

# Karakterizacija lesnih spojin v tehnološki vodi iz proizvodnje lesovine

*Characterization of wood compounds in process water from mechanical pulping*

Avtorica mag. **Janja ZULE**, Inštitut za celulozo in papir, Bogiščeva 8, 1000 Ljubljana

## izvleček/Abstract

**Predstavljena je problematika** onesnaževanja papirniških vodnih sistemov s komponentami lesne mase in podan postopek določanja vsebnosti prevladujočih skupin lesnih spojin v vlakninskih suspenzijah in procesnih vodah. Kemijsko so ovrednoteni vzorci tehnoloških vod iz proizvodnje lesovine iz mešanega lesa iglavcev. V njih so določene vrste in koncentracije monosaharidov, ki sestavljajo lesne hemiceluloze, nekatere ekstraktivne spojine, ki imajo pretežno koloiden značaj ter visokomolekularni lignin.

### Problems, caused by accumulation

of different wood components in papermaking process waters, are indicated. Analytical procedure for chemical characterization of predominant dissolved and colloidal substances is described. Process water samples from the production of mixed softwood mechanical pulp have been systematically analyzed. Types and concentrations of monosaccharide units from soluble hemicelluloses have been identified and quantitatively evaluated, as well as amounts of different wood extractions and polymeric lignin.

**Ključne besede:** lesovina, procesna voda, raztopljene in koloidne snovi, kemijska karakterizacija

**Key words:** mechanical pulp, process water, dissolved and colloidal material, chemical characterization

## Uvod

Lesovina oz. bruševina sodi v skupino mehansko pridobljenih vlaknin, katerih osnovna karakteristika je visok izkoristek, in sicer 95 – 98 %. Največkrat jo pridobivamo iz lesa iglavcev, npr. iz smreke in jelke. V nasprotju s kemijsko celulozo vsebuje praktično vse komponente lesa, saj pri postopku izdelave ločimo lesna vlakna med sabo zgolj z mehaničnim razvlaknjevanjem lesa z brusnimi kamni, pri čemer pride le do razmehčanja lesne mase, ne pa tudi do odstranitve lignina oz. delignifikacije. Klasični postopek poteka pri atmosferskem tlaku in temperaturi okrog 70 °C, pri čemer znaša poraba vode v povprečju 35 – 50 m<sup>3</sup>/t.

Lesovino uporabljamo samo, ali pa v kombinaciji z drugimi celuloznimi in recikliranimi vlakninami za proiz-

vodnjo manj zahtevnih vrst papirja, kartona in lepenke, saj sta njeni značilnosti slabša mehanska jakost in obstojnost (1, 9).

Večina obratov za proizvodnjo lesovine deluje integrirano v sklopu papirnice, kar pomeni, da se uporablja lesovinska suspenzija neposredno po mletju in morebitnem beljenju za izdelavo papirja na papirnem stroju, brez predhodnega spiranja, ožemanja in sušenja, kar je primer pri kemijski celulozi, ki običajno prihaja v papirnice od drugod v obliki bal ali velikih pol, zato jo je treba razpuščati in mleti, predno potuje kot vlakninska suspenzija na papirni stroj.

Čeprav je lesovina surovinski material visokega izkoristka, pa se med njeno proizvodnjo raztopi v vodni fazi vendarle približno 2 do 5 % lesne mase. Tako prehajajo v vodo različne hlapne spojine, lesni sladkorji, lignin, nizkomolekularni lignani in številne ekstraktivne spojine, kot so npr. komponente lesne smole. Izluževanje lesne mase se lahko nadaljuje tudi med proizvodnjo papirja, njegov obseg pa je odvisen od vrste vlaken in tehnoloških pogojev, kot so temperatura, pH in koncentracija. Raz-

