



## Sűrűségmérés mikrohullámmal – Fizikai alapok

A mikrohullámú sűrűségmérés az elektromos mérőeszközök hagyományait követve napjaink legfejlettebb mérési technikáját képviseli. A folyadékok koncentrációjának meghatározására szolgáló vezetőképesség és nagy-frekvenciás mérés az utóbbi néhány évben tökéletesedett.

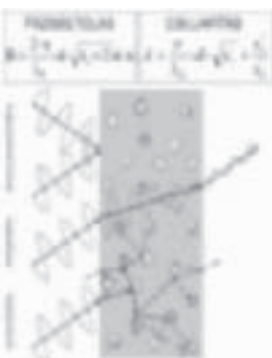
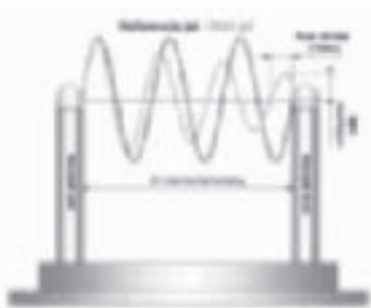
Mióta a mikrohullámú sűrűségméréseket sikeresen alkalmazták az ipari folyamatirányításban távolságmérésekre (radar elv a nyitott vagy zárt edényekben lévő folyadék vagy ömlesztett anyagok szintjeinek meghatározására), és az ömlesztett anyagok, szilárd halmazállapotú anyagok és pépek nedvességének meghatározására, a módszer használhatónak tűnt a vizes oldatok sűrűségének meghatározására is. A mikrohullámmal történő koncentrációmérés a nagyfrekvenciás módszer tökéletesítése még magasabb – GHz tartományban lévő – frekvencia alkalmazásával.

A mérési elv az átviteli közeg – lehetőleg vizes oldatok vagy szuszpenziók – ISM sávban lévő mikrohullámokkal történő elemzésén alapul. Az átvitel egy adó és egy vevő antenna között megy végbe. Ezen rúdantennák a mikrohullámú érzékelőben vannak összeépítve. Az érzékelő mérési geometriája a mérési feladattól függ.

A mikrohullámú érzékelő antennái teljes egészében az elemzendő folyadékban vannak. Az effektív mikrohullámú tér a két antenna között képződik. A kölcsönhatások eredményeként a mikrohullám elnyelődik, visszaverődik és szóródik a mért közeg hatására. Visszaverődés csak kisebb csövekben fordul elő, míg a szóródást a folyadékban lévő más fázisok (szilárd ill. légnemű) határfelületei okozzák.

A folyadékban lévő szilárd halmazállapotú anyagok által előidézett visszaverődés és szóródás kevésbé, míg a levegő és gőzbuborékok a rajtuk áthaladó hullámok tempóatlansága miatt jelentősen befolyásolják a mérést.

A visszaverődés szóródás és elnyelődés együttesen csökkentik a mikrohullám energiáját, következképpen csillapítják az antennák közötti mikrohullámú teret. Emellett a mikrohullám terjedési sebessége is változik a mért vizes közeg dielektromos terében. A két antenna közötti terjedés idejében bekövetkező változás gyakorlatilag a hullám fázisának eltolódása.



A mért közegben lévő vízmolekulák mozgása az átvitt mikrohullám frekvenciáját követi, vagyis a külső mikrohullámú térnek megfelelően polarizálódnak. A frekvencia növelését a víz dipól molekula nem tudják követni, ami fáziseltoláshoz vezet, a közeg dielektromos állandója csökken.

A dielektromos állandó  $\epsilon'$  valós része a polarizáció mikrohullámmal azonos fázisban lévő részét, míg a  $\epsilon''$  képzetes része a  $90^\circ$ -os fáziskésésben lévő részét írja le.

Mindkettő a víz különleges dielektromos tulajdonságán alapul, ugyanis folyadék fázisban a víz rendkívül dipólus. A rajta áthaladó mikrohullám a molekulait polarizálja és rezgésbe hozza. Ezen rezgés hatására a molekulák között fellépő súrlódás összhangban van a mikrohullám energiájának csökkenésével. A molekulák között fellépő súrlódást dielektromos veszteségnek nevezzük, és dielektromos állandóként mérünk. A vízmolekulák különösen erős dipolaritásának köszönhető hogy legtöbb nem vezető szilárd anyag 3-4 nagyságú dielektromos állandójához képest a víz dielektromos állandója azok kb. 20-szorosa, 80. Ezt a tulajdonságot használjuk ki a víztartalom mikrohullámmal történő meghatározásánál. A mikrohullám víztartalomra való különleges érzékenységén alapul a szárazanyag-tartalom közvetett módon történő meghatározása is.

A mért közegen áthaladó mikrohullám térerejének dielektromos veszteségek által okozott csökkenése a közeg dielektromos állandójának valós és komplex részének meghatározásával leírható. A komplex permittivitás definiálása a csillapítás és a fáziseltolás független számíthatóságát, ezáltal az azokkal egyenesen arányos víztartalom ill. fordítottan arányos szárazanyag-tartalom meghatározhatóságát eredményezi.

Horst Harrer, Molnár Gergely (+36-30-9 553 504)



# Consistency Measurement For The Paper Industry

- wherever consistency measurement is an issue -



Rugged Design

aluminium housing IP65 / NEMA 4  
available as either compact system or  
as wall mounted modular system

Quick-Connection

simplified installation  
no clamps and no junction-box required,  
thus minimized installation cost

Plug and Play

precalibrated delivery  
no reference measurement required  
simple start-up with one-point calibration

User Interface

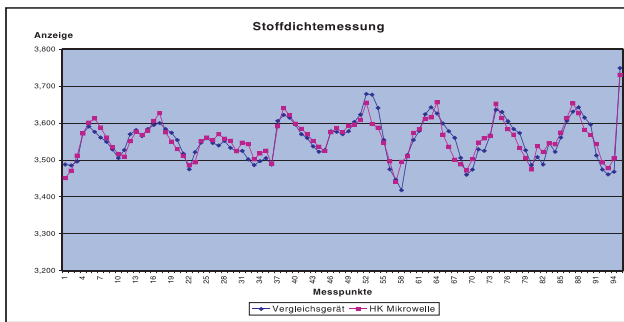
self explaining, soft key controlled  
2\*20 character display with backlight  
no restriction in measuring range  
remote calibration available



### Measurement principles:

Our instruments measure, with state of the art digital microwave technology, the moisture. One property of water is the fact, that it influences microwaves much more than solids do. Therefore the change in the microwave signal is directly proportional to the moisture. This fact allows us a very precise calculation of total solids or in other words the concentration or consistency. Our instruments are measuring, independent of pressure, flow rate, purity or colour, and are able to compensate the influences of conductivity, salt-content and pH changes resulting a very high accuracy and reproducibility.

