

PRIEPUSTNOSŤ HÁRKOV PRE VZDUCH A NAPÚČANIE BUNIČINOVÝCH VLÁKIEN V PRIEBEHU RECYKLÁCIE A STARNUTIA

AIR PERMEABILITY OF SHEETS AND SWELLING OF PULP FIBERS DURING RECYCLING AND AGEING

Jarmila Geffertová – Anton Geffert – Blažej Seman

ABSTRACT

The aim of the article was to point out the changes in air permeability and the swelling ability of the pulp fibers during recycling and simulated ageing.

The effect of the repeated drying during recycling was proved by increase of the pulp sheets air permeability by about 56 % (from 2093 to 1498 ml·min⁻¹). The effect of recycling and simulated ageing caused the increase in permeability by about 59 % (from 2093 to 5145 ml·min⁻¹).

The whole range of recycling and follow-up ageing resulted in decrease of the swelling ability. The pulp fibers reached their maximum swelling after the 300-second-long contact with water at 0th recycling (44.4 %). Swelling decreased to 33.7 % during 8 recycling cycles. The common effect of recycling and ageing was proved by decrease of swelling as for 18.5 %.

Keywords: kraft pulp, recycling, simulated ageing, air permeability, swelling.

ÚVOD

Priemyselný rozvoj spoločnosti prináša so sebou aj negatívny dopad na životné prostredie a recyklácia poskytuje čiastočné riešenie tejto problematiky. Celosvetovým trendom je aj opätovné využitie starého papiera recykláciou sekundárnych vlákien, čím sa šetrí drevná surovina, znižuje sa špecifická spotreba energie a vody na jednotku výroby papiera a zároveň sa prispieva k ochrane životného prostredia.

V súčasnosti sa upúšťa od chápania recyklácie ako opätovného a ďalšieho využívania odpadov a zdôrazňuje sa charakteristický znak recyklácie a to hľadisko dvojnásobného zmiernenia zaťaženia životného prostredia (environmental impact reducing). Tieto hľadiská pôsobia buď samostatne, alebo súčasne, pričom sa využitie odpadov nemusí obmedzovať iba na jeden či dva výrobné procesy. Často ide o celý reťazec procesov, v ktorých sa menia odpady na iné výrobky a materiály. Pre niektorý proces má význam využitie druhotnej suroviny, v inom je významná ochrana životného prostredia, niekedy sú významné obidve hľadiská. Tu hrá rozhodujúcu úlohu komplexné posúdenie celého recyklačného procesu v zmysle jednotlivých výrobných procesov (GEFFERT, GEFFERTOVÁ 2002).

V rámci CEPI (Confederation of European Paper Industries), kde sa ročná výroba papiera a lepenky pohybuje okolo 100 mil. ton, sa v posledných rokoch spotrebovalo viac zberového papiera ako primárnych buničínových vlákien.

Skúsenosti získané pri využívaní starého papiera ukázali, že tieto vlákna majú odlišné vlastnosti ako primárne čerstvo pripravené vlákna (BLECHSCHMIDT 1979, NORDMAN 1976, LAIVNS a SCALLAN 1993, HUBBE *et al.* 2007, HOWARD 1990, 1994, 1995, NAZHAD a PASZNER 1994, PHIPPS 1994, ACKERMANN *et al.* 2000, SHAO a HU 2002, HUBBE a ZHANG 2005, NAZHAD 2005, GEFFERTOVÁ a GEFFERT 2012). S rastúcim počtom cyklov použitia sa vlákna nevrátne opotrebúvajú a menia svoje vlastnosti. Pri optimálnom využití sekundárnych vlákien je potrebné vziať tieto zmeny do úvahy.

Čiastočnú regeneráciu ich pôvodných vlastností - absorpciu vody, napučiavanie vlákien, ovplyvňuje rozvlákňovanie, mletie a sušenie. Opakované mletie a sušenie vo viacerých výrobných cykloch má však za následok postupný pokles napučiavacej schopnosti, ktorá podmieňuje väzbovú schopnosť vlákien. Tieto zmeny sa následne prejavujú vo vlastnostiach papiera (BLAŽEJ, KRKOŠKA 1989).

