



OPTIMIZACIJA TEHNOLOŠKEGA PROCESA IZDELAVE KARTONA Z UVAJANJEM CO₂ V PAPIRNO PULPO

Diplomsko delo

Študentka: Branka VILTUŽNIK
Študijski program: Univerzitetni študijski program Tekstilstvo
Smer: Eko-tekstilno inženirstvo

Mentor: red. prof. dr. Aleksandra Lobnik
Somentor: mag. Mojca Poberžnik

Maribor, september 2009

Vložen original
sklepa o potrjeni
temi diplomskega

I Z J A V A

Podpisani Branka VILTUŽNIK izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom red. prof. dr. Aleksandre Lobnik in somentorstvom mag. Mojce Poberžnik ;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;

Maribor, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici red. prof. dr. Aleksandri Lobnik in somentorici mag. Mojci Poberžnik za pomoč in vodenje pri opravljanju diplomskega dela. Zahvaljujem se tudi mag. Maji Bauman ter Alenki Kelc za vso pomoč pri delu in pisanju diplomske naloge.

Posebna zahvala velja staršem, ki so mi omogočili študij.

OPTIMIZACIJA TEHNOLOŠKEGA PROCESA IZDELAVE KARTONA Z UVAJANJEM CO₂ V PAPIRNO PULPO

Ključne besede: karton, papirna pulpa, CO₂, karbonatno ravnotežje, odvodnjavanje, retencija, alkaliteta

UDK: 676.026 (043.2)

POVZETEK

V diplomskem delu smo se posvetili izboljšanju tehnološkega procesa izdelave kartona. Eksperimentalno raziskavo smo opravili v realnem okolju kartonažne tovarne skozi daljše obdobje.

S povečanim deležem uporabe recikliranih vlaken ter z uvajanjem zaprtih krožnih procesov papirna industrija sicer zmanjša stroške in vplive na okolje, vendar so to tudi glavni vzroki za povečanje mikrobiološke aktivnosti. Kakovost kartona se zmanjša zaradi prisotnosti mikroorganizmov, ki povzročijo nihanja pH vrednosti in neenakomerno raztapljanje CaCO₃, ki se zadnje čase vedno bolj uporablja tudi kot polnilo. Izsledki raziskave so pokazali, da se z uvajanjem CO₂ v papirno pulpo stabilizirajo pogoji za ohranjanje karbonatnega ravnotežja v mokrih fazah, posledično se zmanjša mikrobiološka aktivnost in poraba kemikalij, stabilizira se pH vrednost; vse skupaj pa pripomore k zanesljivejši proizvodnji in boljši kakovosti izdelka.

OPTIMIZATION OF TECHNOLOGICAL PROCESS IN CARDBOARD PRODUCTION BY INTRODUCING CO₂ INTO PAPER PULP

Key words: cardboard, paper pulp, CO₂, carbonate balance, dewatering, retention, alkalinity

UDK: 676.026 (043.2)

ABSTRACT

In the dissertation we focused on the improvement of technological process in cardboard production. The experimental research was performed in realistic environment of cardboard factory through longer period.

Using increased share of recycled fibres and by introducing of closed circular processes, the paper industry reduces costs and impacts on the environment; however, these are also the main causes for microbiological activity enlargement. The quality of paperboard is reduced due to the presence of microorganisms, which cause changes in pH values and uneven dissolving of CaCO₃ that is nowadays increasingly used as a filler. The research results indicated, that the introduction of CO₂ to paper pulp stabilizes the conditions for keeping the carbonate equilibrium in wet phases constant. Consequently, the microbiological activity and consumption of chemicals is reduced, and pH value is stabilized; all this contributes to more reliable production and better product quality.

KAZALO

1. UVOD	- 1 -
2. TEORETIČNI DEL	- 2 -
2.1 Papirna industrija	- 2 -
Zgodovina papirja	- 2 -
Surovine za izdelavo papirja.....	- 3 -
Izdelava papirja.....	- 5 -
Pomen recikliranja v proizvodnji papirja in kartona.....	- 13 -
2.2 Okoljski vidiki v papirni industriji	- 15 -
Emisije v zrak	- 15 -
Emisije v vodo	- 15 -
Poraba vode.....	- 16 -
Izvor in prisotnost mikroorganizmov.....	- 16 -
2.3 Uporaba CO₂ v papirni industriji	- 20 -
The CODIP® Process Improver	- 20 -
GRAFICO® Calcium Carbonate Saver	- 20 -
ADALKA® Process	- 21 -
CO ₂ Pulp-Wash-Technology – PWT	- 21 -
2.4 Uvajanje CO₂ v papirno pulpo	- 22 -
2.5 Parametri za oceno kakovosti pulpe	- 25 -
pH vrednost.....	- 25 -
M-alkaliteteta.....	- 26 -
Skupna trdota vode	- 28 -
Retencija	- 29 -
Kemijska potreba po kisiku	- 31 -
3. EKSPERIMENTALNI DEL	- 32 -
3.1 Vzorčna mesta	- 32 -
3.2 Odvzem vzorcev	- 34 -
3.3 Priprava vzorcev	- 35 -
3.4 Določevanje pH vrednosti	- 36 -
3.5 Določevanje skupne trdote[6]	- 37 -
3.6 Določevanje m-alkalitetete[5]	- 38 -
3.7 Določevanje retencije	- 39 -
3.8 Odvodnjavanje	- 41 -
3.9 Določevanje kemijske potrebe po kisiku (KPK)	- 42 -
4. REZULTATI Z DISKUSIJO	- 44 -
4.1 Stanje proizvodnje pred začetkom uvajanja CO₂	- 44 -
4.2 Vpliv uvajanja CO₂ na proizvodnjo linijo – primerjava stanja	- 47 -
4.3 Vpliv uvajanja CO₂ na porabo kemikalij in ekološke parametre	- 53 -
5. SKLEP	- 56 -
6. VIRI	- 58 -
7. PRILOGE	- 60 -

KAZALO SLIK

Slika 2.1: Papirus.....	- 2 -
Slika 2.2: Beljena celuloza	- 4 -
Slika 2.3: Pridobivanje celuloze iz lesa.....	- 4 -
Slika 2.4: Lesovina	- 4 -
Slika 2.5: Poenostavljena shema proizvodnje papirja	- 5 -
Slika 2.6: V razpuščevalniku oz. pulperju se razpušča celuloza.	- 6 -
Slika 2.7: Mešalna kad.....	- 6 -
Slika 2.8: Natok papirne snovi na papirni trak	- 10 -
Slika 2.9: S stiskanjem se s papirnega stroja odstrani veliko vode	- 11 -
Slika 2.10: Navijanje papirja v bale	- 11 -
Slika 2.11: Shematski prikaz proizvodnje papirja in kartona.....	- 11 -
Slika 2.12: Razmerje med stopnjo recikliranja in ponovno uporabo papirja za obdobje od 1991-2002 [23]	- 14 -
Slika 2.13: Vpliv količine prostih raztopljenih Ca^{2+} ionov na količino porabe polimera ...	- 23 -
Slika 2.14: Odvisnost raztapljanja CaCO_3 od pH vrednosti[23]	- 24 -
Slika 3.1: Shema proizvodnje linije z določenimi vzorčnimi mesti	- 32 -
Slika 3.2: Vzorčenje pulpe na vzorčnem mestu št. 4 ter vzorci pulpe iz proizvodnje kartona....	34 -
Slika 3.3: Filtrirna nuča in filtrirni papir	- 35 -
Slika 3.4: pH/T meter, Metler Toledo, pufri pH 4, pH 7 in pH 10 za umerjanje pH metra	- 36 -
Slika 3.5: Hitri test Aquamerck® 1.08039.0001, 1.08033.0001 za določevanje skupne trdote	37 -
Slika 3.6: Hitri test Aquamerck® 1.11109.0001 za določevanje alkalitete	- 38 -
Slika 3.7: Sušilnik in analitska tehtnica.....	- 40 -
Slika 3.8: Aparat za določevanje odvodnjavanja.....	- 41 -
Slika 3.9: Enota za razklop in digitalna bireta za določevanje KPK.....	- 43 -