The on-line measurement is done with two sensor pins, which are installed **directly in a pipeline or in a vessel**.



The instrument is suitable for measuring the concentration of starch, pulp, acids and lyes.

During the craft cooking process (dissolving the lignin from the wood fibers) the instrument measures the concentration over the entire range. Process parameters like grain size, fiber length or colour do not influence the measurement.

The instrument delivers a linear 0/4-20mA signal, which is proportional to the measured concentration.

### Sophisticated technique:

Standard flange DN65 PN6 for simplified installation on vessels or big diameter pipes, any other flange size on request.

For measuring on pipes we have flow cells available for any size pipe diameter.

No moving parts, thus maintenance free.

Vibrations do not influence the measurement.

The standard sensors are suitable for product temperatures up to 130 °C. Higher temperatures on request.

Remote control of the instrument via PC or separate operation panel is available.

In the last years our technique – the microwave technique – has been established in many industries. This technique replaces out of date measuring techniques and gives new opportunities for accurate measurements.

### References in the Paper Industry

	Company		Application	
1	Fibermark GmbH	D	Latex concentration	0,5% - 1,5%
2	Stora Enso Baienfuhr GmbH	D	Grinded wood concentration	0,5% - 2,0%
3	Baron Papier GmbH	D	Recycling paper concentration	0,5% - 1,5%
4	SCA Hygiene Products Mannheim	D	Cellulose concentration	2,5% - 5,0%
5	Duropack	Cz	Recycling paper concentration	1,0% - 6,0%
6	Zanders Feinpapier AG	D	Consistency	2,0% - 5,0%
7	Coldenhove Papier	NL	Filler, 1-6mm cellulose	2,0% - 7,0%
8	Ledertec GmbH	D	Grinded leather, production of art. leather	3,0% - 8,0%
9	Kruger Tissue	GB	Recovered fiber consistency	2,0% - 5,0%
10	SCA Packing Cotainerboards Aschaffenburg	D	Recycling paper concentration	2,0% - 8,0%
11	Ivex Packing Corp.	USA	Recycled KRAFT products	1,0% - 3,0%
12	Hutamaki	USA	Special pulp molding products	1,0% - 3,0%
13	Odenwald Faserplattenwerk GmbH	D	Wood fibres	4,0% - 8,0%
14	Norske Skop Walsum	D	Cellulose concentration	2,5% - 5,0%
15	Stora Enso Kimberly		Consistency	2,0% - 4,0%

www.harrerkassen.com

Harrer & Kassen GmbH  
info@harrerkassen.com

Schönblickweg 23  
D – 75 339 Höfen

Tel: +49 (0) 7081 6796  
Fax: +49 (0) 7081 6776

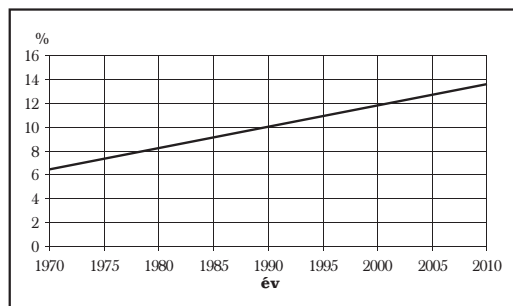
# Különböző fehérítési technológiák összehasonlítása szalmacellulóz fehérítésekor\*

Hernádi Sándor, Lele István, Brochier, Bernard  
PKI – Budapest, CTP – Grenoble

## Bevezetés

Ismeretes, hogy az egynyári növényeket már jóval a farostok felhasználása előtt kezdték alkalmazni a papírgyártásban. A köves facsiszolat és a faapríték kémiai feltárásának felfedezése után az egynyári növények felhasználása csökkenni kezdett. A 20. század végén új környezetvédelmi elképzelések láttak napvilágot, amelyekben az erdővel való takarékoság elsőbbséget élvez, és az évenként megújuló nyersanyagforrás felhasználása a faanyagok használatával szemben kedvezőbb megítélést kapott.

Napjainkban az egynyári növények részesedése a cellulózgyártásban 7-8%, de ez az érték az előrejelzések alapján 2010-re elérheti a 13-15%-ot. Ezt a trendet mutatja az 1. ábra:



1. ábra: Az egynyári növényekből előállított cellulóz arányának változása a világon összesen előállított cellulóz mennyiségéhez viszonyítva

A világ cellulóztermeléséhez használt nyersanyagok összetételének elemzése azt mutatja, hogy az egynyári növények felhasználása növekvő tendenciát mutat. A százalékos felhasználást vizsgálva megállapítható, hogy az arány az 1970. évi 6,7%-ról 2002-re 12,0%-ra növekedett. Az előrejelzések alapján 2010-re ez az arány elérheti a 14-15%-ot.

\*Az EPPIC 3. workshopján (Jasi, Románia) elhangzott előadás

Az egynyári növények fajtaösszetételét tekintve az alábbi állapítható meg:

50% gabonaszalma, 20% bagasz és 10% bambusz, míg a maradék 20% egyéb egynyári növényeket takar (nád, cirok, eszpartófü stb.)

A szalmacellulóz alkalmazásának megvanak az előnyei és a hátrányai, mint az 1. táblázatból látható:

Előnyök	Hátrányok
<ul style="list-style-type: none"> <li>- a szalma évente megújuló nyersanyag</li> <li>- gyakran olcsóbb, mint a fa</li> <li>- kevesebb lignint tartalmaz, ezért gyorsabban ligninmentesíthető</li> <li>- a feltáráshoz kevesebb vegyszer szükséges</li> <li>- a feltárási idő és a feltárási hőmérséklet csökkenthető</li> <li>- a hemicellulóz-tartalom magas, ezért kevesebb őrlést igényel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- a szállítás és tárolás a szalma kis térfogattömege miatt problematikus</li> <li>- nagymennyiségű szilícium-dioxidot tartalmaz</li> <li>- a begyűjtési periódus igen rövid (kevesebb mint 2 hónap)</li> <li>- a víztelenedési sebesség és az inicianl nedvesszilárdtság kicsi, ezért a papírgép sebességét csökkenteni kell</li> </ul>

1. táblázat: A szalmacellulóz előnyei és hátrányai

Az egynyári növények papíripari felhasználása előnyökkel jár, mivel az egynyári növények rostjai a farostokkal összehasonlítva lényegesen nagyobb fajlagos felülettel rendelkeznek, az egynyári növények lényegesen enyhébb körülmények között tarthatók fel. A fenti előny mellett az egynyári növények évente nőnek, és mint évente megújuló nyersanyagok, folyamatosan használhatók. Egy tonna egynyári növény 4-5 darab fenyőfát helyettesít, meghagyva élőként az erdőben.

