

UPORABA CO₂ V TEHNOLOŠKEM PROCESU IZDELAVE KARTONA

THE USE OF CO₂ IN TECHNOLOGICAL PROCESS OF PAPERBOARD MAKING

Branka Viltušnik^{1*}, Helmut Gutenberger², Mojca Poberžnik¹, Aleksandra Lobnik³

IZVLEČEK

Raziskava v slovenski proizvodnji kartona je bila izvedena z namenom izboljšati tehnološki proces izdelave kartona z uvajanjem ogljikovega dioksida (CO₂) v papirno snov. Naraščanje uporabe recikliranih vlaken in uvajanje zaprtih krogotokov predstavljata priložnost za optimizacijo obratovalnih stroškov in za zmanjševanje vplivov na okolje. Reciklirana vlakna in povratne vode so namreč glavni izvor onesnaženja papirne snovi z mikroorganizmi. Prisotnost mikroorganizmov v papirni snovi privede do nihanja pH vrednosti, kar vpliva na proces raztapljanja oziroma obarjanja kalcijevega karbonata (CaCO₃), ki se v papirni industriji uporablja kot polnilo.

Raziskava je pokazala, da uvajanje CO₂ v papirno snov stabilizira tehnološke pogoje, saj ohranja karbonatno ravnovesje v mokri fazi izdelave kartona. Poraba kemikalij (aluminijev sulfat, biocidi, fiksirna sredstva in retencijska sredstva) se mora zaradi stabilizacije pH vrednosti znižati. Končni rezultat se odraža v zanesljivejši proizvodnji in znatno boljši kakovosti papirnih izdelkov.

Ključne besede: papirna snov, karbonatno ravnovesje, CO₂, karton.

ABSTRACT

Research in the Slovenian paperboard production was carried out in order to improve the cardboard technological process by introducing carbon dioxide (CO₂) into the paper pulp. Usage of an increased share of recycled fibres and implementation of closed circular processes can reduce the environmental impacts and operational costs. On the other hand, recycled fibres and process-waters are the main source of paper pulp microbiological pollution. The presence of microorganisms in paper pulp leads to pH variations and uneven dissolving of CaCO₃ that is nowadays increasingly used as a filler. Presented research results indicated that the introduction of CO₂ into the paper pulp stabilized technological conditions by keeping the carbonate equilibrium constant in the wet phases. Consumption of chemicals (aluminium sulphate, biocides, fixing and retention agents) was reduced as the pH value was stabilized. Finally, the improved technological process reflected in a more reliable production and a significantly better quality of the paper product.

Key words: paper pulp, carbonate equilibrium, CO₂, paperboard.

1 UVOD

Industrija papirja je eden izmed večjih porabnikov vode, ki se večinoma uporablja za pripravo papirne snovi [1]. Vzpostavitev zaprtih vodotokov v proizvodnem procesu predstavlja gospodarske in ekološke prednosti, kljub povečanju nekaterih ekoloških parametrov, kot so biološka potreba po kisiku (BPK) in kemijska potreba po kisiku (KPK) [2]. V papirni industriji je zelo pomembno, da so vzpostavljeni optimalni tehnološki pogoji, saj se s tem zmanjšajo izgube in obremenitve tehnoloških vod ter se zagotovi ustrezna kakovost končnega izdelka, to je papirja ali kartona [3].

Uporaba recikliranih vlaken kot surovine v proizvodnji papirja in kartona prinese ekonomske in ekološke prednosti, kljub potrebi po nekaterih dodatnih postopkih čiščenja pred uvajanjem sekundarne surovine v proces [4, 5]. Po drugi strani pa so onesnažena reciklirana

vlakna glavni vzrok za razvoj in rast mikroorganizmov, kot so bakterije, plesni, kvasovke in alge v papirni snovi, kar povzroča neugodne okoliščine v proizvodnji papirja [3, 6, 7].

