

Hemijske i anatomske karakteristike i mogućnost korištenja jelovog pilanskog otpatka za proizvodnju hemijsko-mehaničke pulpe visokog prinosa

CHEMICAL AND ANATOMICAL PROPERTIES AND POSSIBILITY OF FIRWOOD SAWMILL RESIDUE UTILIZATION FOR HIGH-YIELD CHEMIMECHANICAL PULPS PRODUCTION

Doc. dr Tatjana Stevanović Janežić

Biljana Bujanović, dipl. ing.

Šumarski fakultet, Beograd

UDK 630*839.8:630*861.1

Prispjelo: 20. rujna 1987.

Prihvaćeno: 26. ožujka 1988.

Stručni rad

Sažetak

Hemijske i anatomske karakteristike jelovog pilanskog otpatka ukazuju na to da se radi o dugovlaknastoj sirovini visokog sadržaja celuloze, što ga čini potencijalnom sirovinom za industrije pulpovanja-proizvodnju celuloznih vlaknastih polufabrikata. Rafiner-mehaničkim pulpovanjem drvnog iverja s hemijskim modifikovanjem može se proizvesti celulozna pulpa visokog prinosa CMP/CTMP, poboljšanih osobina u odnosu na odgovarajuće mehaničke pulpe bez hemijskog tretmana, RMP/TMP, pri čemu je sam tehnološki pokstupak takav da je manje zagađenje okoline nego u slučaju čisto hemijskih postupaka pulpovanja. Zbog ovih prednosti se predviđa da će hemijsko-mehaničko pulpovanje biti pulpovanje XXI veka.

Ključne riječi: pilanski otpadak jelovine — *Abies pectinata* — hemijski sastav — anatomske osobine — četinarsko iverje — celulozna pulpa visokog prinosa — hemijsko-mehaničko pulpovanje — hemijsko-termomehaničko pulpovanje — sulfonovanje četinarara — himonmetidi — sulfonovani lignin — poboljšana svojstva CMP/CTMP.

Summary

Chemical and anatomical properties of firwood sawmill residue indicate that it is a potential raw material for pulp and paper industries, being a long-fibered softwood with high cellulose content. Chemichanical pulps CMP/CTMP produced by refiner-mechanical pulping of chemically modified chips perform better mechanical properties than their mechanical counterparts, RMP/TMP, the technological process itself exposing less load on environment than chemical pulping processes. Because of these qualities CMP/CTMP chemichanical pulping is visualized as pulping of XXI century.

Key words: firwood sawmill residue — *Abies pectinata* — chemical composition — anatomical properties — softwood chips — high-yield pulps — chemimechanical pulping — chemithermomechanical pulping — softwood sulfonation — quinomethide — sulphonated lignin — better qualities CMP/CTMP.

U ovom radu utvrđene su neke hemijske i anatomske karakteristike otpatka jelove sirovine — *Abies pectinata* s lokalitete Goč, dobijene s oglednog dobra »Momčilo Popović« iz Kraljeva. Zbog poznate deficitarnosti kvalitetne dugovlaknaste četinarske sirovine u industrijama pulpovanja — proizvodnji celuloznih vlaknastih polufabrikata, otpaci mehaničke prerade drveta sve se više obuhvataju pomenutim vidovima prerade. U cilju što iscrpnijeg iskorišćenja drvene biomase danas su u industrijama pulpovanja sve aktuelniji različiti vidovi pulpovanja visokog prinosa u kojima se ide na iscrpke drvene mase preko 80%. Naročito veliki značaj dobilo je hemijski modifikovano rafiner-mehaničko pulpovanje, tzv. hemijsko- (termo) mehaničko pulpovanje, kojim se proizvodi celulozna pulpa poboljšanih osobina u

odnosu na osobine čisto mehaničkih pulpi, polazeći od drvene sirovine u vidu iverja (sečke).