Sajnos az egynyári növények hasznosítása bizonyos hátrányokkal is jár, ezek közül a következők a legjelentősebbek: a nagyobb fajlagos felület miatt az egynyári növényekből előállított cellulóz kezdeti őrlésfoka magasabb és nagyobb ellenállást tanúsít a feltárt anyagból a feketelug eltávolításával szemben. A gyengébb moshatóság miatt az egynyári növényekből előállított

cellulóz több használt lúgot és oldott szerves anyagot tart vissza, ami viszont negatívan befolyásolja a fehéříthetőséget, ez pedig a fehéřítéshez szükséges vegyszer mennyiségét növeli. Az egynyári növényekben lévő rostok hosszúsága és szélessége kisebb, mint a túlevelű facellulóz-rostoké. Emiatt ezek a rostanyagok rosszabb lapképző tulajdonságokat mutatnak, mint a facellulózok. Különösen a tépőszilárdság és a kettőshajtogatási szám kedvezőtlenebb, mint a facellulózok esetében. Ezen hátrányok ellenére az egynyári növények felhasználásának aránya növekedett.

Európában jelenleg egy szalmacellulóz-gyár üzemel, ahol a vegyszer-regenerálás megoldott, és ez a Dunaújvárosi Szalmacellulózgyár. A gyár hagyományos CEH fehéřítési technológiát alkalmaz. A jelenlegi kutatás célja új klórmentes fehéřítési technológia kidolgozása volt. Ebben a kísérlet sorozatban a teljesen klórmentes fehéřítési technológiákat hasonlítottuk össze, ahol a következő lépcsőket alkalmaztuk:

- oxigén (Q + EOP + P + P);
- perecetsav (Paa + Q + P + P)
- enzim ([xilanáz + lakkáz] + Q + P + P)

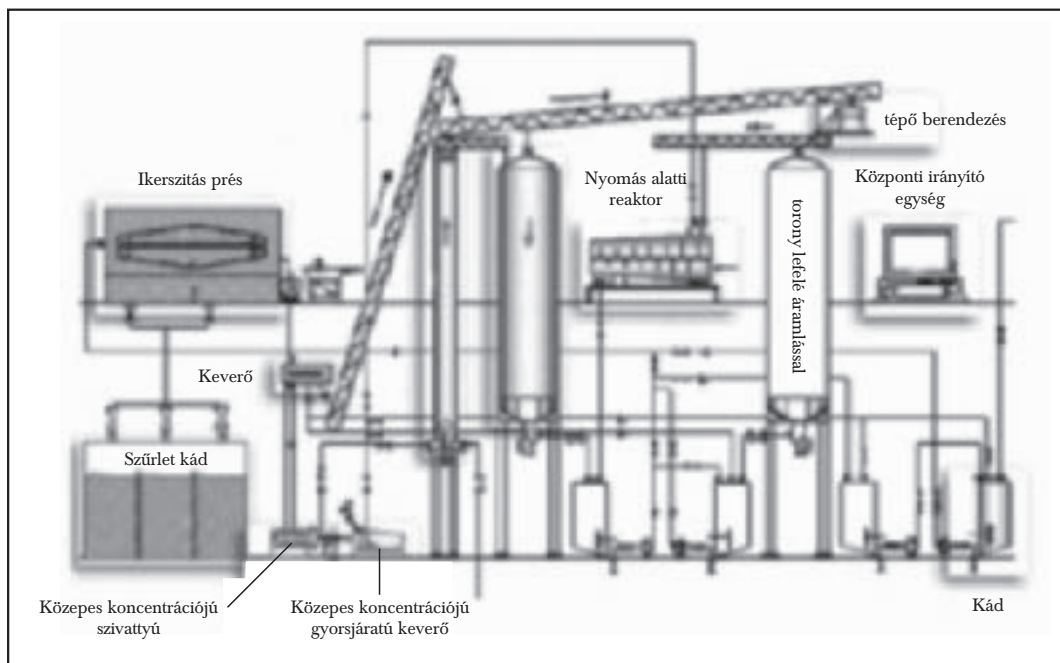
, ahol Q – komplexképző, EOP – lúgos oxigénes, hidrogén-peroxiddal erősített lépcső; P – peroxidos lépcső; Paa – per-acetsavas lépcső.

## Anyagok és módszer

A fehéřítési kísérleteket – a laborban történt technológia-optimalás után – a CTP, Grenoble félüzemi kísérleti berendezésén végeztük. A **2. ábrán** vázlatosan feltüntettük a kísérleti berendezést.

A kísérleti berendezés kapacitása 100 – 200 kg/óra, a berendezéssel számos fehéřítési eljárás megvalósítható. A hagyományos vegyszerek mellett ózon, oxigén, persavak is használhatók. A pépkoncentráció a fehéřítés során széles határok között – alacsony, közepes és nagysűrűségű fehéřítés – változtatható. A fehéřítéshez a Dunaújvárosi Szalmacellulózgyárban üzemszerűen előállított fehéřítetlen szulfátos búzaszalma-cellulózt használtuk. A fehéřítetlen búza-szalma-cellulóz releváns paraméterei az alábbiak voltak:

- Kappa-szám: 12,9
- viszkozitás, mPas: 30,6



2. ábra: A félüzemi kísérleti berendezés vázlata

- átlagos polimerizációs fok:	1660
- őrlésfok, °SR:	38
- szakítási mutató, Nm/g:	72,3
- repesztési mutató, kPam <sup>2</sup> /g:	3,74
- tépési mutató, mNm <sup>2</sup> /g:	5,01
- fehérség, ISO %:	32,8

Valamennyi feltárási lépcsőben a rostáram 120 kg/óra volt, az ikerszítás prést elhagyó rost sűrűsége 32-33% volt. A megfelelő koncentráció elérését a fehéritő vegyszerek és a víz beadagolásával biztosítottuk. A gőz kondenzációjának figyelembevételével került beadagolásra a szükséges víz mennyisége.

Minden egyes fehéritési lépcső után mértük a kádban lévő pép koncentrációját, és mind a cellulózból, mind a vízből mintát vettünk további vizsgálatokhoz.