Papier postupom času podlieha starnutiu, čo je vzhľadom na jeho široké využitie nežiadúci jav. Vzhľadom na dlhodobý proces prirodzeného starnutia papiera, ktoré prebieha desiatky až stovky rokov, sa urýchlené starnutie simuluje vplyvom vonkajších podmienok ako sú - teplo, vlhkosť, žiarenie (MATTON *et al.* 1991).

Cieľom tohto príspevku je poukázať na zmeny napučiavacej schopnosti buničínových vlákien a priepustnosti pre vzduch v priebehu recyklácie a simulovaného starnutia.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na sledovanie zmien vybraných charakteristík recyklácie a starnutia bola použitá bielená sulfátová buničina pripravená zo zmesi listnatých drevín z Mondi SCP Ružomberok.

Buničínové vlákna boli podrobené 8-násobnej recyklácii, čo možno považovať za postačujúce, nakoľko v praxi sa bežne uvádza 4 až 5-násobné opakované využitie buničínových vlákien.

V priebehu recyklácie sa buničina spätne vracala do procesu rozvláknenia, domieľania a sušenia, pričom hodnota mletia bola zvolená 29 °SR z dôvodu dosiahnutia dostatočných pevností papierových hárkov bez zbytočného oslabovania vlákien a zabezpečenia možnosti ďalšej recyklácie.

Pre sledovanie vplyvu teploty sušenia na vybrané charakteristiky buničínových vlákien bola zvolená teplota 100 °C, ktorá by mala zachytiť pôsobenie bežne používanej teploty.

Z každého stupňa recyklácie bola odobratá časť vzorky buničiny na prípravu hárkov, na ktorých sa sledovali vybrané fyzikálne charakteristiky:

- priepustnosť pre vzduch STN ISO 5636-1 (50 0322)
- napučanie metóda SOLÁR *et al.* 2006.

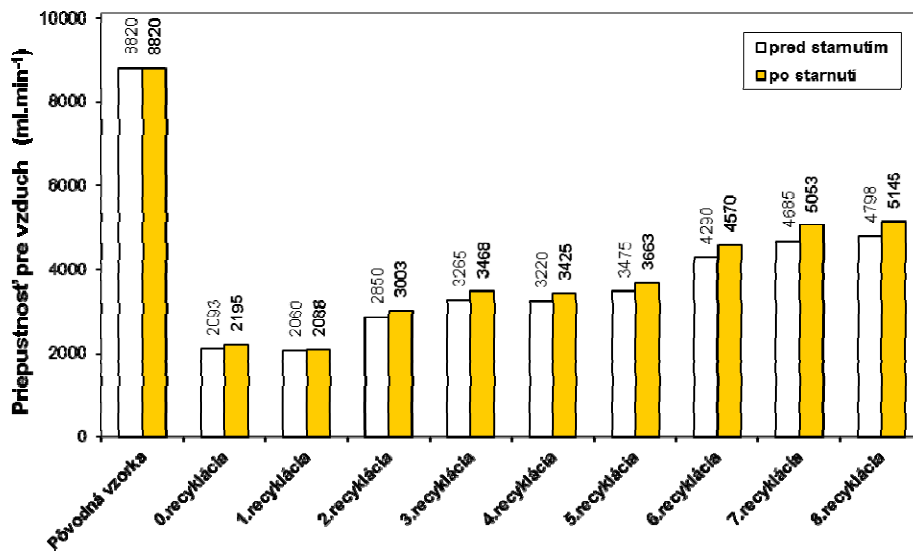
Urýchlené starnutie bolo simulované na buničínových hárkoch po každom stupni recyklácie podľa normy ISO 5630-4 (50 0375), postup B, pri ktorom boli vzorky vystavené pôsobeniu tepla za sucha pri teplote (150 ± 2) °C po dobu 24 h ± 10 min.

Na hárkoch po urýchlenom starnutí boli stanovené vybrané fyzikálne charakteristiky (priepustnosť pre vzduch, napučanie) a boli vyhodnotené ich zmeny v dôsledku urýchleného starnutia po každom stupni recyklácie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na buničinových hárkoch, pripravených po jednotlivých stupňoch recyklácie a ich následným starnutím, bola stanovená priepustnosť pre vzduch, ktorá charakterizuje pórovitosť papiera, kartónu alebo lepeniek. Priepustnosť pre vzduch je určená priechodnými pórmí v štruktúre papiera, ktoré spájajú obe strany a umožňujú prúdenie vzduchu v smere tlakového spádu. Je závislá na pórovitosti papiera a klesá s rastúcim stupňom mletia, obsahom plnív a zaglejenia (SOUČEK 1977).