Na kakovost izdelka močno vpliva raztapljanje kalcijevega karbonata (CaCO₃), ki se pogosto uporablja kot polnilo v papirni industriji. Kalcijev karbonat (CaCO₃) se raztaplja pri pH, nižjem od 8, ter v vodi razpade na kalcijeve ione (Ca²⁺) in ogljikov dioksid (CO₂) [8]. Presežek Ca²⁺ ionov povzroči nastanek sedimentov, umazanije in lukenj v izdelku. Kalcijevi ioni (Ca²⁺), ki z vlakni v snovi ne reagirajo selektivno, lahko pridejo v kontakt z drugimi raztopljenimi ioni in kemikalijami ter tvorijo CaCO₃, CaSO₄, Ca-oksalate in Ca-mila, ki so razlog za pojav mikro- in makrolepljivih snovi [9, 10]. Razlike v koncentraciji Ca²⁺ ionov povzročajo videz umazanije na končnem izdelku [3]. Večja količina prostih Ca²⁺ ionov v raztopini zahteva več dodatnih kemikalij in polimerov za strjevanje papirne snovi v tehnološkem

procesu izdelave papirja ali kartona, kar je povezano tako z višjimi stroški, kot tudi z vplivi na okolje.

Ogljikov dioksid (CO₂) je dobro topen v suspenziji papirne snovi; ni toksičen, ob kontroliranem vnosu ni koroziven in deluje kot pufer [10]. Namen uporabe CO₂ v proizvodnji papirja in kartona je stabilizacija pH vrednosti in vsebnosti Ca²⁺ ionov skozi proizvodno linijo. Korelacijo med Ca²⁺ ioni in dodajanjem CO₂ je preučeval Domingo s sodelavci [11].

Z dodatkom CO₂ v papirno snov lahko uspešno nadomestimo uporabo mineralnih kislin, ki se običajno uporabljajo v papirni industriji za nevtralizacijo [10]. C. Leigraf in sodelavci so poročali o konvencionalnem procesu nevtralizacije z žveplovo kislino, ki so jo nadomestili s CO₂. Z uporabo CO₂ so se izognili slabostim žveplove kisline, kot so pojav korozije in nastanek mavca. Sistem je postal bolj stabilen, prav tako ni bilo večjih nihanj pH vrednosti [12].

Med mnogimi pristopi za optimizacijo tehnološkega procesa in zmanjševanje okoljskih onesnaženj proizvodnje kartona se je uvajanje CO₂ v proizvodno linijo kartona izkazalo kot perspektiven način za prilagoditev in nadzor nihanj, kot tudi za njihovo stabilizacijo. V okviru predstavljene raziskave smo obdelali vpliv uvajanja CO₂ v proizvodno linijo kartona na nekatere ključne procesne parametre, kot so pH vrednost, skupna trdota, m-alkalitet, KPK (kemijska potreba po kisiku), retencija in čas odvodnjavanja. Poudarek je na zmanjšanju porabe kemikalij (posledično zmanjšanje KPK) z dodajanjem znane količine CO₂ v papirno snov, pridobljeno iz recikliranih vlaken.

2 MATERIALI IN METODE

2.1 PROIZVODNA LINIJA IZDELAVE KARTONA

Eksperimentalno delo smo izvedli v proizvodnji kartona, kjer kot surovino uporabljajo tudi reciklirana vlakna. Vzorce smo jemali 6 mesecev, enkrat na teden, dvakrat dnevno. Po celotni proizvodnji liniji je bilo razporejenih 23 odzemnih mest, kjer so bila vzorčevalna mesta od 1 do 3 na liniji priprave papirne snovi, od 4 do 19 pa na papirnem stroju, kjer se oblikuje papirni list. Tehnološka voda je bila označena z 21, 22 in 23, kjer smo vodo analizirali občasno.