Slika 4.1: Izmerjene pH vrednosti skozi proizvodnjo linijo od vzorca 1 do vzorca 23 pred uvajanjem CO ₂ v papirno pulpo	- 44 -
Slika 4.2: Odvisnost pH vrednosti od m-alkalitete v proizvodnji liniji pred dodatkom CO ₂ -	45
-	
Slika 4.3: Odvisnost m-alkalitete in raztopljenega kalcija skozi proizvodnjo linijo	- 45 -
Slika 4.4: Odvisnosti pH vrednosti od trdote vode skozi proizvodnjo linijo pred dodajanjem CO ₂ v papirno pulpo	- 46 -
Slika 4.5: Odvisnosti pH vrednosti od raztopljenega kalcija skozi proizvodnjo linijo pred dodajanjem CO ₂ v papirno pulpo	- 46 -
Slika 4.6: Primerjava pH vrednosti brez dodanega CO ₂ v proizvodnjo linijo in pH vrednosti z dodanim 2,4 kg CO ₂ /t pulpe	- 47 -
Slika 4.7: Primerjava pH vrednosti brez dodatka CO ₂ v proizvodnjo linijo in ob koncu meritvenega obdobja z dodajanjem CO ₂	- 48 -
Slika 4.8: Primerjava m-alkalitete brez in z 2,4 kg CO ₂ /t pulpe skozi celotno proizvodnjo linijo.....	- 49 -
Slika 4.9: Primerjava m-alkalitete brez dodatka CO ₂ in na koncu uvajalnega obdobja CO ₂ v proizvodnjo linijo kartona	- 49 -
Slika 4.10: Primerjava količine raztopljenega kalcija pred in po dodatku 1,9 kg CO ₂ /t pulpe skozi celotno proizvodnjo linijo	- 50 -
Slika 4.11: Količina raztopljenega kalcija pred uvajanjem CO ₂ v proizvodnjo linijo in po dodatku 2,3 kg CO ₂ /t pulpe	- 51 -
Slika 4.12: Vrednosti raztopljenega kalcija pred uvajanjem CO ₂ in ob koncu obdobja uvajanja CO ₂ v proizvodnjo linijo kartona	- 51 -
Slika 4.13: Odvisnosti retencije in količine dodanih kemikalij od količine dodanega CO ₂ -	53 -
Slika 4.14: Odvisnost časa odvodnjavanja in dodatka kemikalij od količine dodanega CO ₂ -	54
-	
Slika 4.15: Odvisnost KPK vrednosti, količine raztopljenega Ca ²⁺ in dodanega CO ₂ za vzorec 18 v proizvodnji liniji	- 55 -

Slika 4.16: Odvisnost KPK vrednosti, količine raztopljenega Ca ²⁺ in dodanega CO ₂ za vzorec 19 v proizvodnji liniji	- 55 -
--	--------

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 2.1: Vrsta izdelkov in njihov delež v proizvodnji izdelkov iz recikliranega papirja	- 5 -
Preglednica 2.2: Fizikalne lastnosti najvažnejših polnil v papirni industriji[1]	- 7 -
Preglednica 2.3: Prikaz odvodnjavanja v posameznih delih papirnega stroja na primeru 1.000 kg snovi s snovno gostoto 0,7% [1]	- 12 -
Preglednica 2.4: Primerjava emisijskih vrednosti različnih vrst goriv[2]	- 15 -
Preglednica 2.5: pH medij glede na koncentracijo karboksilnih in oksonijevih ionov	- 25 -
Preglednica 2.6: Ocena vrednosti kisle kapacitete	- 27 -
Preglednica 2.7: Ocena trdote	- 29 -
Preglednica 2.8: Pretvorba trdotnih stopinj	- 29 -
Preglednica 3.1: Vzorčna mesta v proizvodnji liniji kartona	- 33 -
Preglednica 3.2: merilno območje	- 37 -
Preglednica 3.3: Merilno območje	- 38 -
Preglednica 3.4: Vzorec preglednice za vnos podatkov vzorca 18 in 19 za preračun retencije	- 39 -

UPORABLJENI SIMBOLI

$^{\circ}\text{n}$	nemške trdotne stopinje
$^{\circ}\text{e}$	angleške trdotne stopinje
$^{\circ}\text{f}$	francoske trdotne stopinje
R	retencija
z	masa prefiltrirane pulpe
X	masa filter papirja
y	masa filter papirja s prefiltriranim vzorcem pulpe
t	čas tečenja pulpe
c_{FAS}	koncentracija železoamonijevega sulfata
c_{dikromat}	koncentracija kalijevega dikromata
V_{FAS}	poraba železoamonijevega sulfata za izračun FAS
c	koncentracija železoamonijevega sulfata
V_0	volumem testne raztopine
V_1	volumen porabljenega železoamonijevega sulfata za slepo probo
V_2	volumen porabljenega železoamonijevega sulfata za vzorec

POGOSTO UPORABLJENE KRATICE

KPK	kemijska potreba po kisiku
BPK	biokemijska potreba po kisiku
AKD	alkil - keten - dimer
ASA	alkenil sukcinsega anhidrida
UV	ultravijolično
ISO	International Standard Organisation
PWT	pulp wash technology
ANC	kislinsko - nevtralizacijska kapaciteta
TIC	total inorganic carbon (skupni anorganski ogljik)
DIC	dissolved inorganic carbon (raztopljen anorganski ogljik)

1. UVOD

Zaradi ekonomskih in ekoloških razlogov papirna industrija vse bolj uvaja zaprte krožne procese, s čimer se zmanjšuje poraba sveže vode, surovin in energije. Po drugi strani se zaradi tega povečujejo vrednosti ekoloških parametrov (BPK, KPK) in procesi zaradi vračanja vode potekajo pri povišanih temperaturah. Iz tega in vse večje uporabe recikliranih vlaken izhaja velika aktivnost mikroorganizmov, ki se intenzivno razvijejo v papirni masi.

Povečana mikrobiološka aktivnost povzroča nastajanje oblog, neprijeten vonj, korozijo, slab tek papirja in poslabša kakovost produkta. Kakovost produkta (kartona) se poslabša tudi zaradi raztapljanja CaCO_3 , ki se zadnje čase vse pogosteje uporablja kot polnilo in se pri rahlo kisli pH vrednosti nahaja v obliki Ca^{2+} ionov. Prosti Ca^{2+} ioni so razlog za usedline, madeže in luknje v papirju, ter imajo velik vpliv na delovanje kemikalij.

Zaradi izboljšanja kontrole procesa proizvodnje kartona in s tem kvalitete kartona, smo se odločili za dovajanje CO_2 v proizvodnjo linijo ter spremljanje nekaterih parametrov, da bi ugotovili izboljšanje in morebitne slabosti.

Z uvajanjem CO_2 v papirno pulpo smo želeli znižati in stabilizirati pH vrednost in količino Ca^{2+} ionov skozi proizvodnjo linijo kartona. S tem bi izboljšali kvaliteto kartona in zmanjšali porabo kemikalij, izboljša se namreč učinkovitost kemikalij. Z znižanjem prostega Ca^{2+} in mikrobiološke aktivnosti se zniža tudi KPK vrednost. Z uvajanjem CO_2 smo želeli tudi povečati retencijo in hitrost odvodnjavanja.

Opravili smo raziskavo v realnem okolju papirnice, kjer smo izvedli meritve na vnaprej določenih odvzemnih mestih. Spremljali smo pH vrednost, m-alkaliteto in skupno trdoto iz katere smo preračunali vsebnost raztopljenega Ca^{2+} , odvodnjavanje, retencijo in KPK.

2. TEORETIČNI DEL

2.1 Papirna industrija

Zgodovina papirja

Želja po zapisovanju in posredovanju informacij drugim je obstajala med ljudmi že v prazgodovini. Nosilci informacij pa niso vedno bili ploščati (table iz kamna, gline, lesa, kovine, voska), temveč tudi drugih oblik (vozli iz vrvi, kosti, rogovje, lesene vejice). Pisali in risali so tudi na ploščate skale (Alta na Norveškem, Altamira v Španiji). Pri nas so še pred 60 leti v prvem razredu osnovne šole namesto zvezkov uporabljali tablice, na katere so pisali s »kamenčkom« ali kreda.

Prva osnova današnjemu papirju je bil papirus, ki so ga Egipčani izdelovali iz papirusovega trsa že 5000 let nazaj. Trs so olupili in sredico narezali na tanke trakove, ki so jih položili v obliko mreže in po njih udarjali. Pod mehansko obremenitvijo je iz trakov pritekla tekočina, ki je zlepila trakove med seboj. Sledilo je sušenje in glajenje. Pripravljene liste so lahko povezali med seboj do poljubne dolžine ter jih navili v valje.[3] Najdaljši ohranjen papirus meri v dolžino kar 40 metrov in ga hranijo v Britanskem muzeju v Londonu. Knjižnica v Aleksandriji je postala znana prav zaradi hrambe 500.000 popisanih zvitkov papirusa. [1]



Slika 2.1: Papirus

V 14. stoletju pred n.š. so začeli v kraju Pergamon v Mali Aziji izdelovati pergament. Izdelovali so ga iz kož antilop, oslov, ovc, koz, telet, ki so jih za dalj časa potopili v apneno mleko. Odstranili so dlako, zgladili površino, posušili kožo na zraku in jo vpeli v lesen okvir. V primerjavi z usnjem, kože za pergament niso bile ustrojene.