Priebeh zmien priepustnosti v priebehu recyklácie a starnutia tých istých hárkov papiera je znázornený na obr. 1.



Obr. 1 Zmeny priepustnosti pre vzduch v priebehu recyklácie a starnutia.

Fig. 1 The air permeability changes during recycling and ageing.

Najvyššie hodnoty priepustnosti boli stanovené na hárkoch z pôvodnej nemletej buničiny, nakoľko išlo len o nefibrilované odvodnené a vysušené vlákna bez prídavku papierenských prípravkov.

Odolnosť týchto vlákien proti simulovanému starnutiu bola vysoká, o čom svedčí rovnaká hodnota priepustnosti tých istých hárkov po starnutí.

Nultou recykláciou v dôsledku mletia (29 °SR) sa zväčšila väzbová plocha a vlákna v hárku vytvorili súdržnejšiu sieťnicu vlákien s väčšou väzbovosťou. Tým sa zmenšil priestor medzi vláknami a priepustnosť (aj porozita) hárku papiera prudko klesla.

V dôsledku simulovaného starnutia sa priepustnosť zvýšila v celom rozsahu recyklácie.

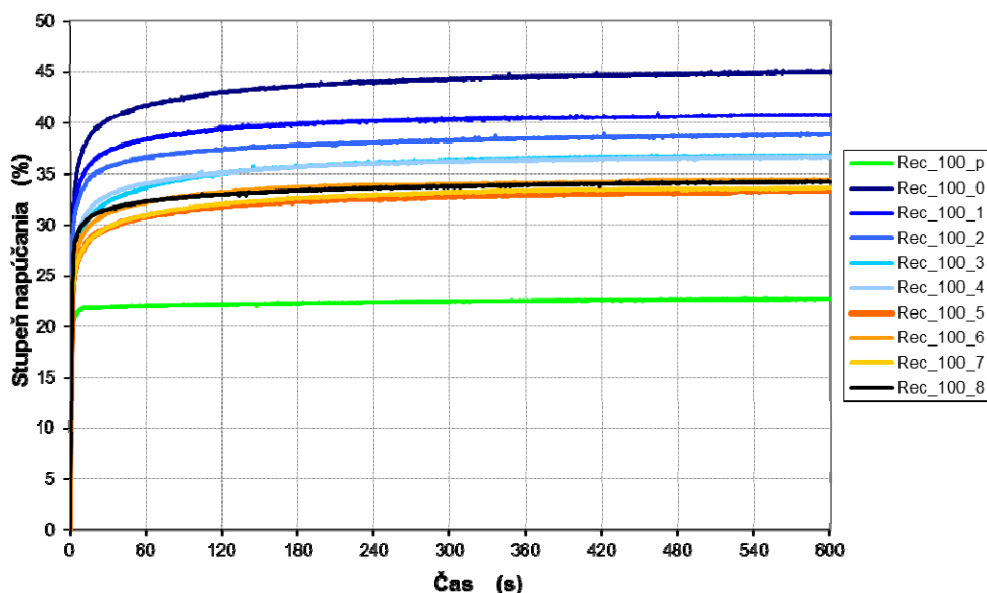
Namerané hodnoty priepustnosti pred a po starnutí v priebehu recyklácie (obr. 1) poukazujú na to, že v dôsledku starnutia vplyvom zvýšenej teploty dochádza k rohovateniu vlákien, väčšej pórovitosti papiera a tým k zvýšeniu jeho priepustnosti pre vzduch. ELLIS a SEDLACEK (1993) uvádzajú, že opakovaným sušením sa znižuje obvod vlákien okolo 7 %.

Ďalším sledovaným fyzikálnym parametrom bolo napúčanie buničinových vlákien. Teória napúčania buničinových vlákien vychádza z teórie napúčania dreva a bola sledovaná pomocou jednoduchej metódy vyvinutej na Drevárskej fakulte TU vo Zvolene (SOLÁR *et al.* 2006).

Zatiaľ čo v dreve je obsah voľných –OH skupín značne obmedzený v dôsledku blokácie lignín-sacharidových väzieb, u bielených buničínových vlákien je ich obsah oveľa vyšší a napúčanie je intenzívnejšie.