topljeni in dispergirani koloidni delci pomenijo določeno obremenitev za papirniške vodne sisteme. Dejstvo namreč je, da je prav voda eden najpomembnejših dejavnikov tehnološkega procesa, saj pomeni osnovno transportno sredstvo za vlaknine, zato lahko njena kakovost bistveno vpliva na celoten potek proizvodnje in na uporabnost končnih izdelkov. Onesnaževanje krogotokov z lesnimi spojinami postaja pereče zlasti v bolj zaprtih sistemih, kjer tehnološko vodo na koncu delno ali v celoti zajamemo in jo ponovno vrnemo v proizvodnjo. Recikliranje vode je z ekonomskega in ekološkega vidika sicer ugodno, vendar pa zahteva posledično kopičenje lesnih onesnaževalcev v njej vpeljavo ustreznih postopkov čiščenja, sicer bi njihove koncentracije kmalu narasle prek vseh sprejemljivih meja. Ni treba posebej poudariti, da moramo kemijske karakteristike voda v takih sistemih stalno spremljati. V prvi vrsti moramo ugotoviti, katere snovi se kopičijo, kakšne so njihove koncentracije in od kod izvirajo. Pri tem so nepogrešljive sodobne kromatografske in spektro-

skopske analizne tehnike, predvsem plinska kromatografija in UV/VIS spektroskopija.

Po literaturnih navedbah in naših praktičnih izkušnjah prevladujejo v papirniških procesnih vodah tri skupine lesnih spojin, in sicer ogljikovi hidrati in lignin, ki so vodotopni ter koloidno dispergirani ekstraktivi. Analizni postopek za določanje teh komponent prikazuje shema 1. Postopek odlikujejo enostavnost, hitrost ter veliko število informacij, zato je hkrati primeren tudi za raziskovalno delo in rutinske določitve (3, 5, 6).

Ker je analiza ogljikovih hidratov s plinsko kromatografijo po tej shemi nekoliko daljša, jo v mnogih primerih nadomestimo s hitrejšo spektrofotometrično metodo določanja celokupnih topnih sladkorjev, vendar pa pri tem ne dobimo podatkov o sestavi lesnih sladkorjev.

Največ topnih komponent običajno prinašajo v proizvodni proces lesovinske suspenzije, nekoliko manj reciklirana vlakna, najčistejše pa so sveže celulozne vlaknine, pridobljene s kemijsko delignifikacijo lesa.

V sklopu naših proučevanj papirniških vodnih sistemov smo temeljito kemijsko ovrednotili tudi tehnološko vodo iz proizvodnje lesovine. Določali smo vrste in količine lesnih spojin, ki se dispergirajo in raztapljajo ter kasneje povzročajo visoke obremenitve na papirnem stroju.

## Eksperimentalni del

Kakovost vode iz klasičnega postopka izdelave lesovine iz mešanega lesa iglavcev smo sistematično spremljali 6 mesecev. V tem času smo v obratu odvzeli 10 vzorcev lesovinske suspenzije, ki smo jih na enak način predhodno pripravili, analizirali in ovrednotili. V njih smo določali kon-

centracije petih monosaharidov, in sicer arabinoze, ksiloze, manoze, galaktoze in glukoze, ki so osnovni sestavni elementi polimernih hemice-luloz. Ovrednotili smo tudi vsebnosti visokomolekularnega lignina in hidrofobnih lesnih ekstraktivov, med njimi višjih maščobnih in smolnih kislin ter sterolov. Vse analize določitve smo izvedli v treh ponovitvah.

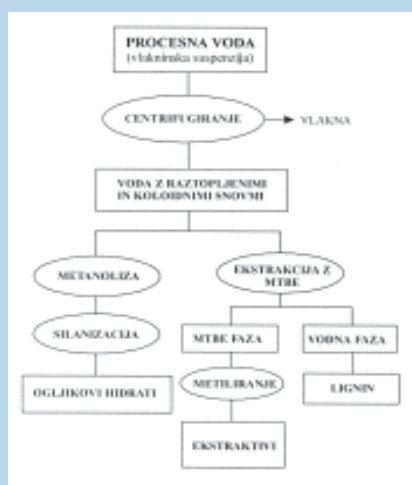
## Priprava vzorca

Originalne vlakninske suspenzije (4 %) smo z deionizirano vodo razredčili na 1 % koncentracijo, dobro premešali in centrifugirali 30 minut s hitrostjo 1500 vrt/min. Centrifugat smo previdno ločili od usedline in ga uporabili za vse nadaljnje kemijske analize.