Za prave izumitelje papirja veljajo Kitajci. Izum izdelave papirja pripisujejo kitajskemu ministru Tsai Lunu leta 105 po n.št., ki je natančno opisal takratni način izdelovanja papirja, ki predstavlja izvor kasnejše ročne in tudi še strojne izdelave papirja. Stari Kitajci so izdelovali papir iz lubja murvinih dreves, bambusovih vlaken, starih ribiških mrež iz konoplje in iz tekstilnih krp. Te snovi so tako dolgo obdelovali v možnarjih, da so se razvlaknile. Dodali so veliko vode, da so dobili kašo. Sledilo je oblikovanje lista in hkrati postopek odvodnjavanja. Del vode so odstranili še v stiskalnici, preostanek vlage pa tako, da so dali skladovnice listov v zakurjen, obzidan in votel prostor. List so pogladili še z gladkim kamnom ali školjko, ter obdelali s škrobno raztopino, da je izgubil naravno vpojnost in so lahko po njem pisali in risali s črnilom ali tušem.

V 7. stoletju so Japonci in v 8. stoletju tudi Arabci spoznali skrivnost izdelovanja papirja. V 10. stoletju so ga začeli izdelovati v Egiptu in v 12. stoletju tudi v Evropi-najprej v Španiji in na Siciliji. Leta 1144 so Španci blizu kraja Valencia prvi v Evropi začeli ročno izdelovati papir. Leta 1276 je začela obratovati prva primitivna papirnica v Fabrianu pri Anconi v Italiji. V Nemčiji je bila prva izdelovalnica papirja v Gleismühlu pri Nürnbergu okoli leta 1390.

Prvi v Sloveniji so začeli izdelovati papir v Gornji Hrušici pri Ljubljani leta 1544. Prvi papirni mlini so bili v Poljanah pri Ljubljani, na Fužinah pri Ljubljani (1579), v Vipavi, pri Žužemberku (1712) in pri Škofji Loki (1750). Začetki izdelave papirja so bili še v Radečah (1750), v Vevčah (1842), v Goričanah (1852), v Tržiču (1881), v Sladkem Vrhu (1882), v Ceršaku (1888), na Prevaljah (1897), v Količevem (1920) in v Krškem (1939).[1]

Surovine za izdelavo papirja

Papir je material, ki je sestavljen iz prepletenih vlaknin. 93% vseh vlaknin za proizvode papirne industrije se pridobi iz lesa (celuloza, lesovina in recikliran papir), preostali del predstavljajo vlaknine enoletnih rastlin (bombaž, pšenica, sladkorni trs, konoplja...) in sintetičnih vlaken (npr. steklo).[3]

- Celuloza



Slika 2.2: Beljena celuloza

Celulozo pridobivajo tako, da iz lesa s kemikalijami odstranijo lignin in celulozne primesi. Netopni del, ki ostane, je celuloza. Lignin v proizvodnji papirja ni zaželen, ker na zraku oksidira in povzroča krhkost in porumenelost papirja. Celuloza pridobljena iz iglavcev je kakovostnejša. Kljub temu uporabljajo za proizvodnjo celuloze več listavcev, ker hitreje rastejo.[4] Na sliki 2.3 je prikazano pridobivanje celuloze iz lesa.



Slika 2.3: Pridobivanje celuloze iz lesa

- Lesovina (ostanek pri brušenju lesa) se uporablja za izdelavo časopisnih papirjev, revij... Lesovina vsebuje poleg celuloze še lignin, ki daje papirju rumenkasto barvo.[3]



Slika 2.4: Lesovina

- Recikliran papir: vsako leto na odlagališčih končajo ogromne količine starega papirja, ki vsebujejo še veliko uporabnih vlaken za izdelavo papirja. Ocenjujejo, da danes recikliramo okoli 40% starega papirja. Proces priprave recikliranega papirja je sestavljen iz zbiranja starega papirja, sortiranja, obdelave papirja in odpadnih snovi. Papir, ki ga zberejo na zbirnih mestih je potrebno sortirati, saj se posamezne vrste razlikujejo po kvaliteti in možnosti ponovne uporabe. Med procesom obdelave starega papirja je potrebno odstraniti vse dodatke, ki bi lahko zmanjševali kvaliteto končnih produktov. Kovinske sponke, barvila, lepila, polnila in druge nečistoče, ki jih odstranimo iz papirja, je potrebno obdelati in odpeljati na odlagališča.[3]

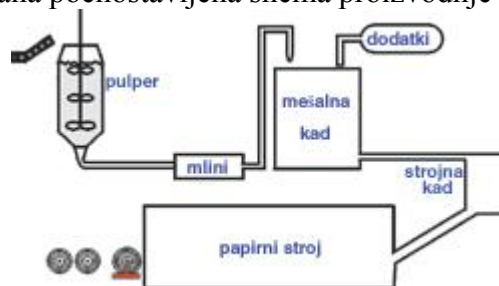
Preglednica 2.1: Vrsta izdelkov in njihov delež v proizvodnji izdelkov iz recikliranega papirja

Izdelki iz recikliranega papirja	%
Časopisni papir	20
Mape, revije	15
Pisarniški papir	10
Embalaža	50
Drugo	5

- Enoletne rastline: v državah, ki niso bogate z gozdom, uporabljajo namesto lesa za izdelavo papirja enoletne rastline kot so bombaž, pšenica, sladkorni trs, konoplja ...
- Sintetična vlakna: sintetična vlakna se uporabljajo v posebnih primerih, kjer želimo imeti produkt zaščiten pred kemikalijami in vlago. Takšen primer so bančne kartice in baterijski separator. Najpogosteje uporabljena sintetična vlakna so polietilen, polipropilen, poliester in steklena vlakna.[3]

Izdelava papirja

Na sliki 2.5 je prikazana poenostavljena shema proizvodnje papirja.



Slika 2.5: Poenostavljena shema proizvodnje papirja

Razpuščevalnik

Bale celuloze potujejo v razpuščevalnik oz. pulper, v katerem se nahaja voda. Voda se v papirni industriji uporablja za razpuščanje in redčenje vlaknin in polnil, za njihov transport do papirnega stroja, enakomeren nanos papirne snovi na sito papirnega stroja, čiščenje sistema in prenos energije. Voda je pomembna tudi zaradi nastajanja vodikovih vezi med celuloznimi vlakni, od katerih so močno odvisne mehanske lastnosti papirja. S pomočjo močnega mešanja se vlaknine v razpuščevalniku razvlaknijo v vlakninsko kašo.[3]



Slika 2.6: V razpuščevalniku oz. pulperju se razpušča celuloza.

Mlini

Razvlaknjevanju sledi mletje, kjer vlaknine dobijo ustrezno dolžino. Tudi lastnosti papirja uravnavamo s pomočjo mletja vlaken, ki omogoča večjo fleksibilnost, vlaknasta struktura pa je mehkejša in bolj odprta. Mletje tudi izredno vpliva na izboljšanje mehanske odpornosti.[2]

Mešalna kad

V mešalni kadi se vlakninam dodajo dodatki, kot so na primer polnila, barvila in drugi (optična belila, biocidi ...).



Slika 2.7: Mešalna kad

- *Polnila:*

Polnila se uporabljajo, da izboljšajo mehkost, gladkost, sijaj in neprosojnost papirja. Uporaba polnil tudi zniža ceno končnemu produktu, saj zamenja del celuloznih vlaken. Negativna stran dodajanja polnil v papir je poslabšanje mehanskih lastnosti. Kot polnila se uporablja kaolin-aluminijev silikat, kalcijev karbonat, barijev sulfat, titanov dioksid ... Vrsto polnila določa med drugimi dejavniki tudi pH procesa. Kalcijev karbonat se, npr. v kislem raztaplja in izhajajoči CO₂ povzroča nezaželeno penjenje, zato se to polnilo uporablja v nevtralnem mediju s sintetičnim klejivom.[3] V preglednici 2.2 so prikazane fizikalne lastnosti najpomembnejših polnil za papir.

Preglednica 2.2: Fizikalne lastnosti najvažnejših polnil v papirni industriji[1]

Vrsta polnila	Kemijska sestava	Gostota (g/cm ³)	Lomni količnik	Belina (%)	Velikost delcev (μm)	Kristalna oblika
Kaolin	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	2,6	1,56	80-91	0,3-5	heksagonalne ploščice
Kalcijev karbonat	CaCO ₃	2,7	1,58	87-96	0,5-5	ortorombična
Talk	Mg ₆ (OH) ₄ (Si ₈ O ₂₀)	2,7	1,57	70-97	0,2-5	monoklinske lamele
Titanov dioksid:						
-Anatas	TiO ₂	3,9	2,55	98-99	0,2-0,5	tetragonalna
-Rutil		4,2	2,70	97-99	0,2-0,5	teragonalna
Barijev sulfat	BaSO ₄	4,5	1,65	95-98	0,5-2	ortoromboedrična

Še pred približno 40 leti so kot polnilo skoraj vedno uporabljali kaolin, saj so papir proizvajali v kislem mediju in z dodatkom aluminijevega sulfata. Kisli papirji imajo slabšo trajnost in se po več desetletjih niso najbolje arhivirali v arhivih in knjižnicah. Ugotovljeno je bilo, da uporaba kalcijevega karbonata kot polnila v nevtralnem ali alkalnem mediju ugodno vpliva na belino in trajnost papirja, zato v razviti Evropi danes kot polnilo v glavnem uporabljajo kalcijev karbonat.