CO₂ se je uvajal v papirno snov za mešalno kadjo, kjer so se dodajala retencijska sredstva, fiksirna sredstva, biocidi, antipenilci, škrob in Al₂(SO₄)₂. Količine omenjenih dodatkov in pomožnih sredstev niso bile konstantne, saj so bile tako kot količina dodanega CO₂ (1,6 do 2,6 kg CO₂/t snovi) odvisne od lastnosti surovin, začetne pH vrednosti in vrste proizvedenega kartona.

2.2 METODE ZA KARAKTERIZACIJO PAPIRNE SNOVI

Papirno snov smo okarakterizirali na osnovi pH vrednosti, m-alkalitet, skupne trdote in koncentracije Ca²⁺ ionov. Določili smo še retencijo, čas odvodnjavanja in kemijsko potrebo po kisiku.

pH vrednost snovi smo določili z uporabo konvencionalnega pH metra (SIST ISO 10523:1996). Nato smo vzorce snovi prefiltrirali in izmerili pH vrednost filtrata. Filtratu smo izmerili skupno trdoto in m-alkalitet z uporabo hitrih testov Aquamerck® 1.08039.00011 (skupna trdota) in 1.11109.0001 (m-alkalitet). Alkalitet smo določevali titrimetrično s klorovodikovo kislino ter porabo kisline izrazili v mmol/L H⁺. Skupno trdoto (°dH) smo določili s titracijo z raztopino etilendinitrilotetraoetne kisline dinatrijeve soli dihidrata (Titriplex® III).

Začetno papirno konsistenco, to je delež suhih vlaken v določenem volumnu, smo izračunali iz razmerja med maso absolutno suhe in mokre papirne mase. čas odvodnjavanja smo določili s Schopper-Rieglerjevimi aparatom. Ustrezen volumen papirne snovi smo preračunali glede na predpisano končno vrednost konsistence 2 g/L. čas odvodnjavanja je definiran kot čas, ko dosežemo 30 % vsebnost vode iz papirne snovi. Retencijo (%) smo preračunali kot pozitivno razliko v konsistenci med dvema točkama na proizvodni liniji. Kemijsko potrebo po kisiku (KPK) smo določili po standardu SIST ISO 6060:1996.

3 REZULTATI Z RAZPRAVO

Namen raziskave je bil preučiti vpliv uvajanja CO₂ v papirno snov na procesne parametre, kot so pH

vrednost, koncentracija Ca²⁺ ionov, kemijska potreba po kisiku (KPK) ter porabo kemikalij in pomožnih sredstev (CaCO₃, retencijska sredstva, fiksirna sredstva, biocidi itd.). Optimalna količina dodanega CO₂, ki je bila določena s preliminarnimi testiranjmi v proizvodni liniji, je odvisna od sestave recikliranih vlaken, sestave vstopne procesne vode in kakovosti proizvodov, ki se razlikujejo glede na zahteve strank in končne uporabe.