## Analiza ogljikovih hidratov

2 mL alikvot vodnega vzorca smo vakuumsko posušili in mu dodali 2M raztopino HCl v brezvodnem metanolu. Zmes smo refluktirali 3 ure pri 100 °C. Po končani metanolizi smo vzorec vakuumsko posušili in ga ponovno raztopili v ustrezni količini piridina. Odmerili smo 70 µL piridinske raztopine in ji dodali reagenta za silaniziranje, in sicer 80 µL TMCS (trimetilklorosilan) in 150 µL HMDS (heksametildisilazan). Zmes smo dobro premešali in pustili stati 4 ure pri sobni temperaturi. Po končani reakciji smo posneli plinski kromatogram pri naslednjih eksperimentalnih pogojih: kapilarna kolona Ultra 1 (25 m), temperatura injektorja 270 °C, temperatura FID detektorja 300 °C, pretok N<sub>2</sub> 1,5 mL/min, temperaturni program snemanja 150 °C; 4 °C/min; 290 °C (10 min).

Koncentracije posameznih monosaharidov, nastalih pri metanolitskem razpadu polisaharidov, smo izraču-



□ Shema 1. Postopek določanja raztopljenih in koloidnih snovi

nali iz umeritvenih krivulj ustreznih standardnih substanc.

## Ekstrakcija z MTBE (metil t-butil eter) ter analiza ekstraktivnih spojin in lignina

V 10 mL epruveto z obrusom smo odmerili 4 mL vodnega vzorca in ga nakisali do pH 3,0 - 3,5. Nato smo dodali 2 mL MTBE in intenzivno stresali 1 minuto. Zmes smo centrifugirali pri hitrosti 1500 vrt/min toliko časa, da sta se organska in vodna faza dobro ločili. Zgornjo, organsko plast smo odpipetirali, z vodno plastjo pa smo ekstrakcijo ponovili še dvakrat. Združene organske ekstrakcije smo vakuumsko posušili in jih ponovno raztopili v ustrezni količini MTBE. Raztopino smo metilirali s plinskim diazometanom tako, da smo vse proste organske kisline pretvorili v ustrezne metilne estre. Plinski kromatogram smo posneli pri naslednjih pogojih: kapilarna kolona SPB-1 (15 m), temperatura injektorja 250 °C, temperatura FID detektorja 300 °C, pretok N<sub>2</sub> 1,5 mL/min, temperaturni program snemanja 200 °C (2 min); 3 °C/min; 280 °C (10 min).

Koncentracije posameznih maščobnih in smolnih kislin smo izračunali iz umeritvenih krivulj ustreznih standardnih substanc.

Vse plinsko kromatografske analize smo izvedli na aparatu Hewlett Packard HP 5890.

Lignin smo določili v vodni raztopini po ekstrakciji z MTBE spektrofotometrično, in sicer z merjenjem UV absorpcije pri 280 nm, pri čemer smo uporabili vodne raztopine Na lignosulfonata kot standarde za kalibracijo. Analize smo izvedli na UV/VIS spektrofotometru Varian CARY 50.

## Rezultati

Vsi rezultati so zbrani v treh preglednicah, kjer so navedene povprečne koncentracije posameznih parametrov. Gre za povprečja vseh meritev (skupaj 30), kjer smo obdelali deset trenutnih vzorcev lesovinske suspenzije, vsak vzorec pa je bil izmerjen v treh ponovitvah. Prikazano je tudi koncentracijsko območje, oz. meje, znotraj katerih so se gibal posamezni rezultati.

Vrednotili smo koncentracije petih monosaharidnih enot, in sicer arabinoze, ksiloze, manoze, galaktoze in glukoze, ki sestavljajo razmeroma dobro topne lesne hemiceluloze. Slednje smo morali zato predhodno metanolitsko razgraditi in derivatizirati, da smo dobili hlapne produkte, primerne za plinsko kromatografsko analizo. Rezultati določitve so v preglednici 1.

Po pričakovanju je v vodi največ manoze, ki je ena glavnih komponent smrekove hemiceluloze. Nekoliko presenečajo dokaj visoke koncentracije glukoze v primerjavi z drugimi, kar pomeni, da je med procesom brušenja lesa prišlo verjetno tudi do rahlih poškodb nekaterih vlaken in s tem do fragmentacije celulozne verige, ki jo sestavljajo izključno glukoze enote (2).