A fehérités körülményeit az alábbi **2. táblázat** mutatja:

Kísérletek	Vegyszerek	Hőmérséklet, °C	Reakcióidő, perc	Anyagsűrűség, %
<b>1. kísérlet</b>				
Q lépcső	0,2% EDTA	80	45	10
EOP lépcső	2 bar O <sub>2</sub> 1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% NaOH 0,1% EDTA	90	60	10
P <sub>1</sub> lépcső	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% NaOH	90	90	10
P <sub>2</sub> lépcső	3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% NaOH	90	90	10
<b>2. kísérlet</b>				
Enzimés lépcső pH: 5-6	0,3 U/g laccase 5 U/g xylanase	55	120	10
Q lépcső	0,2% EDTA	80	45	10
P <sub>1</sub> lépcső	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% NaOH	90	90	10
P <sub>2</sub> lépcső	3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% NaOH	90	90	10
<b>3. kísérlet</b>				
Paa lépcső	3% perecetsav	75	90	10
Q lépcső	0,2% EDTA	80	45	10
P <sub>1</sub> lépcső	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% NaOH	90	90	10
P <sub>2</sub> lépcső	3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% NaOH	90	90	10

2. táblázat: A fehérités körülményei

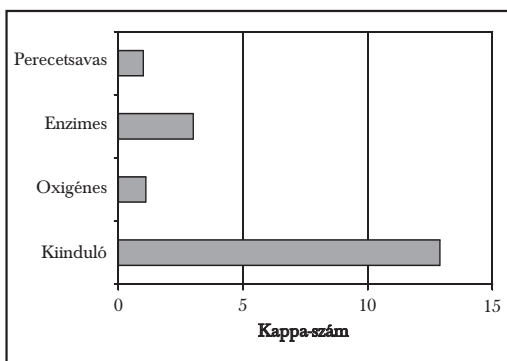
### Eredmények és azok értékelése

Minden egyes fehéritési lépcső után mintát vettünk a rostanyagból, amiből az alábbi paramétereket határoztuk meg:

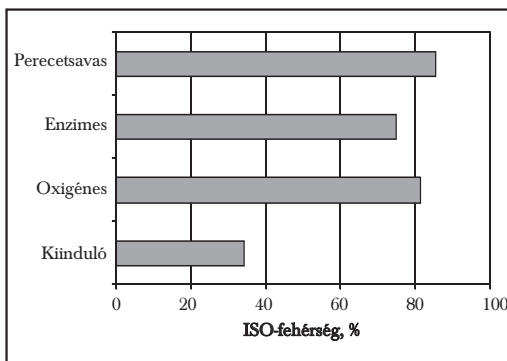
- Kappa-szám
- fehérség
- szakítási mutató
- repesztési mutató
- tépési mutató

Az egyes minták mért paramétereit a **3. táblázat** szemlélteti (ld. következő oldal.)

Minden egyes fehéritési lépcső után mértük továbbá a cellulóz viszkozitását is. A következő ábrákon az egyes fehéritési sorok alkalmazásakor kapott cellulóz megfelelő paramétereit szemléltetjük a fehéritetlen cellulózhoz képest (**3., 4., 5. ábra**):



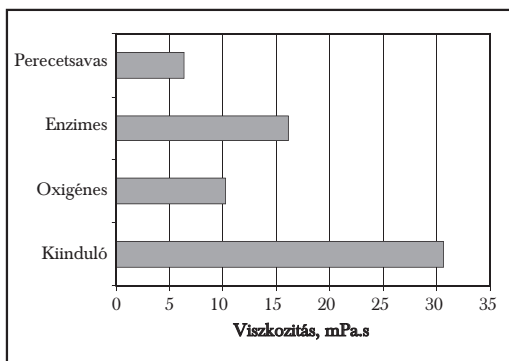
3. ábra: A Kappa-szám értéke a különböző fehéritési sorok alkalmazása után



4. ábra: A cellulóz fehérsége a különböző fehéritési sorok alkalmazása után

	Q+EOP+P+P				Enzim+Q+P+P				Paa+Q+P+P			
	Q	EOP	P	P	X	Q	P	P	Paa	Q	P	P
<b>Kappa-szám</b>	10,6	3,5	1,5	1,1	10,5	9,5	4,1	3,0	4,5	4,1	1,4	1,0
<b>Fehérség, %</b>	37,9	56,3	78,8	81,2	34,4	37,6	68,2	74,7	52,3	51,2	82,9	85,6
<b>Szakítási mutató, Nm/g</b>	66,0	59,6	58,9	56,9	78,0	71,6	71,0	69,3	63,8	59,7	58,9	56,2
<b>Repezési mutató, kPam<sup>2</sup>/g</b>	4,0	3,7	3,7	3,5	4,6	4,4	4,3	4,3	3,8	3,8	3,7	3,6
<b>Tépesi mutató, mNm<sup>2</sup>/g</b>	6,0	6,5	6,4	6,1	5,7	6,0	5,7	5,5	5,1	5,5	5,3	4,9

3. táblázat: A különböző fehéritési sorokkal fehéritett anyagok tulajdonságai az egyes fehéritési lépéseik után

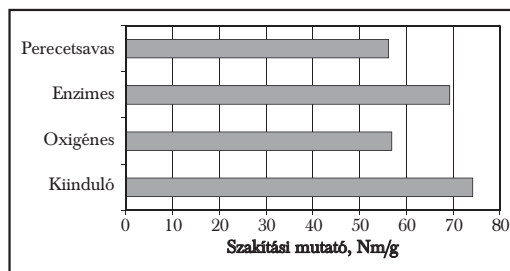


5. ábra: A viszkozitás alakulása az egyes fehéritési sorok alkalmazása után, a fehéritetlen cellulózhoz viszonyítva

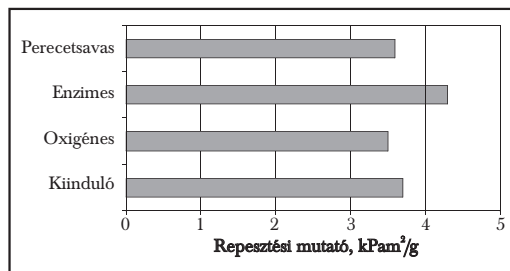
A fehéritési kísérletek eredményei alapján az alábbiak állapíthatók meg:

- a fehéritett cellulóz Kappa-száma az eredeti 12,9-ről az enzimes fehéritéskor 3,0-ra, az oxigénes fehéritéskor 1,1-re, míg a peracet-savas fehéritéskor 1,0-ra csökkent;
- a fehéritett cellulóz fehérsége az enzimes fehéritéskor 40,5%-kal, az oxigénes fehéritéskor 47%-kal, míg a peracet-savas fehéritéskor 51,6%-kal növekedett a fehéritetlen cellulózhoz képest;
- a cellulóz viszkozitása az enzimes fehéritéskor 50%-kal, az oxigénes fehéritéskor 67%-kal, míg peracet-savas fehéritéskor 80%-kal csökkent.