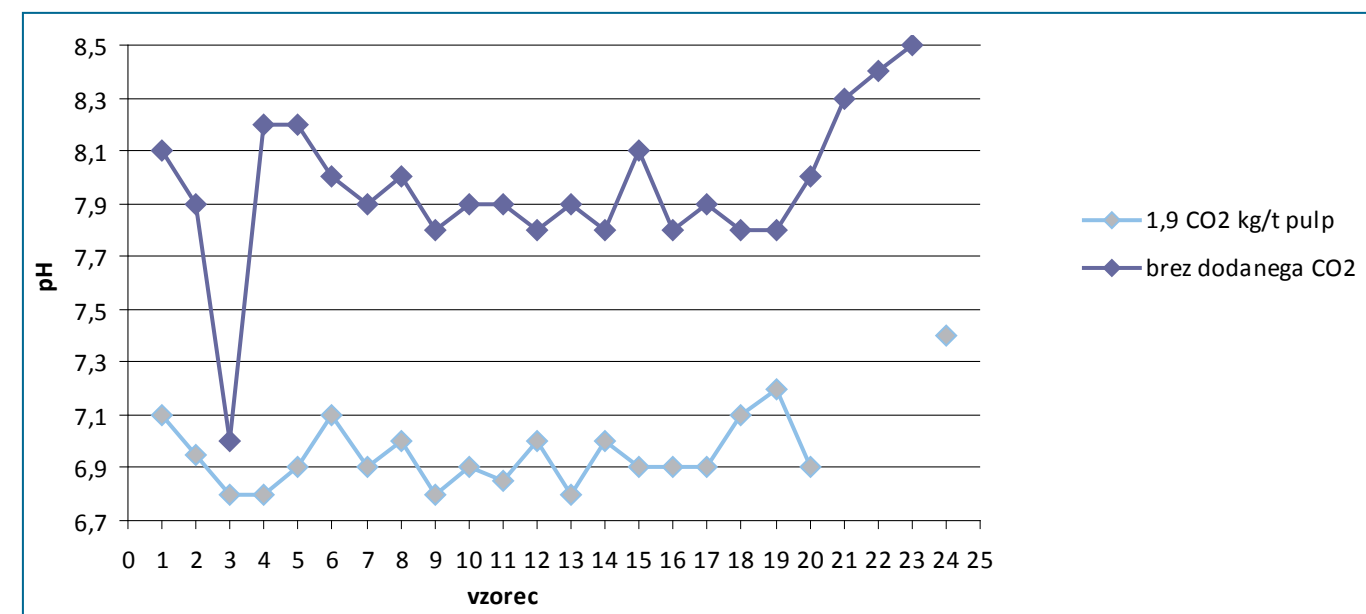
3.1 VPLIV DODAJANJA CO₂ NA pH VREDNOST

Slika 1 predstavlja spremembe v pH vrednosti pred in po uvajanju CO₂ v papirno snov.

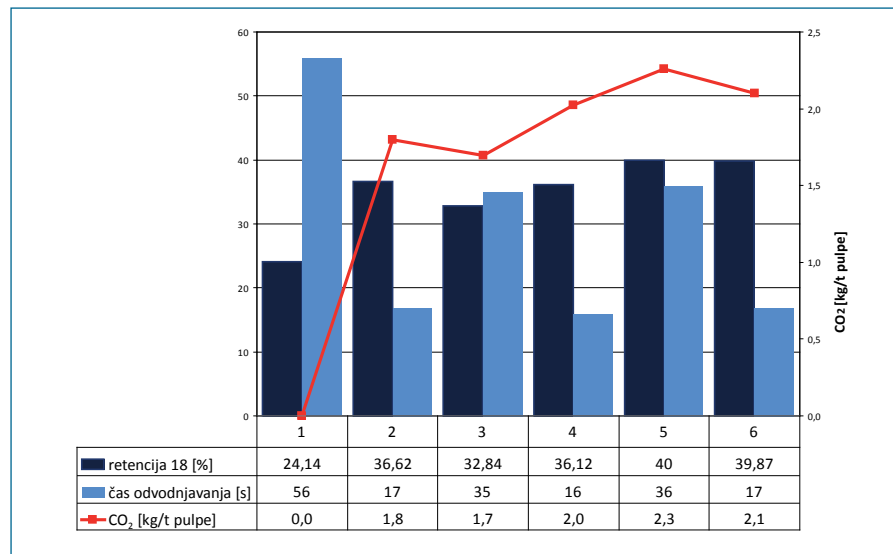
Po uvajanju 1,9 kg CO₂/t snovi se je pH vrednost znižala za približno eno pH enoto v nevtralnem področje, na okoli 7. pH vrednost skozi proizvodno linijo je bolj konstantna, odpravljena so bila izrazitejša nihanja. Standardni odklon pH vrednosti se je po dodajanju CO₂ v papirno snov zmanjšal za približno 25 %. Višje in/ali nižje pH vrednosti in nihanja okoli povprečja lahko pripišemo spremenljivim razmeram v (realni) proizvodnji. Velik vpliv imajo tudi vstopne surovine, reciklirana vlakna različne kakovosti, kakor tudi vstopna rečna voda, katere kakovost se lahko razlikuje glede na sezono, temperaturo, količino padavin ...