Proizvodnjo v nevtralnem in alkalnem mediju pa je pospešila tudi povečana uporaba starega papirja (recikliranje starega papirja), ki je v veliki meri premazan s kalcijevim karbonatom in katerega recikliranje v kislem mediju ni mogoče zaradi raztapljanja kalcijevega karbonata, sproščanja ogljikovega dioksida in zato penjenja.

Pisalni papirji vsebujejo do 15%, tiskovni pa tudi do 30% polnil (to so utežni deleži na 100 ut. deležev vlaknin). Zato so polnila takoj za vlakninami najvažnejša surovina za papir. Kot že ime pove polnila zapolnijo pore med vlakni, vplivajo pa tudi na povečanje opacitete, gladkosti, sijaja in izboljšanje tiskovnosti. Negativna stran dodatka polnil je znižanje mehanskih lastnosti papirja predvsem pri višjem dodatku, saj se polnila namestijo na stičišče vlaknin. Povečajo tudi debelino lista. [1]

- *Klejiva:*

Klejiva so kemikalije, ki imajo na isti molekuli tako polarne, kot nepolarne dele. Polarni deli se obrnejo proti vlakninam v papirju, medtem ko nepolarni deli tvorijo hidrofobno plast. Klejila se lahko z vlakni povežejo direktno s kovalentno vezjo ali indirektno preko posrednika, za kar se najpogosteje uporablja aluminijev sulfat.

Naloga klejiv je zaščititi površino vlaken in s tem narediti papir nepropusten za vodo, črnilo ali tiskarske barve, znižuje se tudi naravna vpojnost vlaken. Klejiva se dodaja v papirno maso že med postopkom proizvodnje, le v posebnih primerih se nanašajo neposredno na papirno površino, kjer govorimo o »površinskem klejenju«. [3]

Pri klasičnem kislem postopku proizvodnje papirja (pH vrednost je 4,5-6,5) največkrat uporabljamo smolno klejivo. To je v natrijevem lugu popolnoma ali delno umiljena kolofonija (vodotopni Na-rezinat) v obliki mlečno bele emulzije, katere glavni sestavni del je abietinska kislina. To klejivo se samo ne more vezati na vlakna in zato potrebuje dodatek aluminijevega sulfata $Al_2(SO_4)_3$, ali v novejšem času tudi natrijevega aluminata $NaAlO_2$ (tudi kombinacije obeh), ki povzroči izobarjanje smole na vlaknih. Pomembno je, da izpade smola v kar najbolj disperzni obliki (pH vrednost je 4,5-5,0), tako da delci smole pokrijejo čim večjo površino vlaken. Tako so v snovi prisotne smolne kisline in Al^{3+} ioni. Ko pride papirni trak na sušilne valje, se smolni delci pri segrevanju papirnega traku utekočinijo in smola obda posamezna vlakna ter zapre pore na vlaknih in med vlakni. Istočasno pride do nastanka aluminijevega rezinata. Klejenje je posledica prisotnosti tako prostih smol, kot aluminijevega rezinata. Na ta način postanejo vlakna in s tem papir do določene stopnje hidrofoben.

S prehodom na proizvodnjo papirja v nevtralnem ali alkalnem mediju in z uporabo kalcijevega karbonata kot polnila, so morali spremeniti tudi vrsto klejiva. Namesto smolnega

uporabljajo sintetično klejivo, največkrat na osnovi alkil-keten-dimera (AKD), alkenil sukcijskega anhidrida (ASA) ali sintetična klejiva na drugih osnovah.[1]

Klejimo lahko na dva načina:

- 1.) S škrobom in parafinom zamašimo pore v papirju, zato tekočina ne prodre v notranjost.
- 2.) S klejivi.[3]

- *Drugi dodatki:*

Papirju se dodajajo še biocidi, retencijska sredstva, dispergirna sredstva, optična belila, antipenilci, čistilna sredstva, barve in drugi dodatki. Biocidi preprečujejo rast in razmnoževanje mikroorganizmov, ki se lahko zaradi prisotnosti organskih snovi, ugodnih temperatur in pH-ja namnožijo in povzročajo številne težave v sistemu in končnem produktu, kot npr. korozija in madeži na papirju. Retencijska sredstva izboljšajo zadrževanje (retencijo) delcev v papirju. Posledica boljše retencije delcev je manj delcev v odpadnih vodah.[3]

Aluminijev sulfat, ki se uporablja samo pri proizvodnji papirja v kislem mediju, s svojim pozitivnim elektrokinetskim nabojem vpliva na klejenje, na boljšo retencijo vlaknin, polnil in dodatkov ter tudi na boljše oblikovanje lista.

Kationski škrob dodajajo v papirno snov za izboljšanje retencije vseh snovi, kot tudi za boljše vezanje vlaken med seboj. Vlakna se med seboj vežejo z vodikovimi mostički, škrobne molekule so podobne celuloznim molekulam in tvorijo v papirju med vlakni dodatne vodikove mostičke. S tem se poveča togost in odpornost proti brisanju, prašenju, zvijanju in pokanju, zmanjša se vpojnost papirja. Dodatek škroba znaša 1-6% na vlakna, lahko pa se s škrobom papir tudi površinsko premaže (površinsko klejenje).[1]

Vlasknine vsebujejo večkrat rumenkasto barvo, ki absorbira belo svetlobo v modrem valovnem območju in potem ta v odbiti svetlobi manjka, opazovalec zazna rumeni odtenek. Da se to ne bi zgodilo, dodajajo barvila, ki absorbirajo rumeni delež bele svetlobe (zeleni in rdeči del vidnega spektra). To so modra barvila, ki prekrijejo naravno rumeno barvo papirja z modrikasto, kar daje opazovalcu občutek bolj bele barve. Ker pa se večji delež svetlobe absorbira v papirju, lahko nastopi lahna posivitev papirja.[1]

Pri sodobni proizvodnji papirja uporabljajo optična belila. To so posebne vrste barvila, ki absorbirajo nevidno ultravijolično sevanje in ga pretvorijo v vidno svetlobo, ki je zaradi bližine UV-območja modrikasta in popravi, oziroma izboljša refleksijo v modrem območju spektra. Zato je videti tak papir bolj bel, vendar samo v svetlobi, ki vsebuje tudi UV sevanje, kot je npr. naravna dnevna svetloba. Pri svetlobi žarnice ta učinek ni viden. Potrebno je

vedeti, da optična belila po določenem času razpadejo. Negativna stran uporabe optičnih belil je, da preidejo pri recikliranju papirja s sekundarnimi vlakninami, lahko tudi v higienske papirje ali v papirje za embaliranje živil. Prisotnost optičnih belil v omenjenih papirjih že v mnogih evropskih državah ni dovoljena ali vsaj ni zaželena, ker obstaja sum o njihovem škodljivem učinku na človeški organizem.

Ker poteka proizvodnja papirja v vodnem mediju, je voda ne nazadnje ena izmed najvažnejših surovin. Primerna je samo voda enakomerne kakovosti in čim nižje trdote (voda s čim nižjo vsebnostjo kalcijevega in magnezijevega hidrogen karbonata $\text{CaH}(\text{CO}_3)_2$ in $\text{MgH}(\text{CO}_3)_2$) in brez nečistoč. Za proizvodnjo 1 kg celuloze je potrebnih kar 200 L vode. Za proizvodnjo 1 kg papirja pa 50-100 L vode. V zadnjem času si papirnice v razviti Evropi prizadevajo znižati porabo sveže vode na 10-15 L/kg papirja. Preostalo potrebno vodo pridobijo iz procesa s čiščenjem, ki je zelo drago. V gotovem papirju ostane le okrog 5% vode.[1]

Strojna kad

Pripravljena papirna snov se shrani v rezervoarju (strojni kadi), odkoder potuje na papirni stroj.

Papirni stroj

Papirni stroj sestavljajo sita, ki s tresenjem oblikujejo list, medtem ko voda odteka. List prehaja v mokre stiskalnice, ki iztisnejo še preostalo vodo. Slika 2.8 prikazuje natok papirne snovi na papirni trak.