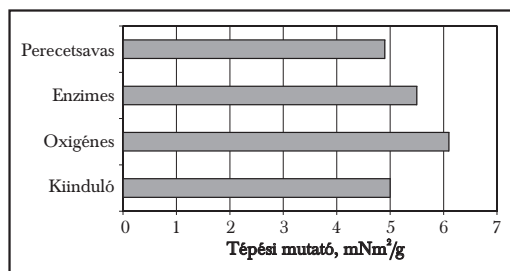
A fehérités után Rapid-Köthen lapképzőn próbapapokat állítottunk elő, és mértük ezek megfelelő szilárdsági paramétereit. Az **6.-8. ábrák** a különböző technológiákkal fehéritett cellulózokból előállított próbapapok fizikai-mechanikai paramétereit mutatják.



6. ábra: A különböző technológiával fehéritett cellulózok szakítási mutatói



7. ábra: A különböző technológiával fehéritett cellulózok repezési mutatói



8. ábra: A különböző technológiával fehéritett cellulózok tépesi mutatói

A különböző fehéritési technológiákkal fehéritett cellulózokból előállított próbalapok fizikai-mechanikai paramétereit alapján az alábbiakat állapítottuk meg:

- a szakítási mutató 5-25%-kal csökken az eredeti fehéritetlen cellulózhoz képest, az enzimes kezeléskor 5%-kal, az oxigénes és a peracetsavas fehéritéskor 25%-kal;
- a repesztési mutató az enzimes kezeléskor 13%-kal nőtt, míg a többi esetben nem változott;
- a tépési mutató az enzimes kezeléskor 12%-kal, az oxigénes fehéritéskor 20%-kal nőtt, míg a peracetsavas kezeléskor nem változott.

A Q lépcső hatékonyságának megállapításához a peroxidos fehérités szempontjából káros Fe-, Mn- és Cu-ionok koncentrációit meghatároztuk, az eredményeket a **4. táblázat** mutatja:

Minta	Fe	Mn	Cu
Eredeti fehéritetlen cellulóz	182	6,1	0,70
Q+EOP+P+P	140	1,4	0,40
Enzim+Q+P+P	124	1,3	0,30
Paa+Q+P+P	136	1,2	0,07

4. táblázat: A fémionok mennyiségének változása a fehéritési technológiákban alkalmazott Q lépcső után (mg/kg)

A vas-ionok mennyisége a fehéritetlen cellulózból meglehetősen magas volt. A Q lépcső bizo-

nyos hatást kifejtett, de a maradék ion-koncentráció is magas volt. Ennek ellenére a P lépcsőt a fémionok nem befolyásolták. Ez azt jelenti, hogy a fémionok egy részét a cellulóz blokkolta és nem hatott a hidrogén-peroxid bomlására. A Paa+Q+P+P fehéritési kísérletben a pH 3-nál végzett peracetsavas lépcsőre nem volt hatással a fémion-tartalom, ami megerősíti, hogy ezen ionok a cellulózzal komplexet alkotnak, és nem szabad formában vannak jelen.

Minden egyes fehéritési lépcső után mintát vettünk a szennyvízből, és az alábbi paramétereket határoztuk meg:

- pH-érték,
- vezetőképesség,
- összes lebegőanyag (TSS),
- összes oldott anyag (TDS),
- hamutartalom,
- KOI.

A kapott eredményeket az **5. táblázat** tartalmazza.

### Összefoglalás

A különböző fehéritési technológiák összehasonlítása alapján az alábbi következtetések tehetők:

- a Kappa-szám az eredeti 12,9-ről az enzimes eljáráskor 3,0-ra, az oxigénes eljárásban 1,1-re, és a peroxidos fehérités során 1,0-ra csökkent;
- a fehérség az enzimes eljáráskor 40,5%-kal, az oxigénes eljárásban 47%-kal, és a

	Q+EOP+P+P				Enzim+Q+P+P				Paa+Q+P+P			
	Q	EOP	P	P	X	Q	P	P	Paa	Q	P	P
pH	6,41	11,24	10,79	10,92	6,88	7,24	10,04	10,46	3,78	6,41	9,06	10,00
Vezetőképesség, S	364	1569	925	733	353	326	729	613	497	308	780	570
TSS, mg/l	87,6	75,6	82,0	69,2	130,0	123,2	89,6	114,0	118,4	93,6	208,8	208,8
TDS, mg/l	507	1949	883	601	460	286,8	915,4	556,0	892	411	931	511
Hamutartalom, mg/l	285	900	490	380	250	240	495	355	240	190	440	295
KOI, mg/l	346	1283	677	451	418	248	759	568	418	248	759	568

5. táblázat: Az egyes fehéritési lépcsők utáni szennyvizek paramétereit

- peroxidos eljárás során 51,3%-kal nőtt a fehéritetlen cellulózhoz képest;
- a viszkozitás az enzimes eljárásakor 50%-kal, az oxigénes eljárásakor 67%-kal, és a peroxidos fehérités során 80%-kal csökkent;
- a szakítási mutató az enzimes eljárásakor 13%-kal nőtt, míg a másik két fehéritési technológia esetében változatlan maradt;
- a tépési mutató az enzimes eljárásakor 12%-kal, míg az oxigénes eljárásakor 20%-

kal növekedett. A peroxidos eljárás során a tépési mutató nem változott.

**A kapott eredmények alapján, a fehéritések árát is figyelembe véve az oxigénes eljárás számíthat gyors ipari megvalósításra.**

#

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Oktatási Minisztérium K+F helyettes államtitkárságának a kutatás támogatásáért.

## Comparison of the different bleaching sequences in case of straw pulp bleaching\*

Alex Hernadi\*\* – Istvan Lele\*\* – Bernard Brochier\*\*\*

### Introduction

It is well known that annual plants were used for production of paper long before the wood fibres began being utilised for papermaking. After the invention of stone ground wood production and chemical pulping of wood chips the use of annual plants has declined. At the end of the last century a new environmental concept came into force, in which the saving of the living forest has a priority, and the utilisation of the yearly renewable raw material has gained advantages prior to wood utilisation.

Recently the share of annual plants in pulp production is 7-8 %, but according to the forecast it might reach 13-15 % by the year 2010. This trend is shown in **Figure 1**.

Analysing raw material composition of the world production, it can be stated that utilisation of annual plants increases. Looking at the percentage it can be seen that the ratio changes from 6,7 in 1970 to 12,0 in 2002. According to the forecast it can reach 14-15% by the year 2010.

Regarding the composition of annual plants used for pulp production, 50% of the total amount is straw, 20% bagasse and 10% bamboo, while the remaining 20% consist of other annual plants.

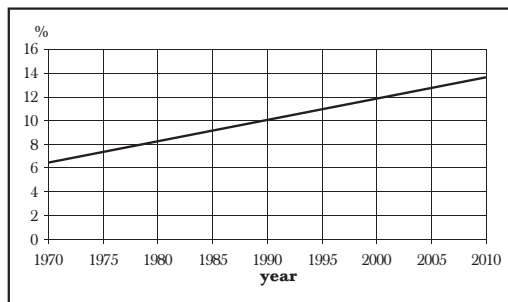


Figure 1. Change of the proportion of pulp made from annual plants in total pulp production of the world

However the straw pulp utilisation have both advantages and disadvantages, as it is presented in **Table 1**.