3.2 VPLIV DODAJANJA CO₂ V PAPIRNO SNOV NA PORABO KEMIKALIJEV, RETENCIJO IN ČAS ODVODNJAVANJA

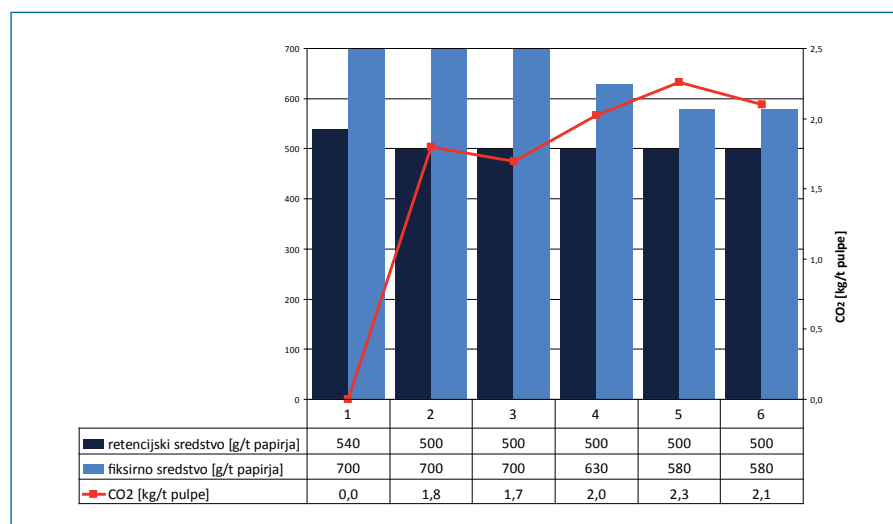
Glavni namen dodajanja različnih količin CO₂ je povečanje retencije (slika 2) in zmanjšanje količine pomožnih sredstev (slika 3). Rezultati eksperimentov so



Slika 1: Primerjava pH vrednosti pred in po dodajanju CO₂ v papirno snov



Slika 2: Vpliv dodajanja CO₂ v papirno snov na retencijo in čas odvodnjavanja



Slika 3: Vpliv dodajanja CO₂ v papirno snov na porabo kemikalij

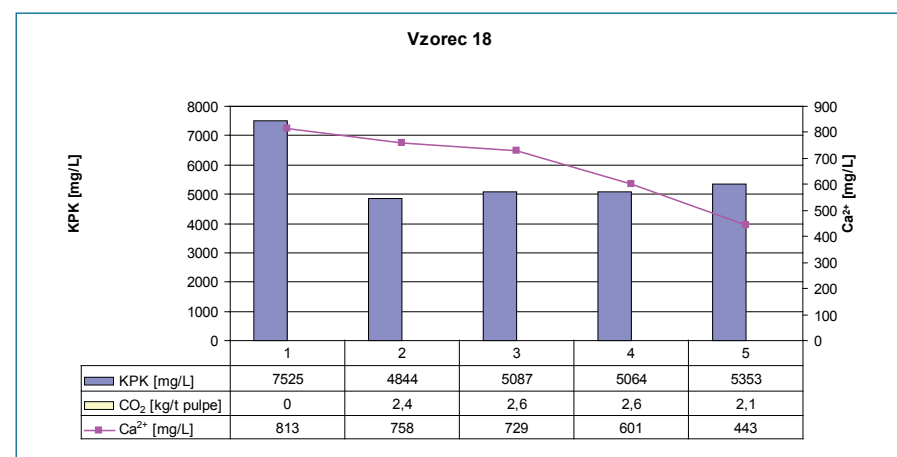
pokazali, da se je retencija povečala za približno 34 %, kljub zmanjšanju količine retencijskega sredstva, pri konstantni količini dodanega Al₂(SO₄)₃. V povprečju se je retencija povečala s 24 % na približno 40 %, kar kaže, da se z uvajanjem CO₂ poveča učinkovitost retencijskega sredstva. čeprav na retencijo vpliva količina dodanega CO₂, ta korelacija ni popolna, saj nanjo vplivata tudi sestava recikliranih vlaken in lastnosti tehnološke vstopne vode.