Slika 2.8: Natok papirne snovi na papirni trak

Sledi sušenje papirnega traku, saj vsebuje papirni trak veliko vode (le 1% je suhe snovi). Po operacijah odstranjevanja vode se odstotek suhe snovi povzpne na končnih 95-98%.



Slika 2.9: S stiskanjem se s papirnega stroja odstrani veliko vode

Dobljeni papir se zaradi boljše kakovosti tiska premaže in zgladi. Papir se zaradi lažjega shranjevanja na koncu papirnega stroja navije v bale, kar prikazuje slika 2.10.



Slika 2.10: Navijanje papirja v bale

Bale se nato razreže na zelene formate in po potrebi še dodatno obdela ter pošlje v trgovine.[3]

Bistveni nalogi papirnega stroja sta oblikovanje papirnega traku in odstranjevanje vode, oz. tako imenovano odvodnjavanje, saj se koncentracija papirovine (papirne snovi) spreminja od začetnih 0,1% do končnih 96% suhe snovi.

Stopnje proizvodnje	Natok	Različna sita	Stiskalnice	Sušilniki	Klejna stiskalnica	Sušilniki	Gladilniki	Navijalnik
Funkcija	Dovod suspenzije	Oblikovanje lista	Stiskanje papirnega traku	Sušenje papirnega traku	Površinsko klejenje papirnega traku	Sušenje papirnega traku	Glajenje papirja	Navijanje papirja
Približna vsebnost suhe snovi, %	0,1 - 1,5	15 - 25	35 - 55	90 - 98	60 - 85	90 - 96		

Slika 2.11: Shematski prikaz proizvodnje papirja in kartona

Na začetku papirnega stroja je konsistenca (koncentracija) papirne snovi minimalna in se nato skozi proces proizvodnje papirja spreminja. V preglednici 2.3 je prikazano odvodnjavanje v posameznih delih papirnega stroja.

Preglednica 2.3: Prikaz odvodnjavanja v posameznih delih papirnega stroja na primeru 1.000 kg snovi s snovno gostoto 0,7% [1]

Skupina na papirnem stroju	Konsistenca snovi (%)	Snov (kg)	Voda (kg)	Razlika (%)
Natok	0,7	7	993,0	
Na koncu sitove skupine	20,0	7	28,0	97,2
Na koncu stiskalnic	40,0	7	10,5	98,9
Navijanje	92,1	7	0,6	99,9

Papir lahko med drugimi razvrščamo po masi (gramaturi):

- papir do 150 g/m²,
- polkarton od 150-250 g/m²,
- karton od 250-400 g/m².

Kartoni in polkartoni se razlikujejo od papirja po gramaturi. Točne ločnice med papirji in kartoni ni. ISO standard definira papir z gramaturo do 250 g/m², nad to gramaturo pa so kartoni. Surovine za proizvodnjo kartonov so lesovina, sulfatna celuloza in odpadne krpe.

Vrste kartonov so:

- kartotečni karton,
- karton za izolacijo,
- tiskarski karton,
- ovojni karton,
- valoviti večslojni karton.

Valoviti karton je sestavljen iz zlepljenih plasti ravnega in valovitega papirja oziroma kartona. Po številu zlepljenih plasti ločimo: dvoslojni, troslojni, petslojni in sedemslojni valoviti kartoni, ki jih uporabljamo za embalažo.

Lepenka je izdelana iz tekstilnih in papirnih odpadkov ter lesovine in ima gramaturo nad 600 g/m². Zaradi starejšega načina ročne in strojne izdelave proizvodnjo lepenke opuščajo.[4]

Pomen recikliranja v proizvodnji papirja in kartona

Sistem ponovne uporabe in zbiranja recikliranih vlaken se je pričel zaradi ekonomskih razlogov v deželah z velikim številom prebivalcev in majhnimi naravnimi viri lesnih vlaken. V današnjem času pa se širi predvsem zaradi okoljevarstvenih zahtev v najbolj industrijskih predelih. Odpadni papir časopisov in drugih vrst publikacij ter embalaža iz papirja in kartona, uporabljena v industriji, trgovini ali gospodinjstvu, se zbirata in uporabljata kot surovinski osnovi za izdelavo recikliranih vlaknastih proizvodov. Reciklirana vlakna različnih vrst dosegajo različne lastnosti in so primerna za različne možnosti ponovne uporabe.[2]

Trditev, da je z uporabo starega papirja mogoče ohraniti gozdove drži le deloma. Z recikliranjem 1 t starega papirja res nadomestimo okrog 4,5 m² lesa, vendar je mogoče za proizvodnjo celulozne vlaknine uporabiti manj vredne dele lesa, tudi odpadni les. Celulozna industrija pomeni nekakšno »metlo« za gozdove, brez katere bi gozd prav tako propadel, kot če bi ga nenačrtovano sekali, saj je gozdove treba čistiti. Recikliranje papirja je koristno za varstvo okolja predvsem zato, ker bi sicer velik del starega papirja odlagali na deponije.[1]

Ekonomske zahteve po ponovni uporabi obnovljenih vlaken predpisujejo uporabnikom, organizacijam za zbiranje in prebiranje, da v sklopu celotnega postopka izvedejo ločevanje po posameznih skupinah. Vlakna za ponovno uporabo ne smejo vsebovati tujih snovi, kot so kovine, plastika, steklo, tekstil, les, pesek ali razne sintetične snovi, ki lahko povzročajo težave pri ponovni uporabi. Vsebnost vlage v vlaknih ne sme presegati 10%. Ponovno uporabljena vlakna imajo danes zelo velik pomen na mednarodnem trgu, njihova cena se lahko opazno spreminja glede na ponudbo in povpraševanje, zato je lahko razlika v ceni med posameznimi vrstami precejšnja.[2]

Težava pri predelavi starega papirja je predvsem onesnaženost s tujki, plastiko in lepljivimi snovmi (ang. *stickies*). Prav te povzročajo velike težave, saj jih ne moremo popolnoma odstraniti pri predelavi starega papirja. Pri majhnih količinah pomagajo kemična sredstva, pri večjih pa le-ta odpovejo.

Večina starega papirja prihaja v tovarno v mešanem stanju in z veliko količino tujih primesi, ker je prebiranje predrago. Za predelavo takšnega starega papirja je potrebna posebna tehnološka linija. Linijo sestavljajo razpuščevalnik, čistilnik za gosto snov, razkosovalnik, prebiralnik in zgoščevalnik. Kadar vsebuje star papir tudi bituminiziran ali z bitumenom in voskom impregniran papir, dodajo v linijo gnetilnik za vroče dispergiranje teh primesi.

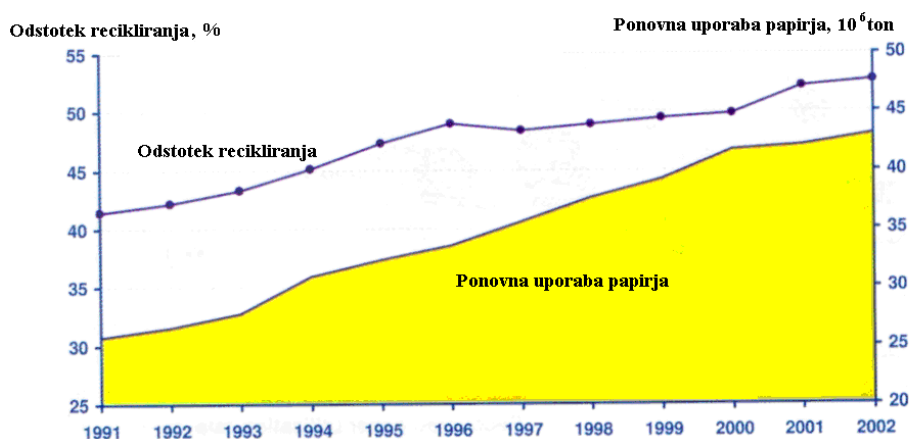
Glavne stopnje predelave starega papirja so: razpuščanje v razpuščevalniku, naknadno razpuščanje v fiberizerju, frakcioniranje v fibersorterju in fiberfraktorju, razkosmičenje v

razkosmičevalniku, grobo prebiranje na vibracijskem situ, prebiranje v vrtničnih čistilnikih za gosto snov in v tlačnem prebiralniku, dispergiranje in razsivitev. Star potiskan papir je potrebno razsiviti s t.i. »deinkanjem«, odstraniti je potrebno tiskarsko barvilo.[19]

Za proizvodnjo 1000 kg novega papirja je potrebno približno 1330 kg starega papirja. Ker se pri recikliranju in pri ponovni predelavi vlaknin (razvlaknjenje, sušenje, premazovanje, ponovno sušenje, rezanje) vlaknine sčasoma poškodujejo, jih neskončnokrat ne moremo reciklirati. Raziskovalci so dokazali, da je vlakna možno reciklirati največ sedemkrat.[1]

Za določene vrste papirjev je koristno uporabljati reciklirane vlaknine. Reciklirana vlakna niso uporabna za papirje, ki jih želimo hraniti daljši čas, to je za t.i. »trajne« oziroma arhivske papirje, zaradi slabše kakovosti, nekontroliranega porekla in manjše trajnosti.[1] Pri proizvodnji kartona je lahko delež recikliranih vlaknin višji, saj je karton lahko nižje kvalitete.