Advantages	Disadvantages
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Straw is a yearly renewable by-product of agriculture</li> <li>- It is often cheaper than wood</li> <li>- It contains less lignin, so it can be delignified faster</li> <li>- It needs less chemicals for pulping</li> <li>- The cooking time and temperature can be reduced</li> <li>- It has a high hemicellulose content and as a result it needs less refining</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transport and storage are problematic due to the bulkiness of straw</li> <li>- It contains large amount of silica</li> <li>- The harvest period is very short (less than one month)</li> <li>- The drainage rate and the initial wet strength is low, and due to it the machine speed has to be reduced</li> </ul>

Table 1. Advantages and disadvantages of straw pulp

\*3rd EPPIC Workshop, Jasi, Romania

\*\*Paper Research Institute, Budapest, Hungary

\*\*\*Centre Technique du Papier, Grenoble, France

The advantages of annual plants utilisation in paper production are as follows. As the fibres of annual plants have greater specific surface comparing with the wood fibres they can be cooked at sufficiently milder pulping condition due to the good impregnation and penetration of the cooking liquor into the chips or stalks than in case of wood pulping. Beside the above mentioned advantages annual plant grows every year and can be used permanently in pulping process as a renewable raw material. One ton of annual plant can substitute 4-5 spruce trees which can be left alive in the forest.

Unfortunately the use of annual plant has some disadvantages as well. Among these the most important are the following. Because of higher specific surface the pulp from annual plants has greater initial °SR and more resistance against washing of black liquor from the cooked material. Due to the less washability, pulp from annual plants retain more spent liquor and dissolved organic material which is negatively influencing the bleachability expressed as the amount of bleaching chemicals needed for the perfect bleaching. The fibres of annual plants have less length and width than

fibres of softwood pulp. The consequence is that these pulps have worst papermaking properties comparing with wood pulp. Especially the tearing resistance and double fold are lower than that of wood pulp. Contrary to these disadvantages utilisation of annual plants can be increased.

In Europe there is only one straw pulp mill using chemical recovery. This mill is in Hungary, it bleaches its product by conventional bleaching technology (CEH). The aim of the research is to elaborate new bleaching technologies without chlorine. In this work three TCF bleaching sequences were compared with the following agents:

- oxygen (Q+EOP+P+P);
- peracetic acid (Paa+Q+P+P);
- enzymes ([xylanase+laccase]+Q+P+P).

### Materials and methods

The bleaching procedures were performed on the pilot plant scale (after optimisation of the technology on lab scale) in CTP, Grenoble. **Figure 2.** shows the bleaching pilot plant:

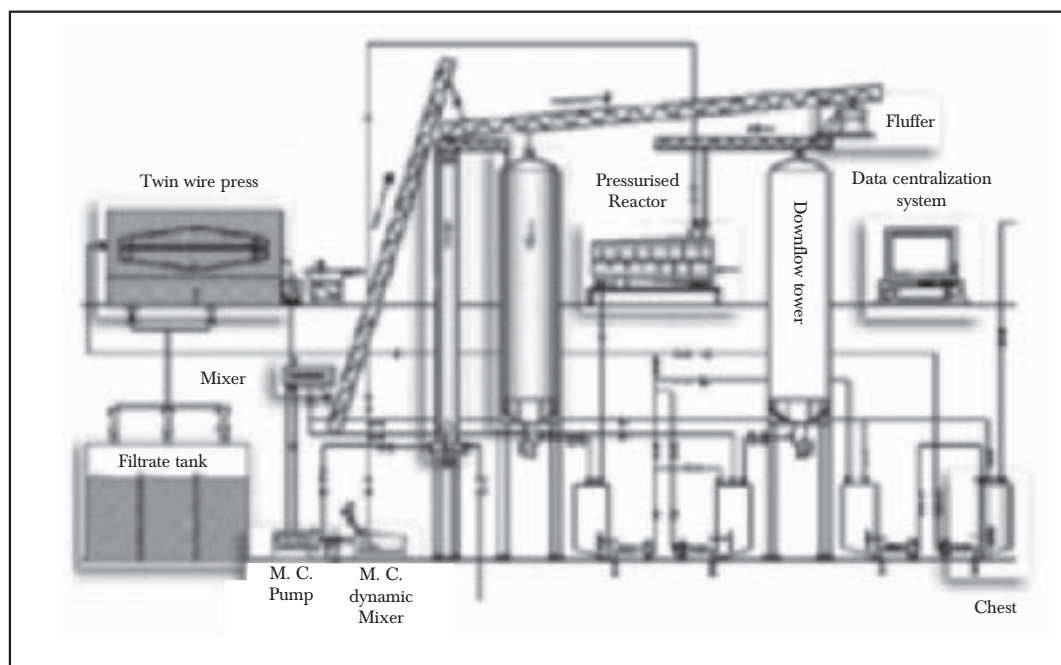


Figure 2. Bleaching pilot plant

The capacity of the pilot plant is 100-200 kg/h, it is very flexible. We can use ozone, oxygen and it is possible to carry out bleaching at medium and high consistency.

The delivered pulp was a chemical wheat straw from Dunaujvaros Pulp Mill. The pulping process used was kraft cooking. The relevant properties of the unbleached straw pulp are as follows:

- Kappa number: 12,9
- Viscosity: 30,6 mPa.s
- DP: 1660
- Freeness: 38 °SR
- Tensile index: 72,3 Nm/g
- Burst index: 3,74 kPam<sup>2</sup>/g
- Tear index: 5,01 mNm<sup>2</sup>/g
- Brightness: 32,8 % ISO

During all the steps the pulp flow was fixed at 120 kg/h, the pulp leaving the twin wire press was at 32-33% consistency. Water and chemicals were added in order to reach the required consistency. The steam condensation was taken into account and deducted from the amount of water.