Zanimivo je, da se razmerja med koncentracijami posameznih monosaharidov v obdobju merenj niso kaj bistveno spreminjala, kar pomeni, da je bila pri proizvodnji vseskozi dokaj konstantna sestava lesne mase. Precej več nihanj pa je opaziti pri izmerjenih koncentracijah, kar je razvidno iz posameznih koncentracijskih območij. Taka nihanja so običajno posledica spreminjanja različnih tehnoloških parametrov med postopkom brušenja.

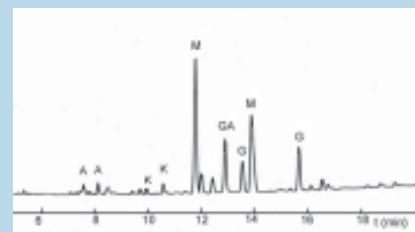
Slika 1 prikazuje tipičen kromatogram lesnih monosaharidov, v katerem posamezno vrsto z izjemo galaktoze predstavljata kar po dva vrhova, saj pri procesu derivatizacije oz. silanizacije nastane več produktov.

Med ekstraktivnimi spojinami smo določali maščobne kisline, smolne kisline in sterole. Največ je bilo smolnih kislin, predvsem dehidroabietinske in abietinske, približno enkrat manj pa sterolov, med katerimi je prevladoval  $\beta$ -sitosterol. Maščobne kisline sta zastopali nasičeni palmitska in stearinska, medtem ko so bile nenasičene oleinska, linolna in linolenska opazne le v sledovih, zato njihovih koncentracij nismo mogli natančno izmeriti.

Rezultati meritev so prikazani v preglednici 2, sestavo ekstrakta pa prikazuje slika 2.

### □ Preglednica 1. Vsebnost monosaharidov v centrifugatih lesovinske suspenzije

| Spojina   | Povprečna koncentracija<br>mg/L | Koncentracijsko območje<br>mg/L |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|
| Arabinoza | 3,1                             | 2,3 - 3,9                       |
| Ksiloza   | 10,2                            | 7,8 - 12,9                      |
| Manoza    | 61,2                            | 46,8 - 77,4                     |
| Galaktoza | 15,3                            | 11,7 - 19,4                     |
| Glukoza   | 12,2                            | 9,4 - 15,5                      |

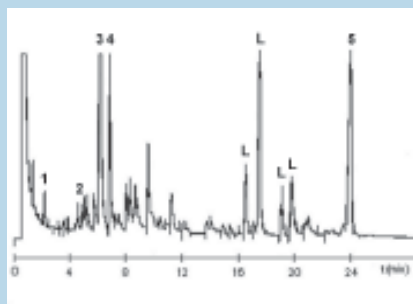


### □ Slika 1. Plinski kromatogram monosaharidov

- A arabinoza
- K ksiloza
- M manoza
- GA galaktoza
- G glukoza

### □ Preglednica 2. Vsebnost ekstraktivov v centrifugatih lesovinske suspenzije

| Spojina          | Povprečna koncentracija<br>mg/L | Koncentracijsko območje<br>mg/L |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Maščobne kisline | 1,1                             | 0,5 – 1,7                       |
| Smolne kisline   | 9,8                             | 5,7 – 18,5                      |
| Steroli          | 4,7                             | 3,5 – 7,6                       |



### □ Slika 2. Plinski kromatogram ekstraktivnih spojin

- 1 palmitinska kislina
- 2 stearinska kislina
- 3 dehidroabietinska kislina
- 4 abietinska kislina
- 5 β-sitosterol
- L lignani

### □ Preglednica 3. Vsebnost lignina v centrifugatih lesovinske suspenzije

| Spojina | Povprečna koncentracija<br>mg/L | Koncentracijsko območje<br>mg/L |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|
| Lignin  | 82                              | 52 – 112                        |

Analiza ekstraktivov ni popolna, ker zaradi instrumentalnih omejitev nismo mogli določiti vsebnosti višjih lipidov, in sicer sterolnih estrov in trigliceridov, katerih koncentracije v takih vzorcih običajno niso zane-marljive. Prav tako zaradi pomanjkanja ustreznih standardnih substanc nismo količinsko ovrednotili lignanov (L), to je nizkomolekularnih spojin ligninskega tipa, ki so sicer lepo vidni na kromatogramu (slika 2). Na količino omenjenih spojin

lahko sklepamo iz podatka, da je bila povprečna koncentracija celokupnega ekstrakta 38 mg/L (gravimetrična določitev), vsota povprečnih izmerjenih koncentracij ekstraktivnih spojin pa je znašala 15,6 mg/L.