Interesovanje za ove vidove pulpovanja naročito je poraslo posljednjih desetak godina, što se ogleda kako u intenzivnoj istraživačkoj aktivnosti tako i u otvaranju novih pogona za proizvodnju hemijsko- (termo) mehaničkih celuloznih pulpi, za koje se često kaže da su celulozne pulpe budućnosti — XXI veka.

EKSPERIMENTALNI DEO

Za analizu je dobijeno 20 uzoraka otpatka mehaničke prerade — bočnih okrajaka trupaca. Od svih je nasumično odabrano 5 uzoraka kojima je otklonjena kora i iz kojih su izdvojeni komadi

mase od po 200 g, ovi zajedno iziverani u mlinu čekićaru, a samlevena masa frakcionisana na sitima. Za hemijsku analizu uzeta je frakcija 0,5 — 1 mm. Iz svakog od pomenutih nasumice odabranih 5 uzoraka izdvojeni su i kubni uzorci dimenzija 1 cm za anatomski ispitivanja.

HEMIJSKE ANALIZE

Standardnim metodama koje se primenjuju u hemiji drveta u analitičke svrhe (Browning, 1967) određeni su sadržaj vlage, pepela žarenjem, celuloze po metodi Kiršnera i Hofera, lignina po metodi Klasona i sadržaj ekstraktivnih supstanci u benzolu/etanolu, 2:1, v/v. Rezultati analiza prikazani su u tabeli I.

HEMIJSKI SASTAV DRVETA JELE-ABIES PECTINATA

Tabela I

Vlaga, %	7,77
Pepeo, %	0,42
Celuloza, %	49,25
Lignin, %	29,40
Ekstrakt u benzol/etanolu, %	0,98

Hemijski sastav ukazuje na visok sadržaj celuloze i lignina, što je inače poznata činjenica o hemijskom sastavu četinarara, mada treba imati na umu da su ovom analizom obuhvaćeni samo periferni delovi stabla kao sržnog dela, za koji je poznato da ima različite hemijske karakteristike. Visok sadržaj lignina je opšta karakteristika četinarskih vrsta, a takođe i njegova složena struktura (Adler, 1977). Iz ovog razloga u svim tipovima četinarskih pulpi zaostaje manja ili veća količina lignina. Kod celuloznih pulpi visokog prinosa to je, naravno, naročito slučaj. Hemijskim modifikovanjem lignina zaostalog u pulpi može se postići povećanje opšte hidrofилnosti vlakana proizvedenih datim procesom pulpovanja, čime se poboljšava njihova moć vezivanja u različite kvalitete papira. Ovde će u daljem tekstu biti opisano specifično modifikovanje lignina koje se sastoji u sulfonovanju lignina — uvođenju sulfonskih grupa u arilglicerol — ariletarske podstrukture sa slobodnim fenolnim hidroksilom i hidrolizabilnom benziletarskom ili benzilalkoholnom grupom.

ANATOMSKA ANALIZA

Pet uzoraka kubnog oblika su iziverani i ovako pripremljeni štapići potopljeni u uspravnom stanju od 1/3 dužine (visine) u rastvor voda/etanola (1:1, v/v). Ovim potapanjem se postiže istiskivanje vazduha iz traheida, što je neophodni preduslov za dobru impregnaciju reagensima koja sledi. Smatra se da je vazduh istisnut kada se uzorci pri vrhu ovlaže. Posle ovoga se vrši macerizacija, praktično delignifikacija 5%

—nim Džefrijevim rastvorom (2,5 g Cr₂O₃, 2,5 g pušljive HNO₃, 95 g vode) potapanjem uzoraka u ovaj rastvor. Rastvor je obnavljan-zamenjivan svežim svakih 24 časa. Kada je macerizacija završena-odvojena pojedinačna vlakna, izvršeno je ispiranje destilovanom vodom do gubitka ružičaste boje. Probe su zatim obojene safraninom, posle čega su izrađeni privremeni anatomski preparati. U svakom uzorku određena je dužina 25 — 30 traheida i nađena prosečna dužina traheida kao aritmetička sredina. Merenja dužine traheida vršena su pomoću svetlosnog mikroskopa Bausch & Lomb, Optical Co., Rochester, N. Y., s uvećanjem okulara 5 puta i uvećanjem objektiva 8 puta. Za preračunavanje dužine u mm korišćen je konverzioni faktor 1/4,5 (4,5 podeoka odgovora dužini od 1 mm), dobijen je korišćenjem mikrometra. Prosečne dužine traheida u ispitivanim uzorcima prikazane su u tabeli II.

