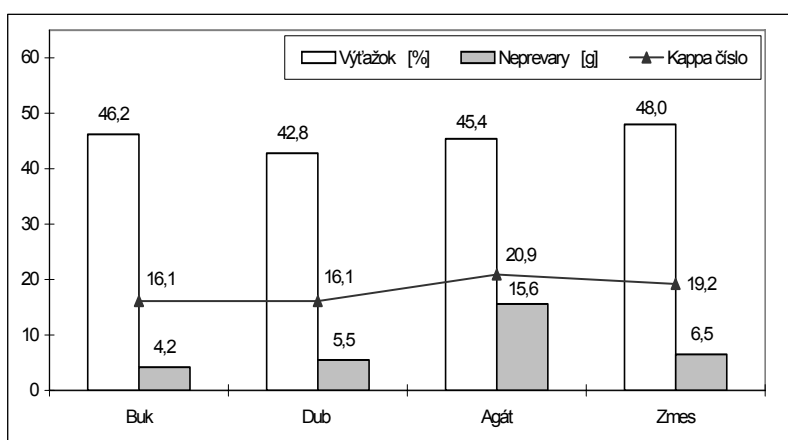
Najvyšší obsah extraktívnych látok extrahovaných v acetóne bol zistený v dreve buka - 0,309 %, u duba to bolo 0,192 % a u agáta 0,187 %. Získaný acetónový extrakt slúžil ďalej na určovanie obsahu lipofilných extraktívnych látok – LEL (obr. 3).



Obr. 3 Obsah lipofilných extraktívnych látok v dreve
Fig. 3 Content of lipophilic extractives in wood

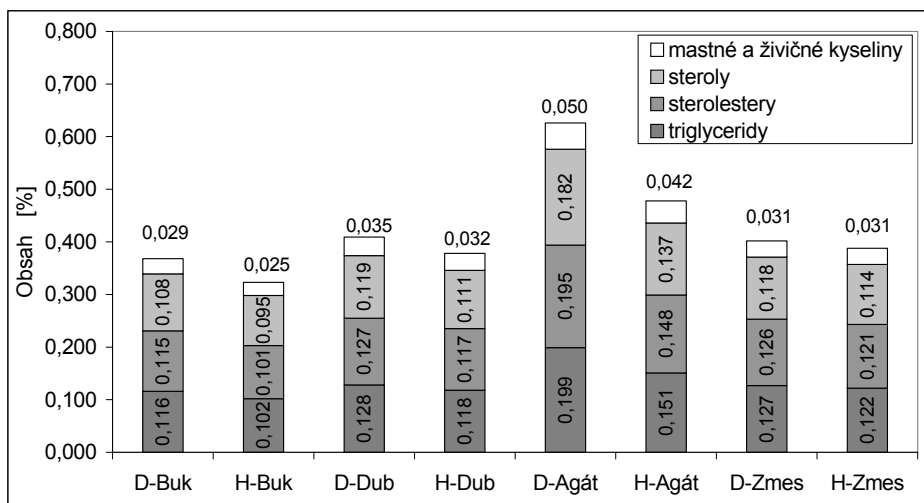
Najviac lipofilných extraktívnych látok (LEL) bolo zistených v dreve agáta a tvorili ich – triglyceridy 0,026 %, sterolestery 0,022 %, steroly 0,020 %, živičné a masťné kyseliny 0,007 % - spolu 0,075 %.

Nižší obsah LEL bol zistený u duba – celkom 0,060 % a najmenej LEL obsahoval buk – 0,034 %, čo je iba polovica z obsahu LEL zisteného u agáta.



Obr. 4 Parametre buničín z košových várok
Fig. 4 Parameters of pulps from basket cooking

Najnižší priemerný výťažok buničiny bol dosiahnutý pri košových várkach duba, najviac neprevarov a najvyššie Kappa číslo bolo zistené u agáta (obr. 4). Extrémne vysoký obsah neprevarov pri košových várkach agáta ukazuje na veľmi zlú impregnovateľnosť tejto dreviny, ak sa varí spoločne s ľahšie impregnovateľnými (priepustnejšími) drevinami. Bol pozorovaný aj rozdiel medzi sledovanými charakteristikami buničiny z hornej a dolnej časti varáka.



Obr. 5 Obsah lipofilných extraktívnych látok v buničninách
Fig. 5 Content of lipophilic extractives in pulp

Z obsahu lipofilných extraktívnych látok (LEL) stanovenom v acetónovom extrakte (obr.3) je vidieť, že najväčšie percentuálne zastúpenie týchto látok – triglyceridov, sterolestero, sterolov, mastných a živičných kyselín, bolo v buničine z agáta.

V buničine z duba bol obsah LEL nižší a takmer zhodný s obsahom LEL zisteným v buničine z modelovej zmesi štiepok, najnižší obsah LEL bol zistený v buničine z buka.

Rozdiel v obsahu LEL bol zistený aj u buničín pripravených zo štiepok z horného a dolného koša, čím by bolo potrebné sa bližšie zaoberať.

ZÁVER

Za živičné ťažkosti je v najväčšej miere zodpovedná lipofilná frakcia EL, z ktorých zmydeliteľné zložky, najmä mastné kyseliny, živičné kyseliny, niektoré sterolestery a glyceridy v alkalických podmienkach sulfátovej várky tvoria rozpustné mydlá. Nezmydeliteľné, hlavne vosky, niektoré sterolestery, diterpénalkoholy a aldehydy, steroly, triterpénalkoholy a mastné alkoholy netvoria mydlá, a majú tendenciu vytvárať aglomeráty a usadzovať sa na zariadení. Kvalitatívna a kvantitatívna analýza takej pestrej zmesi látok je náročná, ale pre hľadanie možnosti znižovania živičných problémov nevyhnutná.