Danes 50% surovin papirne industrije prihaja od predelanega papirja in kartona. Papir je najbolj razširjen recikliran produkt v Evropi, ki je na prvem mestu v recikliranju na svetu s 64,5% recikliranih produktov.[21]



Slika 2.12: Razmerje med stopnjo recikliranja in ponovno uporabo papirja za obdobje od 1991-2002 [23]

Odstotek recikliranja se je povečal za več kot 10% v desetih letih. Povečala se je tudi količina ponovno uporabljenega papirja. Razmerje med uporabo odpadnega papirja in odstotkom recikliranja se je od leta 1991 zmanjšalo, ponovna uporaba v zadnjih letih bolj narašča kot recikliranje.

2.2 Okoljski vidiki v papirni industriji

Emisije v zrak

Emisije v zrak iz energetskih obratov proizvodnje papirja in kartona so prah, H₂S, NO_x in SO_x. Te vrednosti so merjene. Emisija CO₂ je izračunana vrednost iz goriv in posebej za emisije iz biomase, ki je produkt anaerobnega procesa odpadnih vod.

Pri proizvodnji valovitega srednjega sloja lepenke se sprošča ogljikov monoksid. Pregled in primerjava emisijskih vrednosti v zrak iz proizvodnje papirja, kartona in valovitega kartona pri uporabi različnih vrst goriv so podane v preglednici 2.4.[2]

Preglednica 2.4: Primerjava emisijskih vrednosti različnih vrst goriv[2]

Plini	Enote	Zemeljski plin	Težko kurilno olje	Lahko kurilno olje
CO ₂ (fosilni)	kg/GJ	56	78	74
CO	g/GJ	14	15	10
Prah	g/GJ	0.22	50	0.12
NO _x (NO ₂)	g/GJ	65	160	60
SO _x (SO ₂)	g/GJ	1	1200	65

Emisije v vodo

V proizvodnji papirja, kartona in valovitega kartona uporabljajo pripravljeno tehnološko oziroma procesno vodo, ki kroži v sistemu in je obogatena s koloidnimi in raztopljenimi snovmi, ki izhajajo iz surovin in procesnih kemikalij. Po uporabi je potrebno poskrbeti za zadovoljivo kakovost odpadne tehnološke vode na izpustu. V tovarnah papirja in kartona se onesnažene odpadne vode čistijo v strojnih čistilnih napravah, običajno sedimentacijsko - flotacijskega tipa ali v čistilnih napravah, kjer se odpadne vode očistijo mehansko, kemijsko ali biološko, z anaerobno in aerobno stopnjo. Hladilne odpadne vode niso onesnažene, vendar jih je pred izpustom potrebno hladiti.

Obremenitev odpadnih vod je določena z meritvami kemijske potrebe po kisiku, KPK (ang. *COD - chemical oxygen demand*), biološke potrebe po kisiku BPK_x (ang. *BOD - biological oxygen demand*) in z meritvami suspendiranih trdnih snovi v 1 m³ odpadne vode. V

odpadnih vodah so kot posledica uporabe kemikalij prisotne naslednje snovi: nitrati, kisline, klorati, kloridi, borati, težke kovine (Pb, Hg, Cr⁺⁶ itd.), olja in drugo. [2]

Poraba vode

Papirna industrija je velik porabnik vode, ki se uporablja za pripravo vlakninske suspenzije, torej pri razpuščanju vlaknin. V vodi vlakna nabreknejo ter odprejo lamelno strukturo stene, ki omogoča medvlakensko vezavo. Voda se uporablja tudi pri pripravi različnih papirniških pomožnih sredstev.[13]

V proizvodnji papirja je poraba vode zelo velika, prav tako pa so velike tudi količine odpadne vode. Na začetku papirnega stroja se nahaja le okoli 0,7% suhe snovi, ki pa po obdelavi na papirnem stroju naraste na končnih 90-98%, kar pomeni, da je potrebno iz procesa odstraniti velike količine vode. Veliko obremenitev za okolje ter hkrati izgubo procesne snovi pa predstavljajo v odpadni procesni vodi prisotna vlakna, polnila in drugi dodatki.

Poraba vode se v papirni industriji izraža kot poraba kubičnega metra sveže vode na tona proizvedenega papirja. Od začetka 20. stoletja se je poraba močno zmanjšala, saj je znašala 300 m³/t_{papirja}. Današnja poraba pa se v odvisnosti od vrste papirja in opremljenosti papirnice giblje okoli 10 ali manj m³/t_{papirja}. [23] Za tako drastično upadanje porabe sveže vode sta razlog ekonomija in ekologija. Papirničarje je v zapiranje krogotokov procesne vode prisililo naraščanje cen sveže vode, izguba procesne snovi in vse strožja okoljska zakonodaja. Ponovna uporaba procesne vode pomeni predvsem ekonomsko-ekološke prednosti.[3]

Izvor in prisotnost mikroorganizmov

V industriji celuloze in papirja so mikroorganizmi prisotni povsod in lahko ob določenih pogojih povzročijo težave. Mikroorganizmi, ki so prisotni v papirni industriji so bakterije, plesni, kvasovke in alge. Zaradi sprememb v tehnologiji izdelave papirja (predvsem zapiranja snovnih in vodnih tokov) in uporabe recikliranih vlaknin se povečuje obremenjenost izdelkov v papirni industriji z mikroorganizmi. Prihaja do motenj pri izdelavi papirja, korozije strojne opreme, izgube surovin in izdelkov.[8]

Sveža celulozna vlakna so mikrobiološko neoporečna zaradi tehnologije pridobivanja celuloze (kuhanja in beljenja). Do kontaminacije z mikroorganizmi lahko pride med skladiščenjem celuloze ali neprimernim rokovanjem med pripravo celuloze v snovnih kadeh.

Nekoliko bolj problematična je lesovina, saj se les okuži že ob pripravi za brušenje. Med tehnološkim postopkom pridobivanja lesovine vključno z beljenjem, se zaradi oblike lesovinskih vlaken ne uničijo vse klice. Preživijo različne vrste kvasnic in plesni s katerimi se okuži les v gozdu in ob odstranjevanju skorje. Lesovina vsebuje še dosti mikrobiološko lahko razgradljivih komponent (sladkorjev), ki še pospešujejo hitro razmnoževanje mikroorganizmov v balah lesovine.

Z vedno večjo uporabo starega papirja kot vira vlaknin za izdelavo papirja, kartona in lepenke je tudi kontaminacija papirja, kartona in lepenke povečana. Osnovne vzroke za začetek mikrobiološke obremenjenosti recikliranih vlaknin lahko iščemo med postopki zbiranja in predelave starega papirja za potrebe papirne industrije.[7]

Tehnološki postopek izdelave papirja, kartona in lepenke je že v osnovi medij za rast mikroorganizmov. Prisotnost vode, vlaknin, različnih pomožnih sredstev v obliki suspenzij z dodatkom dispergantov, povišana temperatura vode v krogotokih, izdelava papirja v nevtralnem/alkalnem in vedno bolj zaprti krogotoki na papirnih strojih omogočajo rast mikroorganizmov. Dodatni vzrok za mikrobiološko onesnaženje so še slabo vodeni tehnološki postopki in zanemarjeni krogotoki na papirnih strojih. Pojavi se smrad, motena pa je tudi izdelava papirja (pretrgi, madeži, gube v papirnem traku), pojavijo se tudi obloge (biofilmi). Težavna je tudi korozija strojne opreme, ki jo povzročajo mikroorganizmi.[8]

Večina mikroorganizmov propade v sušilni skupini papirnega/kartonskega stroja. To velja predvsem za vegetativne oblike bakterij in kvasovk. Odpornejše plesni, sporogene bakterije pa ostanejo žive in tako kontaminirajo izdelek. Ta vrsta onesnaženja je zelo nevarna, ker je prikrita in jo opazimo šele po tem, ko pride do različnih težav zaradi mikroorganizmov v papirju, kartonu in lepenki. Mikrobiološko onesnažen papir ima neprijeten vonj, opazimo madeže in luknje.