PROSEČNE DUŽINE TRAHEIDA U UZORCIMA JELE-ABIES PECTINATA

Tabela II

Uzorak br.	1	2	3	4	5
Prosečna dužina, mm	4,52	4,50	4,36	4,40	4,37

Prosečna dužina traheida u ispitivanom uzorku jelovog otpatka iznosi, dakle, 4,43 mm, što je blizu gornje granice tipičnog proseka dužine traheida evropskih četinarara od 2 do 5 mm (Sjostrom, 1982). Radi se, dakle, o dugovlaknastoj četinarskoj sirovini pogodnoj za sve vrste pulpovanja, pa ćemo se u tom smislu ovde zadržati na hemijsko-mehaničkom pulpovanju kao perspektivnom postupku za proizvodnju celulozne pulpe dobrih osobina, polazeći i od manje vredne sirovine u vidu otpatka.

HEMIJSKO-(TERMO)MEHANIČKO PULPOVANJE ČETINARA

Hemijsko-(termo)mehaničko pulpovanje svetlo obojenih lišćara uvedeno je još pre tridesetak godina, a interesovanje za ovaj vid proizvodnje celuloznih vlaknastih polufabrikata naročito je obnovljeno 1970-tih godina zbog problema u vezi opšte deficitarnosti drvne sirovine, pri čemu su se istraživanja u ovoj oblasti naročito intenzifikovala 1980-ih godina.

U principu se sve hemijsko-(termo)mehaničke pulpe (CTMP) definišu kao celulozni vlaknasti polufabrikati proizvedeni iz drveta kombinacijom blage hemijske obrade, pri kojoj ne dolazi do bitnijih promena u ligninima, s intenzivnom mehaničkom obradom u disk-rafinerima kojom se postiže razdvajanje drvne mase na vlakna. Pri ovakvom pulpovanju postižu se visoki prinosi, tipično između 80 i 95%. Razlozi zbog kojih je naročito poraslo interesovanje za ovaj vid proizvodnje celulozne pulpe tokom 1980-ih godina, koje se ogleda kako i intenzifikovanim istraživanjima

u ovoj oblasti tako i u otvaranju mnogobrojnih novih pogona za proizvodnju CTMP (hemijsko-termomehaničke pulpe) širom sveta (Möhlhlin, 1987), mogli bi da se svedu na sledeće:

- primena hemi-(termo)mehaničkih pulpi u modifikovanim papirnim masama za proizvodnju novinske hartije znači manju upotrebu energetski jako intenzivne termomehaničke pulpe (TMP) što se ispoljava kroz smanjenje ukupnog utroška električne energije;
- upotreba ovakvih modifikovanih papirnih masa omogućava da već postojeći pogoni za proizvodnju drvenjače ostanu konkurentni;
- hemi-(termo)mehaničke pulpe mogu se primeniti kao jeftina zamena za četinarsku i lišćarsku beljenu hemijsku pulpu (celulozu) za proizvodnju papira velike moći apsorpcije (tissue, fluff), kartona, štampaćeg papira;
- njihova proizvodnja predstavlja manje opterećenje za okolinu;
- ovim procesima obezbeđuje se efikasnije iskorišćenje izvora sirovina.