Na základe dosiahnutých výsledkov je možné urobiť nasledovné závery:

- výsledky chemických analýz sledovaných drevín – duba, agáta a buka potvrdili značné rozdiely v obsahu a charaktere stanovených extraktívnych látok
- jadrové dreviny dub a agát majú vyšší obsah lipofilných extraktívnych látok (LEL) ako nejadrová drevina – buk
- v dreve agáta bol zistený až dvojnásobne vyšší obsah LEL, z čoho možno usudzovať na jeho ťažšiu spracovateľnosť na buničinu
- najväčšie zastúpenie LEL v sledovaných drevinách mali triglyceridy
- u vyrobených buničín bol najvyšší obsah LEL zistený v buničine pripravenej z agáta

- najväčšie zastúpenie LEL v skúmaných buničinách mali rovnako ako v dreve triglyceridy
- najvyšší podiel neprevarov bol zistený v buničine pripravenej z agáta
- pri výrobe buničín z jadrových drevín možno z pohľadu množstva a charakteru zistených extraktívnych látok očakávať zvýšený výskyt živičných problémov vo výrobe
- z pohľadu obsahu LEL je najproblematickejšie spracovanie agátového dreva na buničinu

LITERATÚRA

1. ČUNDERLÍK, I.: Vplyv skladovania dreva na vlastnosti dreva a celulózu. Výskumná správa pre SCP, a.s. Ružomberok, Drevárska fakulta TU vo Zvolene, katedra náuky o dreve, 2003, 25 s.
2. ČUNDERLÍK, I., HUDEC, J.: Vplyv skladovania guľatiny buka a duba na ich vybrané fyzikálne a mechanické vlastnosti pri výrobe buničiny. In: *Papír a celulóza*, 62, (7-8), s. 252-256. ISSN 0031-1421
3. GEFFERTOVÁ, J., GEFFERT, A., FURTÁK, V.: Vplyv rozdielnych charakteristík jedrového a beľového dubového dreva na vybrané charakteristiky sulfátových buničín. In: *Acta facultatis xylogiae*. XLVIII, 2/2006, s. 23-32. ISSN 1336-3824
4. BLÁŽEJ, A. a i.: *Chémia dreva*. 1. vyd. Bratislava : Alfa, 1975. 221 s.
5. GEFFERTOVÁ, J., HANZEL, P.: Dub zimný a dub cerový v procese sulfátovej várky. In: *Vybrané procesy pri spracovaní dreva : VII. medzinárodné sympóziu*, Zvolen : TU vo Zvolene, 2007, 10 s. (publikované v elektronickej forme na CD) ISBN 978-80-228-1768-4.
6. VÝBOHOVÁ, E.: Vplyv skladovania na obsah lipofilných extraktívnych látok v dubových štiepkach In: *Vybrané procesy pri spracovaní dreva : VI. medzinárodné sympóziu*, Zvolen : TU vo Zvolene, 2005, s. 199-204 (publikované v elektronickej forme na CD) ISBN 80-228-1484-9
7. KEREKEŠ, J., LUŽÁKOVÁ, V., ŠURINA, I.: Analýza sterolových štruktúr v zmesi lipofilných extraktívnych látok. In: *Zborník z konferencie „Buničina a papier – technológia, vlastnosti, životné prostredie“*. Bratislava : STU, 2001, s. 227-232. ISBN 80-227-1566-2
8. KAČÍK, F., SOLÁR, R.: *Analytická chémia dreva*. 1.vyd. Zvolen : TU, 2000. 369 s. ISBN 80-228-0882-0
9. KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., VEKOVÁ, V., BUBENÍKOVÁ, T.: Analýza lipofilných extraktívnych látok z dreva a drevných materiálov plynovou chromatografiou. In: *Vybrané procesy pri spracovaní dreva : V. medzinárodné sympóziu*, Zvolen : TU vo Zvolene, 2004, s. 186. OSBN 80-228-1329-X

SUMMARY

The results of the operating experiment of CBC (Continuous Batch Cooking) – basket cooking show that heart wood species (oak, black locust) have the significant influence on sulphate cooking process.

The differences in chemical composition of examined wood species and pulp prepared from these wood species show that heart wood species need different conditions for cooking to achieve the final kappa number than comparative beech wood.

The higher values of incrustating substances in pulp prepared from locust show that black locust wood needs harder conditions for cooking (higher H-factor) that would mean lower kappa number of pulp for other processed wood species and prepared pulp would have worse mechanical properties.

The determined differences of pulp characteristics from top and bottom basket point at different cooking in all digester capacity

In the case of the treatment of the increased rate of oak wood for sulphate pulp we can expect little increase of cooking chemicals consumption. With increased treatment of locust wood the

cooking chemicals consumption will increase more significantly and it will signify increase of production costs by actual decrease of quality of produced pulp.

Pod'akovanie

Autori ďakujú grantovej agentúre VEGA za finančnú podporu pri riešení projektu 1/2404/05, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok.

Adresa autorov:

doc. Ing. Anton Geffert, CSc.
Katedra chémie a chemických technológií
Drevárska fakulta Technickej univerzity vo Zvolene
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
geffert@vsld.tuzvo.sk

Ing. Vladimír Brilla, PhD.
Mondi BP SCP, a.s. Ružomberok
Bystrická cesta 13
034 17 Ružomberok
brilla.vlado@centrum.sk