Mikroorganizmi pridejo v papirnico v večini primerov s tehnološko vodo, ki je ponavadi le mehansko obdelana rečna voda. Poleg tega je osnovni vzrok mikrobiološke kontaminacije tudi uporaba povratne vode in vode iz kemijsko mehanskih čistilnih naprav. Najbolj trdovratne okužbe so okužbe z nitastimi bakterijami in bakterijami, ki povzročajo korozijo. Tudi dispergirna sredstva, klejiva, lepila in škrobi so materiali, ki so podvrženi mikrobiološki degradaciji in so lahko vzrok za kontaminacijo papirnega stroja, nanašalnih sistemov in tudi končnih izdelkov.

Premazne mešanice so suspenzije kalcijevega karbonata ali kaolina z dodatkom dispergirnih sredstev. Taka suspenzija je podvržena mikrobiološki degradaciji. Osnovna suspenzija za premaz mora biti izdelana iz najkvalitetnejših surovin, neoporečne vode in

praviloma mora biti dodan konzervans. Zelo pomemben je tudi čas in pogoji skladiščenja. Suspenzije klejiv in škrobov moramo prav tako pripraviti z mikrobiološko neoporečno vodo, skladiščenje pa je lahko kratkotrajno, pri nižjih temperaturah. Mikrobiološki razpad teh suspenzij je hiter (od 8 do 24 ur), posledice opazimo kot padec klejnih in vezivnih sposobnosti teh materialov. Kot končni rezultat mikrobiološkega razkroja se pojavi smrad, obarvanje in razpad suspenzij.

Ob pojavu mikrobioloških problemov v papirnici je potrebno najprej poiskati izvor in določiti vrste prisotnih mikroorganizmov. Preveriti je potrebno pogoje za rast, ugotoviti kje so kritična mesta za njihovo razmnoževanje in definirati težave, ki jih povzročajo (npr.: obloge v kadeh in ceveh, pojav smradu, pretrgi papirnega traku, razkroj suspenzije vlaknin in pomožnih sredstev).

Prvi ukrep za rešitev teh težav je temeljito mehansko in kemijsko čiščenje papirnega stroja, nanašalnih sistemov, linij za pripravo vlaknin in pomožnih sredstev. Sledi pregled tehnološke vode, vseh površin na katerih se lahko zadržujejo snovi (delci vlaken, pomožna sredstva), stalna kontrola možnih izvorov kontaminacije in optimalno vodenje tehnološkega postopka so dejavnosti s katerimi lahko bistveno zmanjšamo rast mikroorganizmov. Naslednji korak za preprečevanje težav, ki jih povzročajo mikroorganizmi je uporaba različnih biocidov, dispergantov in v zadnjem času tudi encimov. Tehnologi so za reševanje mikrobioloških težav naklonjeni uporabi biocidov, aplikacija je enostavna in rezultati so hitro vidni. Pri tem pa je uspešnost določenega biocida pogojena s pravilno izbrano koncentracijo, mestom doziranja, kontaktnim časom in predhodnim stanjem papirnega stroja. Največ napak pri izboru biocida je narejenih zaradi nekontrolirane uporabe in nepoznavanja prisotne populacije mikroorganizmov. Nekontrolirana uporaba biocidov je lahko problematična, saj privede do adaptacije mikroflore na aktivno komponento biocida in učinek biocida v nekaj mesecih izgine. Prva reakcija tehnologov je povečanje količin biocida, pri tem pa pride do kopičenja ostankov biocida v izdelku. Intenzivno razmnoževanje mikroorganizmov in slabo voden tehnološki proces izdelave papirja privedeta do nastanka oblog in sluzi. Nabirajo se v mrtvih kotih cevovodov, natokov in na stenah kadi.[7]

Dobra retencija na papirnem stroju je eden izmed osnovnih pogojev za preprečevanje nastanka vseh vrst oblog. V sitovi vodi, ki vsebuje manj koloidnih delcev, polnil, finih delcev vlaken in ostankov pomožnih sredstev (škrob, klejiva, disperganti, polielektroliti), se mikroorganizmi ne razmnožujejo tako intenzivno, ker nimajo dovolj hrane.[8]

Papir, karton in lepenka kot embalaža morajo varovati živilo pred zunanjimi vplivi, torej tudi pred kontaminacijo z različnimi klicami. Če je embalaža že sama obremenjena z

mikroorganizmi, lahko vpliva na kakovost živila. Papir kot material za embalažo živil mora biti mikrobiološko neoporečen takrat, ko prihaja živilo v direkten stik z embalažo (npr. maslo, slaščice, delikatesni izdelki). V omenjenih primerih so nevarne klice, ki so prisotne na površini papirja, kartona ali lepenke, predvsem trosi plesni in spore bakterij in kvasovke.

Papir, karton in lepenka lahko vsebujejo 0, nekaj 10 ali pa 10^7 klic/g, kar je v povezavi s poreklom vlaknine in vodenjem tehnološkega postopka izdelave papirja, kartona ali lepenke. Na osnovi števila in vrst mikroorganizmov presodimo o možni uporabi papirnih izdelkov. Močno onesnaženi papirji niso primerni za embalažo živil in za higienske namene.

Mikrobiološka kakovost papirjev, kartonov in lepenke je zanimiva za širšo ponudbo teh izdelkov na tržišču. V določeni meri je uporaba recikliranih vlaknin vprašljiva, predvsem s stališča obremenjenosti z mikroorganizmi. Morali bi biti bolj kritični pri uporabi recikliranih vlaknin za izdelavo embalažnih in higienskih papirjev.[7]

2.3 Uporaba CO₂ v papirni industriji

Znane so različne aplikacije s CO₂ v papirni industriji. Podjetja, ki se ukvarjajo s proizvodnjo in distribucijo plinov, ponujajo različne pline za uporabo na področju proizvodnje pulpe, kemične predelave in proizvodnje papirja. Osredotočajo se na optimizacijo proizvodnje, povečanje kakovosti in zmanjšanje vplivov na okolje. Razvili in patentirali so več aplikacij CO₂ za papirno industrijo.

The CODIP® Process Improver

Je namenjen uporabi plina za proizvodnjo papirja iz recikliranih vlaken. V izboljševalcu procesa CODIP® je kot plin uporabljen CO₂ (ogljikov dioksid) in je bil razvit za proizvodnjo papirja, ki uporablja pulpo iz recikliranih vlaken. CODIP® je razvilo in patentiralo podjetje Linde, v sodelovanju s partnerjem UPM-Kymmene. Aplikacija se je začela uporabljati leta 1998 in je trenutno v uporabi v številnih papirnicah. CODIP® sodeluje s komponentami, ki so prisotne v sistemu za stabilizacijo nihanja v procesu, do katerega prihaja zaradi surovin, načina beljenja, kemičnih dodatkov, itd.

Izboljšave z uporabo izboljševalca procesa CODIP®:

- povečana uporabnost papirnega stroja v procesu,
- povečan DIP donos v obliki kalcijevega karbonata,
- stabilizacija pH vrednosti.

GRAFICO® Calcium Carbonate Saver

Kalcijev karbonat (CaCO₃) se uporablja kot polnilo v papirni industriji. GRAFICO® varčevalec kalcijevega karbonata, aplikacijo z ogljikovim dioksidom (CO₂), je razvilo podjetje Linde, v sodelovanju s partnerjem UPM-Kymmene. Aplikacija se uporablja, kadar uvajajo CaCO₃ kot polnilo pri izdelavi papirja, ki vsebuje mehansko pulpo, kot je npr. časopisni papir.

Pogoji na papirnem stroju so pogosto ugodni za raztapljanje CaCO₃, znane pa so težave zaradi prostega kalcija v sistemu. Varčevalec kalcijevega karbonata GRAFICO® pomaga preprečiti raztapljanje CaCO₃ zaradi lokalne spremembe pH vrednosti oz. rahlo kislih pogojev in ustvari pogoje za bolj stabilen proces.

ADALKA® Process

Pufersko kapaciteto v proizvodnji papirja lahko izboljšamo s stabilizatorjem procesa ADALKA®. Stabilizator procesa je prilagojen, da stabilizira in izravnava proces kratke cirkulacije in priprave pulpe.

ADALKA® stabilizator procesa je dokaj nova patentirana aplikacija iz Linde in se je v zadnjem času šele začela pojavljati na trgu. Aplikacija krepi sistem alkalnosti, tj. puferno kapaciteto, tako da stabilizira moker kemični zaključek in različne faze, kot je npr. mešanje in daje dobre možnosti za optimizacijo kemičnih dodatkov.

ADALKA® stabilizator procesa je bil prvotno razvit za proizvodnjo brezlesnega papirja in lepenke, vendar pa so izkušnje pokazale, da se lahko zelo dobro prilagodi tudi na druge vrste papirja, kot npr. papir, ki vsebuje les.[14]

CO₂ Pulp-Wash-Technology – PWT

Pranje pulpe s CO₂ patentno zaščiteno aplikacijo je na trgu v začetku 90-ih predstavilo podjetja AGA. Aplikacija se uporablja v več kot 40 linijah predelave vlaken.