Sirovina o kojoj je reč u ovom radu je u vidu okrajaka — predstavlja otpadak mehaničke prerade drveta, i u tom smislu uz pulpovanje dolazi u obzir samo u vidu iverja-sečke, pa ćemo se zato ograničiti na hemijsko-(termo)mehaničke postupke koji primenjuju disk-rafinare, u kojima, dakle, drvena sirovina dolazi u vidu iverja. Pri tome se sistemi, u kojima se hemikalijama tretirano iverje obrađuje na atmosferskom pritisku, označavaju kao hemijsko-mehanički procesi pulpovanja, CMP, dok oni u kojima se hemijski modifikovana pulpa proizvodi pod pritiskom označavaju

kao hemijsko-termomehaničko pulpovanje, CTMP, i procenjuje se da se sada godišnje u svetu proizvede CMP i CTMP oko 4,5 miliona tona (Atack, 1985) od čega oko 600 000 t otpada na lišćarsku pulpu. Mi ćemo se ovde posebno zadržati na trendovima u hemijsko-(termo)mehaničkom pulpovanju četinarara. Poslednjih godina glavna industrijska aktivnost u hemijsko-(termo) mehaničkom pulpovanju sastojala se u razvijanju različitih tipova sulfonovanih četinarskih pulpi s prinosima između 85 i 95%.

U osnovi postoje tri različita procesa sulfonovanja koja se sastoje u:

1. prethodnoj obradi iverja pre stupanja rafinacije,
2. međufaznoj obradi grube frakcije vlakana posle frakcionisanja na sitima ili pranja pulpe,
3. naknadnoj obradi tzv. latentne celulozne pulpe pri relativno visokoj konzistenciji.

Svi postupci sulfonovanja najčešće se izvode u uslovima početnog pH između 4 i 9 i sastoje se praktično u kuvanju s rastvorima natrijum sulfita (Na_2O_3) i bisulfita (NaHSO_3) u tečnoj ili parnoj fazi tokom oko 3 min, na temperaturama između 140 i 160°C. Pod ovim uslovima skoro sva od raspoloživih mesta u ligninu su sulfonovana, što odgovara maksimalnom stepenu sulfonovanja od 2%, računato na apsolutno suvo drvo. Primenom isključivo bisulfitne obrade mogu se postići stepeni sulfonovanja i više od 2%, dok se maksimalni prinosi ostvaruju primenom neutralnog sulfitnog postupka.

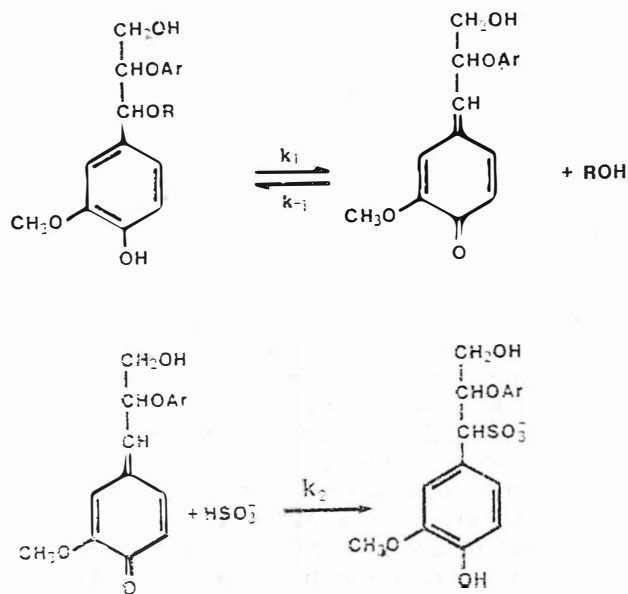
Budući da je većina osobina i u pogledu primenljivosti za izradu papira od sulfonovanih mehaničkih pulpi po tri navedena načina slična, ovde ćemo se ograničiti na prethodno sulfonovanje iverja, koje je najviše u primeni. Naravno, treba imati na umu da između samih celuloznih pulpi proizvedenih na navedene načine ima razlika.