After each step, pulp concentration was measured in the chest and samples were taken from the waste water and pulp. Conditions of the bleaching were the following (Table 2.):

	Chemicals	Temperature, °C	Reaction time, min	Pulp consistency %
<b>Trial 1.</b>				
Q_step	0,2% EDTA	80	45	10
EOP step	2 bar O <sub>2</sub> 1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% NaOH 0,1% EDTA	90	60	10
P <sub>1</sub> step	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% NaOH	90	90	10
P <sub>2</sub> step	3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% NaOH	90	90	10
<b>Trial 2.</b>				
Enzymatic step pH: 5-6	0,3 U/g laccase 5 U/g xylanase	55	120	10
Q_step	0,2% EDTA	80	45	10
P <sub>1</sub> step	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% NaOH	90	90	10
P <sub>2</sub> step	3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% NaOH	90	90	10
<b>Trial 3.</b>				
Paa step	3% peracetic acid	75	90	10
Q_step	0,2% EDTA	80	45	10
P <sub>1</sub> step	5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% NaOH	90	90	10
P <sub>2</sub> step	3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1% NaOH	90	90	10

Table 2. Conditions of the bleaching

### Results and discussion

After each step samples were taken from the pulp and the next parameters were measured:

- Kappa number,
- Brightness,

- Tensile index,
- Burst index,
- Tear index

The parameters of the samples are shown in Table 3.:

	Q+EOP+P+P				Enzyme+Q+P+P				Paa+Q+P+P			
	Q	EOP	P	P	X	Q	P	P	Paa	Q	P	P
<b>Kappa-number</b>	10,6	3,5	1,5	1,1	10,5	9,5	4,1	3,0	4,5	4,1	1,4	1,0
<b>Brightness, %</b>	37,9	56,3	78,8	81,2	34,4	37,6	68,2	74,7	52,3	51,2	82,9	85,6
<b>Tensile index, Nm/g</b>	66,0	59,6	58,9	56,9	78,0	71,6	71,0	69,3	63,8	59,7	58,9	56,2
<b>Burst index, kPam<sup>2</sup>/g</b>	4,0	3,7	3,7	3,5	4,6	4,4	4,3	4,3	3,8	3,8	3,7	3,6
<b>Tear index, mNm<sup>2</sup>/g</b>	6,0	6,5	6,4	6,1	5,7	6,0	5,7	5,5	5,1	5,5	5,3	4,9

Table 3. Parameters of each bleaching step from the different bleaching sequences

After the different bleaching sequences the viscosity also was measured. The next figures show the changes of the relevant pulp parameters compared with the initial pulp (Fig. 3.-5.).

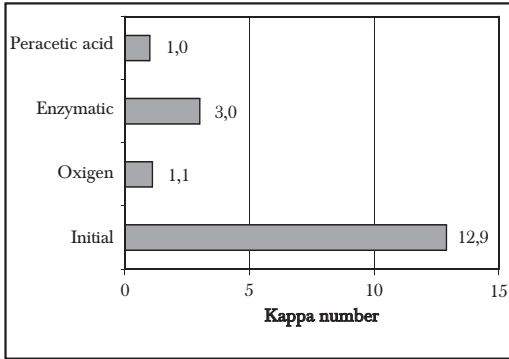


Figure 3. Kappa number of the pulp after different bleaching sequences

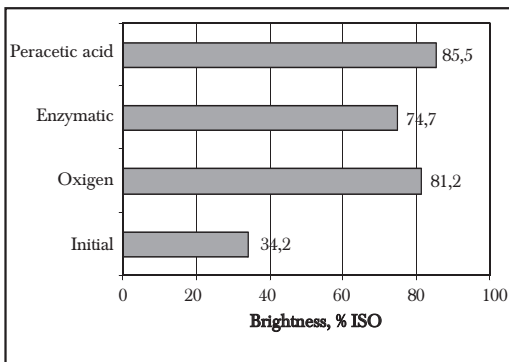


Figure 4. Brightness of the pulp after different bleaching sequences

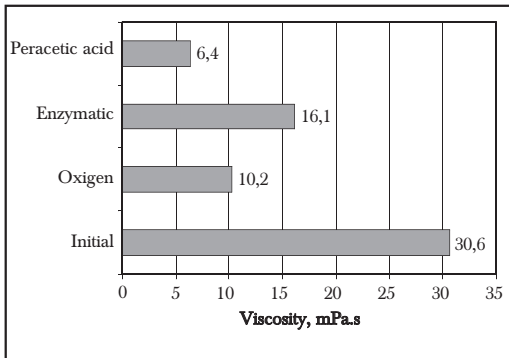


Figure 5. Viscosity of the pulp after different bleaching sequences

On the basis of the results of the bleaching experiments the following were established:

- Kappa number decreased from 12,9 to 3,0 in the enzymatic bleaching, to 1,1 in the oxygen bleaching and to 1,0 in the peracetic acid bleaching ,
- Brightness increased by 40,5%ISO in the enzymatic, by 47,0%ISO in the oxygen and 51,3%ISO in the peracetic acid bleaching ,
- The drop of viscosity was nearly 50% in enzymatic, 67% in oxygen and 80% in peracetic acid bleaching

After the bleaching standard hand-sheets were prepared on the Rapid-Köthen apparatus and the relevant physical properties were measured .

The next figures show the physical properties of hand-sheets prepared from pulp bleached by different bleaching sequences (Fig. 6.-8.):

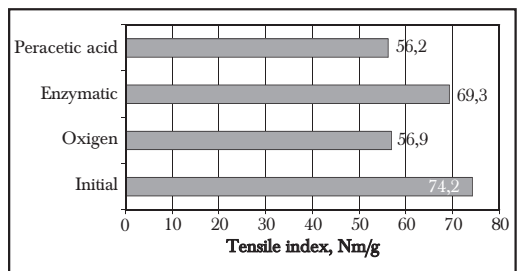


Figure 6. Change of the tensile index from the different bleaching sequences

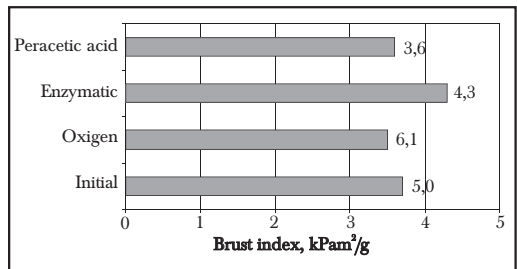


Figure 7. Change of the burst index from the different bleaching sequences

On the basis of the results of the different bleaching sequences we have established that change of the physical properties are the following:

- The tensile index decreased by 5-25% compared to the initial pulp, by 5% in the

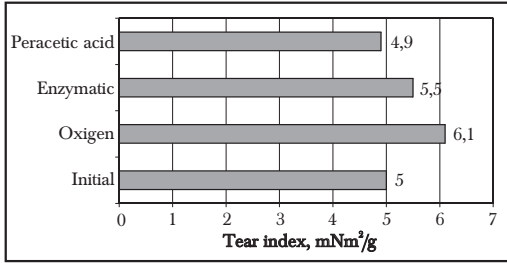


Figure 8. Change of the tear index from the different bleaching sequences

- enzymatic and by 25% in the oxygen and peracetic acid bleaching sequences,
- The burst index increased by about 13% in the enzymatic and did not change in the oxygen and peracetic acid bleaching steps,
  - The tear index increased by about 12% in the enzymatic, by about 20% in the oxygen sequences and did not change in the peracetic acid bleaching steps.