Dodatek CO₂ v papirno snov ugodno vpliva na čas odvodnjavanja (slika 2). Ugotovili smo, da se je čas odvodnjavanja z uvajanjem CO₂ skrajšal za približno 70 %, s 56 s na 16 s, kljub zmanjšanju ali konstantni količini kemikalij, kot so aluminijev sulfat (Al₂(SO₄)₃), biocidi, fiksna sredstva in retencijska sredstva (slika 3). Krajši čas odvodnjavanja izboljša produktivnost, kar pomeni, da je učinkovitost proizvodnje direktno odvisna od uvajanja CO₂. Manjša količina dodanih kemikalij se odraža v manjši onesnaženosti odpadne vode. Uvajanje CO₂ izboljša učinkovitost kemikalij (retencijskih sredstev, fiksirnih sredstev, biocidov, Al₂(SO₄)₃), kar pomeni, da

zadostuje že manjša količina kemikalij, skrajša pa se tudi čas odvodnjavanja.

3.3 VPLIV DODAJANJA CO₂ V PAPIRNO SNOV NA KPK – KEMIJSKO POTREBO PO KISIKU

Na sliki 4 je prikazan učinek dodatka CO₂ v papirno snov na KPK vrednost za izbran vzorec 18, ki predstavlja vzorec kartona.



Slika 4: Vpliv dodajanja CO₂ v papirno snov na KPK vrednost vzorca 18

na papirnem stroju, kjer se formira list. Vrednost KPK se zmanjša za približno 30 %, s 7.525 mg/L na 5.000 mg/L. Rezultat potrjuje, da kemijska stabilizacija papirne snovi omogoča kakovostno produkcijo ob dodatku manj kemikalij in pomožnih sredstev in posledično manj obremenjuje odpadno vodo.

4. ZAKLJUČEK

V raziskavi smo preučevali vpliv dodajanja CO₂ v papirno snov na procesne parametre in kakovost izdelka. Izkazalo se je, da je uvajanje CO₂ v papirno snov učinkovito in ima več pozitivnih vidikov. pH vrednost je bila v povprečju zmanjšana in stabilizirana skozi celotno proizvodno linijo, kar je hkrati povzročilo povečanje alkalitete. Nihanje pH vrednosti okoli povprečja se je zmanjšalo za 20 do 30 %, alkaliteta raztopine pa se je posledično zvišala za 20 do 30 %.

Izmerjene vrednosti so bile nekoliko različne od tedna do tedna zaradi spremenljivih razmer v realni proizvodnji. Kakovost recikliranih vlaken, kot vstopne surovine, ni vedno enaka. Tudi tehnološka voda ima velik vpliv na proizvodnjo, razlikuje pa se glede na sezono, padavine, temperaturo ...