Výsledky merania napúčania buničínových hárkov v procese recyklácie pred starnutím sú zaznamenané na obr. 2. Z tvaru daných závislostí možno konštatovať, že rýchlosť napúčania buničínových vlákien je najvyššia v priebehu prvých sekúnd kontaktu s vodou pričom najnižšie napúčanie mali hárky pripravené z pôvodných nemletých buničín. Maximálne napúčanie dosiahli buničínové vlákna po 0. recyklácii, teda po prvom mletí a schopnosť vlákien napučiať sa s počtom recyklácií znižovala. Napúčanie buničínových hárkov od 5. až po 8. recykláciu sa pohybovalo už iba vo veľmi úzkom rozmedzí.

Recyklované vlákna sú menej hydrofilné ako pôvodné vlákna a ako uvádza TAKAYUKI (2002), bolo pozorované mimoriadne zvýšenie kontaktného uhla s vodou, čo súvisí s inaktiváciou povrchu vlákien pri recyklácii, čiže s „nevratným rohovatením“.



Obr. 2 Priebeh napúčania recyklovaných buničínových vlákien pred starnutím.
Fig. 2 The course of swelling of the recycled pulp fibers before ageing.

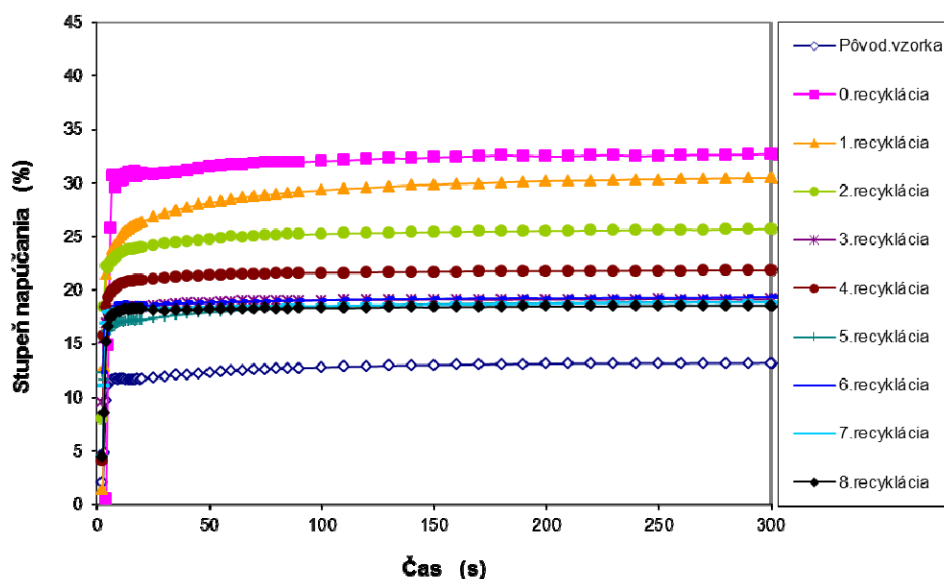
Na obr. 3 sú výsledky napúčania recyklovaných vlákien po simulovanom starnutí.

Schopnosť buničínových hárkov napučiať po starnutí je v nižšej oblasti hodnôt oproti nestarnutým recyklovaným buničínám.

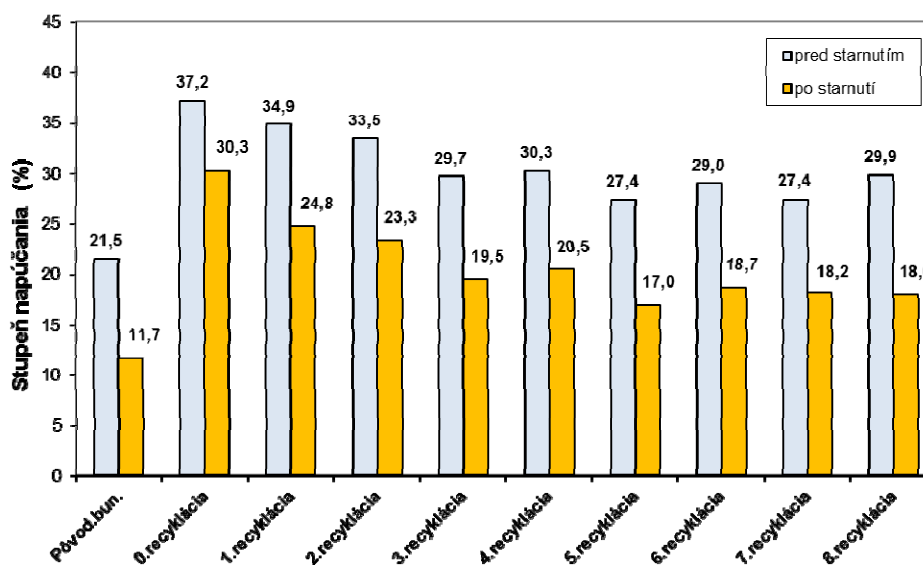
Najvyššie hodnoty napúčania boli zaznamenané opäť pri buničínových hárkoch po 0. recyklácii a so zvyšujúcim sa počtom recyklácií klesali. Najnižšie napúčanie bolo stanovené pri hárkoch z pôvodnej nemletej buničiny. Od 5. po 8. recykláciu bolo opäť zaznamenané veľmi úzke rozmedzie napúčania (obr. 3), z čoho možno usudzovať na dosiahnutie maximálneho zrohovatenia buničínových vlákien po 4. recyklácii.