In order to check the efficiency of the Q stage, metal ions analysis was performed to control Fe, Mn and Cu which are detrimental ions in peroxide bleaching. The results are given in **Table 4**.

The amount of metal ions (Fe) was rather high in the initial unbleached straw pulp. The Q stage had a slight effect but the remaining ions level was still high. However the P stages were not affected by the metal ions. This could mean that part of the metal ions were blocked into the pulp and were not active with the hydrogen peroxide. On trial (Paa+Q+P+P), the peracetic treatment at pH 3 before the Q stage did not have effect on the metal ions content, confirming that

Treatment	Fe	Mn	Cu
Initial pulp	182	6,1	0,70
Q+EOP+P+P	140	1,4	0,40
Enzyme+Q+P+P	124	1,3	0,30
Paa+Q+P+P	136	1,2	0,07

Table 4. Change in metal ions after Q stage of the bleaching sequences (mg/kg)

part of these ions present in the pulp were already complexed and not free.

After each step samples of the waste water were taken and the following parameters were measured:

- pH value,
- conductivity,
- total suspended solids,
- total dissolved solids,
- ash content,
- chemical oxygen demand

The results are given in the **Table 5**.

**Summary**

Based on the comparison of the results of the bleaching experiments the following statements were established:

- Kappa number decreased from 12,9 to 3,0 in the enzymatic bleaching, to 1,1 in the

	Q+EOP+P+P				Enzim+Q+P+P				Paa+Q+P+P			
	Q	EOP	P	P	X	Q	P	P	Paa	Q	P	P
pH	6,41	11,24	10,79	10,92	6,88	7,24	10,04	10,46	3,78	6,41	9,06	10,00
Conductivity, S	364	1569	925	733	353	326	729	613	497	308	780	570
TSS, mg/l	87,6	75,6	82,0	69,2	130,0	123,2	89,6	114,0	118,4	93,6	208,8	208,8
TDS, mg/l	507	1949	883	601	460	286,8	915,4	556,0	892	411	931	511
Ash content, mg/l	285	900	490	380	250	240	495	355	240	190	440	295
COD, mg/l	346	1283	677	451	418	248	759	568	418	248	759	568

Table 5. Parameters of the waste waters after each step

- oxygen bleaching and to 1,0 in the peracetic acid bleaching,
- Brightness increased by 40,5%ISO in the enzymatic, by 47,0%ISO in the oxygen and 51,3%ISO in the peracetic acid bleaching ,
  - The drop of viscosity was nearly 50% in enzymatic, 67% in oxygen and 80% in peracetic acid bleaching
  - The tensile index decreased by 5-25% compared to the initial pulp , by 5% in the enzymatic and by 25% in the oxygen and peracetic acid bleaching sequences,
  - The burst index increased by about 13% in the enzymatic and did not change in the oxygen and peracetic acid bleaching steps,

- The tear index increased by about 12% in the enzymatic, by about 20% in the oxygen sequences and did not change in the peracetic acid bleaching steps.

**Summarizing the results we have established, that the oxygen (Q+EOP+P+P) bleaching sequences can have rapid mill application.**

#

Authors express their acknowledgement to the Ministry of Education, Research and Development Division.

## Az MTA elnöke szerint lesz pénz kutatásra

A legjobb módszer a gazdaság élénkítésére, ha meglesz az új innovációs törvény – jelentette ki *Vizi E. Szilveszter*, a Magyar Tudományos Akadémia elnöke. Szerinte a törvénytervezet alapján olyan források nyílnak meg, amelyek hatására látványos eredmények várhatók. A pénz felhasználására kitalált módszer – emelte ki az akadémiai elnök – a kutatóhelyeket a gazdaság felé, a gazdasági szereplőket pedig a magyar szürkeálmány felé fordítja.

Magyarország tavaly csupán a GDP egy százalékát fordította kutatás-fejlesztésre. Az Európai Unióban ez jelenleg 1,8 százalék, ám 2010-ig ezt három százalékra kell emelni – szögezte le *Vizi E. Szilveszter*. A professzor emlékeztetett rá: a hazai ráfordítások növelését már az előző kabinet megkezdte. A jelenlegi kormány pedig arra tett ígéretet, hogy jogszabályi keretet ad a tudáshasznosítás alapuló gazdaságélénkítésnek – fogalmazott.

A kormány által már elfogadott innovációs-törvény-koncepció legfontosabb eleme a Kutatási és Technológiai Innovációs Alap létrehozása. Az alapot a tíz főnél többet foglalkoztató vállalkozásoktól beszedett **innovációs járulékból** töltenék fel úgy, hogy a befolyó pénzt a költségvetés minden évben kiegészítene az előző évi saját bevételek összegével. A járulék (ld. 48. old.) **2004-ben a vállalkozások nettó árbevételének két ezreléke lesz**, majd 2005-ben 2,5, 2006-ban pedig három ezrelékre nő. 2004-ben a vállalati befizetésekből 24,5 milliárd, 2005-ben csaknem 33 milliárd, 2006-ban pedig 42,3 milliárd forintnyi be-

vétel képződik, amit még a költségvetési hozzájárulás is kiegészít.

Az innovációs járulék semmiképpen sem tekinthető csupán egy újabb állami elvonásnak, mert az igazi kedvezményezett maga a vállalati szféra – figyelmeztet *Vizi E. Szilveszter*. A koncepció szerint a **járulékfizetési kötelezettség csökkenthető** a saját forrásból végzett, illetve nonprofit kutatóhelytől megrendelt kutatások ráfordításainak összegével. Vagyis: ha egy cégnek szüksége van valamilyen innovációs célú kutatásra, szerződést köthet például egy egyetemi vagy akadémiai kutatóhellyel, amely a szükséges pénzt pályázati úton megkapja az innovációs alpból. Hasonló elv szerint működik a kutatásfinanszírozás az Egyesült Államokban és Németországban is, s ezekben az országokban a módszer gazdaságélénkítő hatása is bebizonyosodott.

**Magyarország egyetlen esélye a felzárkózásra, hogy növeli a gazdaság innovációs szintjét** – hangsúlyozta az MTA elnöke. A magyar gazdaság nem építhet pusztán az olcsó munkaerőre. Azok a cégek, amelyek csak emiatt települtek hozzánk, jórészt már továbbálltak vagy csomagolnak. Akiket viszont a hazai K+F-kapacitás csábított ide, netán a magyarországi kutatásba is jelentős összegeket investáltak, azok közül még egy sem akart elmenni mutatott rá.

**Forrás:** Népszabadság 2003.szeptember 1. 5. old.

P. É.