Visokomolekularni lignin smo določali spektrofotometrično pri valovni dolžini 280 nm v preostanku vodnih vzorcev po ekstrakciji oz. odstranitvi koloidnih ekstraktivov s topilom metil-terc-butil eter (MTBE), s čimer smo hkrati tudi odstranili komponente, ki motijo določitev lignina. Rezultati so zbrani v preglednici 3.

Poleg treh glavnih skupin tehnološko pomembnih lesnih spojin so v centrifugatih vlakninskih suspenzij običajno tudi razne bolj hlapne komponente, katerih koncentracije so običajno nizke, vendar kljub temu obremenjujejo vodni medij, lahko pa tudi vplivajo na kemizem izdelave papirja. Najpomembnejše med njimi so nižji alkoholi (metanol) in hlapne organske kisline (mravljična, ocetna), ki jih pa tokrat v našo raziskavo nismo vključili.

Velja tudi omeniti, da je primerjava naših meritev s podobnimi analizami modelnih in industrijskih vod, nastalih pri brušenju lesa norveške smreke, ki so jih opravili na Finskem pokazala, da so vsebnosti in sestava lesnih komponent v vseh primerih, kljub nekoliko različni tehnologiji in surovinski sestavi, precej podobne. Tako so bile koncentracije celokupnih ogljikovodikov pri njih v povprečju do 30 % višje, vsebnosti lesnih ekstraktivov pa praktično enake. O koncentracijah lignina je manj podatkov, vendar tudi ti kažejo na primerljivost (2, 4, 7, 8).

## Sklep

Sistematična karakterizacija vzorcev tehnološke vode iz obrata za proiz-

vodnjo lesovine iz mešanega lesa iglavcev je pokazala, da med postopkom prehaja del lesne mase v vodni medij in ga posledično kemijsko obremenjuje. Najpomembnejše komponente lesovinske vode so ogljikovi hidrati, lignin in lesne ekstraktivne spojine, katerih koncentracije se gibljejo v različnih območjih. Natančna kemijska analiza večjega števila vzorcev v daljšem časovnem obdobju je pokazala, da je največ razmeroma dobro topnih ogljikovih hidratov (80 – 130 mg/L), nekoliko manj je lignina (50 – 115 mg/L), najmanj pa lipofilnih ekstraktivov (30 – 45 mg/L). Prav te spojine so pomemben vir onesnaženja papirniških vodnih krogotokov, še zlasti v zaprtejših sistemih, kjer njihove koncentracije intenzivno naraščajo.

Poznavanje njihovih kemijskih lastnosti in vsebnosti je nujno potrebno zaradi boljšega razumevanja celotnega kemizma nastanka papirja in vpeljave ustreznih tehnik čiščenja procesne vode. □

## literatura

1. Fengel, D.; Wegener, G., 1989, Wood chemistry, ultrastructure, reactions, Walter de Gruyter/Berlin-New York
2. Holmbom, B.; Aman, A.; Ekman, R., 1998 Chemistry in papermaking, EUCEPA Symposium 1998, Proceedings, Florence 1998
3. Holmbom, B.; Örrsa, F., 1993, Proc. 7th Intern. Symp. Wood and Pulping Chem., Vol. 2, CTAPI, Beijing
4. Muhranta, A.; Spetz, P.; Ekman, R.; Luuko, K.; Buchert, 1998, Chemistry in papermaking, EUCEPA Symposium 1998, Proceedings, Florence 1998
5. Sjöström, E.; Alén, R., 1999, Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg
6. Stenius, P. (ed.), 1999, Papermaking Science and Technology, Book 3: Forest products chemistry, Gummerus Printing, Jyväskylä
7. Sundberg, A.; Ekman, R.; Holmbom, B.; Sundberg, K.I.; Thornton, J., 1993, Nordic Pulp and Paper Research Journal, no.1/1993
8. Sundberg, A.; Ekman, R.; Holmbom, B.; Grönfors, H., 1994, Paperi ja Puu – Paper and Timber, vol.76/no.9/
9. Sundholm, J. (ed.), 1999, Papermaking Science and Technology, Book 5: Mechanical pulping, Gummerus Printing, Jyväskylä