Na obr. 4 a 5 je znázornené napúčanie buničínových hárkov v jednotlivých stupňoch recyklácie po 10 s a po 300 s vzájomného kontaktu s vodou.

Už po 10 sekundách sa prejavil rozdiel medzi napúčaním hárkov pred a po starnutí (obr. 4). Zatiaľ čo, pri pôvodnej buničine tento rozdiel predstavoval 9,8 %, po 8. recyklácii to bolo 11,9 %.



Obr. 3 Priebeh napúčania recyklovaných buničínových vlákien po starnutí.
Fig. 3 The course of swelling of the recycled pulp fibers after ageing.



Obr. 4 Napúčanie po 10 s.
Fig. 4 Swelling after 10 s.

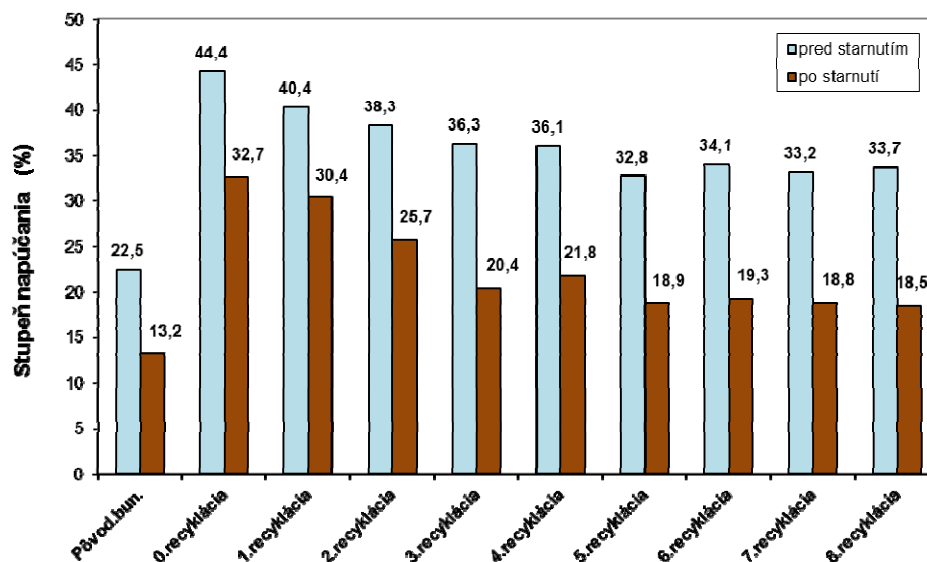
Po 300 sekundovom kontakte s vodou pri hárkoch z pôvodnej buničiny rozdiel predstavoval 9,3 % a pri hárkoch po 8. recyklácii to bolo 15,2 % (obr. 5).

Napúčanie buničínových hárkov sa po 5. recyklácii menilo len veľmi málo, aj napriek tomu, že buničina sa pred každým stupňom recyklácie domieľala na pôvodnú hodnotu.

Podľa WOODWARDA (1996) mletie, ako jedna z najdôležitejších operácií pre získanie papierového potenciálu recyklovaných vlákien, môže čiastočne zvrátiť proces rohovatenia recyklovaných buničínových vlákien, nakoľko mletie zvyšuje ohybnosť vlákien, zlepšuje väzbovosť a pevnosť.