Suština procesa sulfonovanja iverja četinarara*

Za reakciju sulfonovanja se smatra da se svodi na interakciju između bisulfitnog jona i fenolne hidroksilne grupe u ligninu (u podstrukturama lignina sa slobodnim fenolnim hidroksilima), u toku reakcije eliminacije — adicije koja se odigrava u dva stupnja preko hinonmetidskog intermedijara, kao što je prikazano na slici 1. [Heitner, et al, 1981].

Maksimalni stepen sulfonovanja koji se može postići je 2%, računato na apsolutno suhu supstancu drveta, a to odgovara 0,16 PhOH/C₁ jedinici lignina, a ovo se dosta dobro slaže s posto-

* — pod četinarima se ovde misli na tipične vrste koje se primenjuju u industriji pulpovanja-jelu i smrču



Slika 1. Mehanizam sulfonovanja četinarskog lignina na PH 7 i uvođenje sulfonskih grupa u strukturu lignina.

ječim kvantitativnim podacima ($\text{PhOH} =$ fenolne hidroksilne grupe) [Chang et al., 1975]. Kako napreduje reakcija sulfonovanja tako se sve više visoko jonizovane (disosovane) sulfonske grupe uvode u lignifikovane oblasti drveta. Natrijumovi katjoni, koji su dominantni u lugu za kuvanje, predstavljaju kontra jone prisutne u ligninu. U toku ceđenja i pranja pulpe uklanjaju se neproreagovane hemikalije, i tada voda osmotskim putem prodire u lignin, pri čemu je samo odigravanje osmotskih pojava regulisano gradijentom koncentracije kontra jona i krutošću strukture samih vlakana (Scallan, Grignon, 1979). Na ovaj način indukuje se hidrofilitnost u ligninu, a time se stalno doprinosi njegovom omekšavanju, čime se proces pulpovanja olakšava, tj. troši se manje mehaničke energije u fazama rafinacije koje slede.

Na slici 2. dato je tumačenje mehanizma omekšavanja lignina. Sulfonske grupe uvedene u makromolekule lignina tokom procesa sulfonovanja bivaju solvatisane molekulima rastvarača — ovde vodom — čime se onemogućava vezivanje vodoničnim vezama unutar same umrežene strukture lignina između alifatičnih hidroksilnih ili etarskih grupa.

Sulfonovanjem se, dakle, postiže neprekidno omekšavanje lignina, što se odražava na operaciju rafinacije koja sledi na sledeće načine:

- uvođenjem sulfonskih grupa od sadržaja od oko 1,2% na apsolutnu suhu supstancu omogućeno je skoro potpuno razdvajanje drvene sirovine na vlakna pri čemu se u nešto većoj meri zadržava tzv. kruta frakcija dugih vlakana, što je zapravo posledica omekšavanja srednje lamele;
- daljim uvođenjem sulfonskih grupa do njihovog sadržaja između 1,2 i 2,0% na apsolutnu suhu supstancu, kruta frakcija drugih vlakana postaje fleksibilnija i podložna lakšem oblikovanju u papirnom listu, što dovodi do poboljšanja vezivanja vlakna u papirnom listu, a to je direktna posledica omekšavanja samih zidova vlakna.

MOGUĆNOST PRIMENE HEMIJSKO-(TERMO) MEHANIČKIH PULPI PROIZVEDENIH IZ PRETHODNO SULFONOVANOG IVERJA ČETINARA ZA IZRADU RAZLIČITIH KVALITETA PAPIRA

Sulfonovanjem drvnog iverja omekšava se lignin, i ovo se odražava na osobine proizvedene hemijsko-(termo)mehaničke pulpe. Ovo je pokazano poređenjem osobina hemijsko-(termo) mehaničke (CTMP) i termomehaničke (TMP) pulpe proizvedene iz iverja kanadske crne smrče pri utrošku iste specifične energije rafinacije. Zapaženo je da pri unosu specifične energije rafinacije od 7,1 GJ/t dolazi do povećanja udela frakcije dugih

vlakana od 64 na 78% kako unos sulfonskih grupa raste od 0 do 1,4%. Kada se hemijsko-mehanička pulpa proizvede rafinacijom sulfonovanog četinarskog iverja u disk-rafinerima na atmosferskom pritisku (CMP), onda je udeo frakcije dugih vlakana nešto niži nego kod CTMP, što se objašnjava izostajanjem termičkog pored hemijskog (zbog sulfonovanja) omekšavanja lignina [A-tack et al, 1980].