Koncentracija Ca²⁺ ionov v filtratu se je po dodatku CO₂ zmanjšala in ustalila. Posledično se je izboljšala učinkovitost kemikalij, vrednosti KPK so bile nižje, enak proizvodni učinek pa je bil dosežen že z manjšo količino dodanih kemikalij, kar vodi do znižanja proizvodnih stroškov in manjše obremenjenosti odpadne vode. Manj onesnažene vode je možno reciklirati in vrniti v proces. Povečala se je retencija in skrajšal čas odvodnjavanja. Prednost uvajanja CO₂ v snov je tudi v tem, da zreducirana in stabilizirana količina Ca²⁺ ionov v papirni snovi ne vpliva samo na manjšo porabo kemikalij, ampak tudi na boljšo strukturo kartona. Poleg tega se z zmanjšanjem Ca²⁺ ionov v filtratu poveča vsebnost Ca²⁺ ionov v papirni snovi in končnem izdelku, to je kartonu.

Z rezultati raziskave smo dokazali, da lahko z dodajanjem ogljikovega dioksida (CO₂) v papirno snov optimiziramo proizvodni proces kartona, izboljšava pa predstavlja učinkovit pristop k reševanju okoljskih in ekonomskih težav v papirni industriji.

LITERATURA

[1]. RUTAR, V., STARE, T. Razvoj in uporaba kombiniranih retencijskih sredstev, Zbornik gozdarstva in lesarstva, 2003, 70, 53–69.
 [2]. POKHREL, D., VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review, Science of the Total Environment, 2004, 37–58.

[3]. IVANUŠ, A., Mikrobiologija v papirni industriji, Gospodarjenje z odpadki, 2004, letn. 13, 't. 49, 7–11.
 [4]. NOVAK, G. Papir, karton, lepenka, Ljubljana, Naravoslovnotehniška fakulteta, 1998.
 [5]. MONTE, M. C., FUENTE, E., BLANCO, A., NEGRO, C. Waste management from pulp and paper production in the European Union, Waste Management, 2009, 293–308.
 [6]. CHLAD, M.; KRAMÁR, F., RUZICKA, K. Microbiological aspects in the paper industry, Papir A Celuloza, 2005, 96–97.
 [7]. CHAUDHARY, A., GUPTA, L. K., GUPTA, J. K., BANERJEE, U. C. Levanases for control of slime in paper manufacture, Biotechnology advances, 1998, 899–912.
 [8]. HOLIK, H. Handbook of Paper and Board, Weley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006.

[9]. SAUCEDO, V. M., DUARTE, D. Dynamic Modelling of the Wet End Using CO₂ to Control Charge Properties, J. Pulp Pap. Sci, 2006, 32(2), 66.
 [10]. Messer Group GmbH. Weak acid, strong effect, WWW: http://www.messergroup.com/de/Daten/Fachbroschuere/Umwelt/Weak_acid_stron_effect.pdf. Accessed 10. January 2010C.
 [11]. DOMINGO, C., LOSTE, E., GÓMEZ-MORALES, J., GARCÍA-CARMONA, J., FRAILE, J. (2006): Calcite preparation by a high-pressure CO₂ carbonation route, J. of supercritical fluids, 202–215.
 [12]. LEIGRAF, C., BESSER, J., KLEEMANN, S. (2002): CO₂ for pH-stabilization in specialty paper production through using of adalka process, Wochenblatt für Papierfabrikation, 130(11–12), 772.

¹Inštitut za okoljevarstvo in senzorje, d. o. o., Maribor
²Messer Austria GmbH, Gumpoldskirchen
³Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Maribor
 *E-pošta: branka.viltuznik@ios.si

Paper is essential, innovative, natural, precious, renewable.

The Values of Paper

Reciklirani grafični papirji
 Recycled Graphic Papers

EU Ecolabel
www.ecolabel.eu

VIPRESS
 VIPRINT
 VIMAG
 VIMAX
 VIPCO

- majhna onesnaževanje zraka in vode
 - low air and water pollution
- majhna poraba energije
 - low energy use
- omejena uporaba nevarnih snovi
 - hazardous substances restricted

• Zbirajte star papir za recikliranje.
 • Collect used paper for recycling.

VIPAP
 VIPAP VIDEM KRŠKO
 Proizvodnja papirja in vlaken d.d.