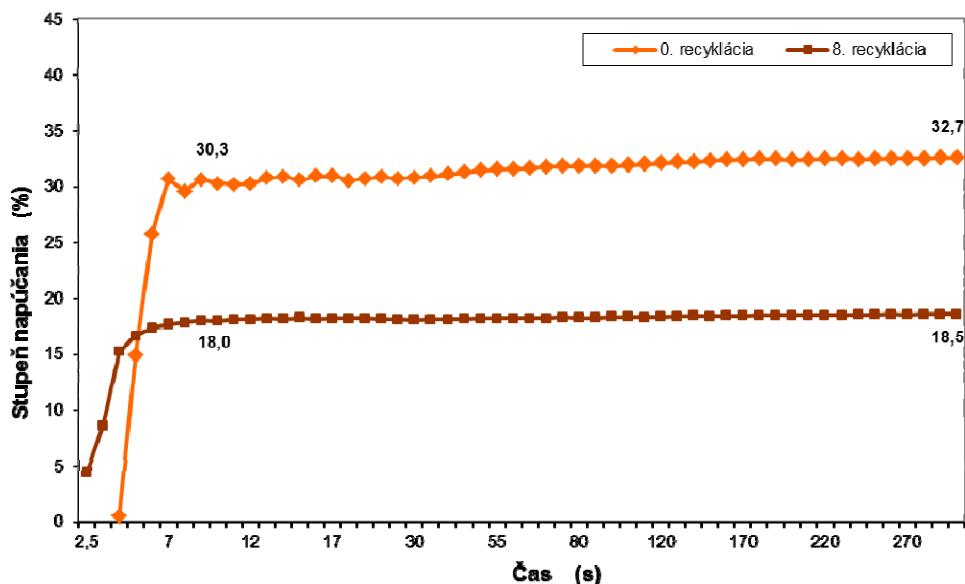
Mnohí vedci (STONE a SCALLAN 1966, DE RUVO a HTUN 1983) dospeli k záverom, že strata schopnosti buničinových vlákien opätovne napučiavať je spôsobená uzavretím pórov v buničinových stenách a neschopnosťou mnohých pórov znovu sa otvoriť pri opätovnom namočení.

Na obr. 6 je priebeh napučania buničinových hárkov po simulovanom starnutí po 0. a 8. recyklácii.



Obr. 5 Napučanie po 300 s.

Fig. 5 Swelling after 300 s.



Obr. 6 Priebeh napučania po starnutí.

Fig. 6 The course of swelling after ageing.

Buničinové hárky po 0. recyklácii, čiže po prvom mletí a starnutí, sú viac schopné napučiavať pri kontakte s vodou ako buničinové hárky po 8. recyklácii. Opakované sušenie v každom stupni recyklácie a starnutie spôsobilo zrohovatenie povrchu vlákien a ani opakované domieľanie nebolo schopné tento proces zvrátiť.

ZÁVER

Vplyv opakovaného sušenia v jednotlivých stupňoch recyklácie sa prejavil zvýšenou priepustnosťou buničínových hárkov. Pôsobením urýchleného starnutia sa hodnoty priepustnosti ešte zvýšili, ako dôsledok rohovatenia a zmrašťovania vlákien.

Zároveň sa znížila schopnosť buničínových vlákien opätovne napučiať v celom rozsahu recyklácie a následného starnutia. Rohovatenie vlákien je sprevádzané uzatváraním pórov v stenách buničínových vlákien, vzájomným blokovaním voľných –OH skupín a inaktíváciou povrchu vlákien. Dosiahnuté výsledky ukazujú, že buničínové vlákna v podmienkach nášho experimentu dosiahli po 4. recyklácii najnižšie hodnoty napúčania a ani mletie tento proces nezmenilo.