Sposobnost vezivanja vlakana koju odražava veličina vrednosti dužine kidanja papirnog lista proizvedenog iz pomenute vrste vlakana (kanadske crne smrče), raste s povećanjem sadržaja sulfonskih grupa, pri čemu se početak porasta uočava pri sadržaju sulfonskih grupa od 1,2%, a dvostruko veće povećanje se uočava pri sadržaju od 2%.

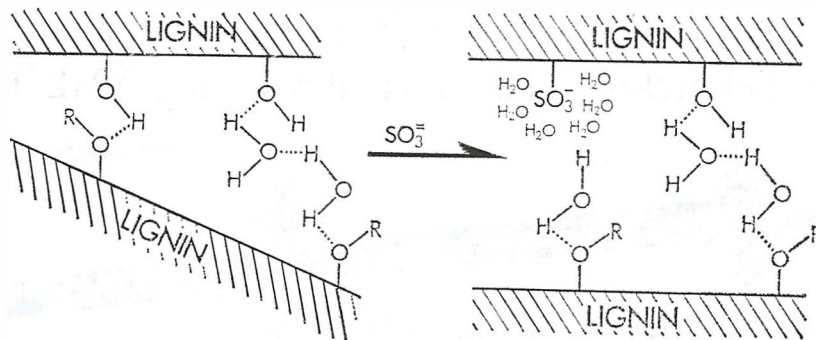
Povećana sposobnost vezivanja hemijski modifikovanih rafiner-(termo) mehaničkih pulpi (CMP, CTMP) takođe se vezuje za frakciju dugih vlakana. Kako je utvrđeno da sulfonovanje iverja ne doprinosi povećanju specifične površine vlakana, to se poboljšano vezivanje vlakana proizvedenih rafinacijom sulfonovanog iverja može povezati samo s povećanjem fleksibilnosti frakcije dugih vlakana.

Budući da je i indeks cepanja papirnog lista u principu proporcionalan L indeksu, to je ovaj indeks za papirni list od CMP i CTMP daleko iznad odgovarajućih indeksa za RMP i TMP.

U kontekstu diskusije o primenljivosti hemijski modifikovanih rafiner-(termo) mehaničkih celuloznih pulpi za proizvodnju raznih kvaliteta štampaćih papira, pomenimo još i činjenicu da se povećanjem stepena sulfonovanja smanjuje specifično rasipanje ili opacitet papirnog lista proizvedenog od takvih vlakana. Ovo se povezuje s povećanim udelom frakcije dugih vlakana i smanjenom produkcijom finih vlakana.

Prave hemijske pulpe koje se inače tradicionalno dodaju radi ojačavanja papirnog lista imaju još niži koeficijent opaciteta. Zato se čak 40% hemimehaničke pulpe može upotrebiti sa 60% drvenjače u proizvodnji novinske hartije, bez ukupnog gubitka opaciteta.

Danas se CTMP celulozne pulpe koriste kao glavna komponenta u štampaćim i papirima za pisanje, zbog već navedenih dobrih osobina u pogledu jačine i stepena beline o kojima je detaljno diskutovano. Pokazale su se izuzetno pogodnim u proizvodnji papira za kompjutere i fotokopiranje. Posebno se danas mnogo i rado primenjuje CTMP u papirnim proizvodima od kojih se ujedno traži visoka moć apsorpcije vode i velika jačina, kao što su razni higijenski papirni proizvodi (tissue) i papirne pelene (fluff). CTMP pulpa se pokazala kao izuzetno pogodna sirovina za proizvodnju različitih kvaliteta kartona. Na primer, ova vrsta celuloze ima prednost u proizvodnji kartonske ambalaže za pakovanje tečnosti zbog toga što izostaju problemi u pogledu neprijatnog ukusa i mirisa, kakvi se sreću kada se primenjuje TMP u iste svrhe (ili reciklovana vlakna, tj. stari papir).