LITERATÚRA

- ACKERMANN CH., GOTTSCHING L., PAKARINEN H. 2000. Papermaking potential of recycled fiber. In *Recycled fiber and deinking*, Papermaking Sci. Technol.Ser., Fapet Oy, Helsinki, Ch. 10, 2000. p. 358–438. ISBN 952-5216-07-1.
- BLAŽEJ A., KRKOŠKA P. 1989. *Technológia výroby papiera*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1989. 584 s. ISBN 80-05-00119-3.
- BLECHSMIDT O. 1979. *Altpapier-Faserstoff für die Papiererzeugung*. Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1979.
- DE RUVO A., HTUN M. 1983. Fundamental and practical aspects of paper-making with recycled fibers. In *The Role of Fundamental Research in Paper Making*, Brander(ed.), Mechanical Engineering Pub., Ltd., London, Vol.1, s. 195–225.
- ELLIS L. , SEDLACEK K. 1993 *Recycled vs.virgin fiber characteristics: a comparison*. Tappi J., 76: 143.
- GEFFERTOVÁ J. GEFFERT A. 2012. Zmeny listnáčovej sulfátovej buničiny v procese recyklácie. 1.vyd. Zvolen: TU vo Zvolene, 2012. s. 63. ISBN 978-80-228-2413-2.
- HOWARD R.C. 1990. The effects of recycling on paper quality. *J. Pulp paper Sci.* 16(5): 143–149.
- HOWARD R.C. 1994. Fundamental problem in recycling. *Prog. Paper Recycling* 3(3): 66–70.
- HOWARD R.C. 1995. The effects of recycling on paper quality. *Technology of paper recycling*, R.W.J. Mc Kinney (ed.), blackie Academic, London, Ch. 6, p. 180–203.
- HUBBE M. A. *et al.* 2007. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A Review. *BioResources*. 2(4): 739–788. ISSN 1930-2126.
- HUBBE M. A., ZHANG M. 2005. Recovered kraft fibers and wet-and dry-strength polymers. In *TAPPI 2005 Practical Papermarkes Conf.*, TAPPI Press, Atlanta.
- LAIVINS G. V., SCALLAN A. M. 1993. The mechanism of hornification of wood pulps. *Products of Papermaking*, Oxford, 1993, C.F.Baker (ed.) Pira International, Leatherhead, Surrey, UK, 2: 1235–1259.
- MATTON P., KRKOŠKA P., MIŠOVEC P., THOLTOVÁ A. 1991. Starnutie papiera glejeného rôznymi glejivami. *Papír a celulóza*, 1991, 46(3): 41. ISSN 0031-1421.
- NAZHAD M. M. 2005. Recycled fiber quality-A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 11(3): 314–329.
- NAZHAD M. M., PASZNER L. 1994. Fundamentals of strength loss in recycled paper. *Tappi J.*, 1994, 77(9): 171–179. ISSN 0039-8241.
- NORDMAN L. 1976. The applicability of recycling fiber to different papwe qualities. In *Sekundárne vlákna a ich využitie v papierenskom priemysle*. Eucepa symposium, Bratislava 1976.
- PHIPPS J. 1994. Effects of recycling on the strength properties of paper. *Paper Technol.* 35(6): 34–40.
- SHAO S.Y., HU K.T. 2002. Hornification of recycled fiber. *China Pulp Paper*, (2): 57-60.

- SOLÁR R., MAMOŇ M., KURJATKO S., LANG R., VACEK V. 2006. A simple method for determination of kinetics of radial, tangential and surface swelling of wood. *Drvna industrija*. 2006, 57(2): 75–82. ISSN 0012-6772.
- SOUČEK M. 1977. *Zkoušení papíru*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1977. 339 s.
- STONE J. E., SCALLAN A. M. 1966. Influence of drying on the pore structures of the cell wall. In *Consolidation of the Paper Web*, Trans. Symp. Cambridge, Sept. 1965, f.Bolam (ed.), Tech. Sec. British Paper and Board Makers' Assoc. Inc. London, Vol. 1, s. 145-174.
- TAKAYUKI O. 2002. The Effects of Recycling on Pulp and Paper Properties. *Japan TAPPI Journal*. 2002, 56(7): 986–992. ISSN 0022-815X.
- WOODWARD T. W. 1996. Recycled fiber types, processing history affect pulp behavior during papermarking. www.paperrecovery.eu, 2007.

Pod'akovanie

Autori ďakujú agentúre VEGA – SR č. 1/0272/11 za finančnú podporu pri riešení projektu, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok.

Adresa autorov

doc. Ing. Jarmila Geffertová, PhD.
doc. Ing. Anton Geffert, CSc.
Ing. Blažej Seman
Technická univerzita vo Zvolene
Drevárska fakulta
Katedra chémie a chemických technológií
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovensko
geffertová @tuzvo.sk
geffert@tuzvo.sk
xsemanb@is.tuzvo.sk