Slika 2. Mehanizam omekšavanja lignina sulfonovanjem

Hemijskim modifikovanjem proizvodi se, dakle, mehanička pulpa visokog prinosa, s osobinama u pogledu jačine koje se približavaju osobinama čisto hemijske celulozne pulpe niskog prinosa (sulfitne ili sulfatne). Pritom se, u odnosu na čisto hemijsko pulpovanje, ostvaruje još jedna komparativna prednost, a to je smanjenje opterećenja okoline u pogledu zagađivanja. Primera radi, finska fabrika CTMP, u mestu Liehi, prešla je s hemijskog sulfitnog pulpovanja na proizvodnju CTMP, čime je BOD efluenata sveden na jednu desetinu pređašnje vrednosti [Ahtinen, 1987].

CTMP pulpa je novi proizvod, i razumljivo je da je njen prodor u industriju pulpovanja, inače poznate po svojoj konzervativnosti, neminovno spor. Danas se procenjuje da je ukupni svetski kapacitet CTMP oko 800 000, od čega je čak 300 000 t obezbeđeno samo tokom perioda od sredine 1985. do sredine 1986. godine. CTMP pulpa je sigurno našla svoje mesto u proizvodnji papirnih proizvoda visoke moći apsorpcije (tissue i fluff) kao i u srednjem sloju kartona, pri čemu se u samim procesima pulpovanja za proizvodnju ovih kvaliteta moguće modifikacije kojima će se postići najbolje kombinacije između jačine i opaciteta. U štampaćim i papirima za pisanje tzv. bezdrvnog kvaliteta moći će da se CTMP pulpe primenjuju sa ciljem da poboljšavaju neke osobine,

dok će se u novinskoj hartiji i u drugim kvalitetima papira za štampu s drvetom sve više primenjivati CTMP na račun hemijske celulozne pulpe, kako jačina ove prve sve više raste. Budući da je CTMP pulpa visokog prinosa, ona pokazuje osobinu da žuti sa stajanjem i od budućnosti se očekuje rešenje boljeg beljenja ove pulpe da bi se omogućila njena primena i za izradu najfinijih kvaliteta papira, čime će se ostvariti prognoza, s obzirom na već spomenuta područja primene ovih pulpi koja su već osvojena, da se radi o pulpi XXI veka.

LITERATURA

- [1] Adler, E.: Wood Sci. Techn. **11**, 169—218 (1977),
- [2] Ahtinen, L.: Paper **207**, (7), 26—27, (1987),
- [3] Atack, D.: Svensk Papperstidn. **88**, (16), 27—35, (1985),
- [4] Atack, D., Heitner, C., Jackson, M., Karnis, A.: Pulp and Paper, **54**, (6), 70—72 (1980),
- [5] Browning, B. L.: »Methods of Wood Chemistry«, Vol II, Interscience Publ. New York, London, Sydney, 1967,
- [6] Chang, M.—m., Cowling, E. B., Brown, W., Adler, E., Miksche, G.: Holzforschung **29** () 153—159 (1975),
- [7] Heitner, C., Beatson, R. P., Atack, D.: Ekman Days, Stockholm, Vol II, 145—149 (1981),
- [8] Mohlin, U. B.: Paper **207** (7), 18—22 (1987),
- [9] Scallan, A. M., Grignon, J.; Svensk Papperstidn. **82** (2) 40—47 (1979),
- [10] Sjostrom, E.: Wood Chemistry, Academic Press, New York, London, Sydney, Toronto, (1981).

Recenzent: prof. dr Ivo Opačić