Prednosti pranja pulpe s CO₂:

- povečana uporabnost v procesu pranja,
- zmanjšano izhlapevanje pare in s tem zmanjšanje količine vode, ki je potrebna za ohranjanje posebne ravni,
- zmanjšanje potrebe po dodatkih,
- zmanjšani stroški vzdrževanja.

Z uporabo ogljikovega dioksida v pralnici nebeljene celulozne vlaknine se izboljša delovanje naprav, zmanjša se poraba kemikalij in količina odpadnih voda oz. poveča se zmogljivost.[18]

2.4 Uvajanje CO₂ v papirno pulpo

Ekonomski in ekološki vidiki silijo industrijo celuloznih vlaknin in papirja k vse večjemu zapiranju vodnih krožnih tokov. Z zapiranjem tehnoloških zank se zmanjša poraba sveže vode, surovin in energije, vendar je slaba stran povečevanje BPK, KPK in temperature procesne vode, s čimer postane le-ta idealno gojišče za mikroorganizme. Povečana biološka aktivnost povzroča nastanek oblog, slab vonj, korozije in v končnici tudi slab tek papirja in slabša kakovost produkta. Da se izognemo morebitnim problemom, so potrebni postopki in tehnologije, ki izboljšajo retencijo in fiksiranje snovi oziroma ustvarjajo neprimerne pogoje za rast mikroorganizmov. To so postopki in tehnologije, ki učinkovito obdelajo vodo in optimalno ustrezajo tudi ekološkim in ekonomskim zahtevam.[17]

CO₂ je relativno nova kemikalija v industriji papirja. Prva namestitev sistema s CO₂ je bila leta 1996 v Skandinaviji. Aplikacija se lahko uporablja tako pri kemičnih, kot tudi pri mehaničnih pulpah in prav tako pri recikliranih vlaknih. Sistem je nameščen že v več kot 50 papirnicah.

Ogljikov dioksid je šibka kislina, ki je dobro topna v suspenziji pulpe. Topnost se zmanjšuje z višanjem temperature. Deluje kot pufer. Pri aplikaciji CO₂ ni nezaželenih reakcij. CO₂ ni jedek, ni strupen ter je prijazen do uporabnika. Aplikacija CO₂ lahko regulira pH, povečuje pH stabilnost, zmanjšuje raven prostih Ca²⁺ ionov, poveča hitrost odvodnjavanja in zmanjša mikrobiološko aktivnost.

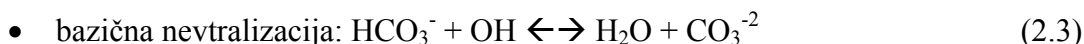
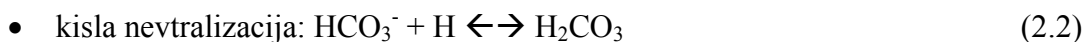
pH vpliva na:

- učinkovitost kemikalij,
- nabrekanje vlaken,
- rafiniranje,
- raztapljanje snovi,
- svetlost kaše,
- odvodnjavanje,
- raztapljanje organskih in anorganskih snovi.

V nevtralnih pogojih (pH = 7) se CO₂ nahaja v obliki hidrogenkarbonatnega iona (HCO₃⁻):



Hidrogenkarbonatni ion (HCO_3^-) lahko nevtralizira kisline in baze:



Kalcijev karbonat (CaCO_3) se zaradi nizke cene in drugih dobrih lastnosti vedno bolj uporablja kot polnilo za papir. Intenzivno raztapljanje kalcijevega karbonata v kislem mediju zahteva prehod od klasičnega kislega sistema izdelave papirja na izdelavo v nevtralnem oziroma psevdonevtralnem in alkalnem področju.[16]

Vir prostih Ca^{2+} ionov je raztopljen CaCO_3 in surova voda. CaCO_3 se raztaplja pri pH pod 8 in se s kislinami razgradi v topni kalcijev ion in ogljikov dioksid. Prosti Ca^{2+} ioni imajo zelo velik vpliv na učinkovitost kemikalij. Znani učinki so na škrob, kemijo retencije, fiksirna sredstva in klejiva/lepila. Prosti Ca^{2+} ioni imajo močno flokulacijsko težnjo in ovirajo koloidno ravnovesje v sistemu. To povzroča usedline in madeže ter luknje v papirju. Prosti kalcij je zelo reaktiven in tvori npr. kalcijev sulfat, kalcijeva mila in je tudi razlog za nastanek mikro-, ter »makrostickies« oz. lepljivih snovi. Razlika v koncentraciji kalcijevih ionov med fazami proizvodnje linije lahko povzroči težave v procesu ali umazanijo na papirju.



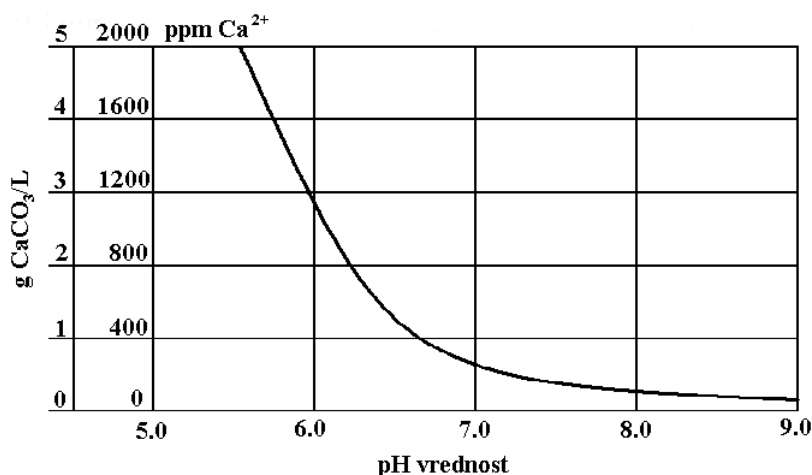
Slika 2.13: Vpliv količine prostih raztopljenih Ca^{2+} ionov na količino porabe polimera

Večja kot je količina prostih Ca^{2+} ionov v raztopini, več polimera je potrebno za strjevanje papirne mase, posledično se povečajo stroški porabljenega polimera. Z uvajanjem CO_2 lahko stabiliziramo pH vrednost skozi proizvodnjo linijo in tako znižamo porabo polimerov do 50%, saj se posredno stabilizira tudi vsebnost kalcijevih ionov skozi proizvodnjo linijo.

Izraz »stickies« nima natančne opredelitve, vendar v papirništvu pomeni lepljiva snov v pulpi in vodnem sistemu procesa, ki se lepi ali se poskuša lepiti na opaž papirnega stroja, valja ali rolo na določeni stopnji izdelave papirja. Povzročajo težave na papirnem stroju in luknje v papirju. Z uvajanjem CO₂, se zmanjša vsebnost teh nečistoč, kar poveča kvaliteto papirja ter produkcijo.

pH, pH stabilnost in vrednost Ca²⁺ ionov so pomembni za mokre kemijske faze, lahko se regulirajo s CO₂. Glavni učinki uporabe CO₂ v procesu so:

- manj sedimentacije in usedlin,
- boljše delovanje kemikalij,
- bolj stabilen proces,
- CO₂ pomaga optimizirati proces,
- CO₂ pomaga znižati stroške.



Slika 2.14: Odvisnost raztopljanja CaCO₃ od pH vrednosti[23]

Iz slike 2.14. je razvidno, da se CaCO₃ najbolj raztaplja pri pH vrednosti pod 7. Pri pH vrednosti pod 7 količina raztopljenega CaCO₃ v odvisnosti od nižje pH vrednosti strmo narašča, medtem ko se pri pH 7 in višje CaCO₃ ne raztaplja več v tolikšni meri.

Prednosti uvajanja CO₂ v papirno pulpo:

- znižanje in stabilizacija pH vrednosti,
- zmanjšanje nabrekanja vlaken,
- izboljšanje odvodnjavanja,
- zmanjšanje KPK za 20-30%,
- čistejša pulpa.

2.5 Parametri za oceno kakovosti pulpe

pH vrednost

Izraz pH-vrednost izvira iz latinskega izraza »potentia hydrogeni« in pomeni učinkovitost vodika. Vrednost pH je merilo za kislost ali bazičnost raztopin. Po definiciji je pH negativni dekadski logaritem koncentracije oksonijevih ionov oziroma zapisano z enačbo:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2.5)$$

kjer je:

pH – pH vrednost med 0-14,

log – desetiški logaritem in

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ – koncentracija oksonijevih ionov.

Kisle, bazične in nevtralne raztopine se med seboj razlikujejo v koncentraciji hidroksilnih in oksonijevih ionov, kar je prikazano v preglednici 2.5.[28]

Preglednica 2.5: pH medij glede na koncentracijo karboksilnih in oksonijevih ionov

Medij	pH vrednost	Koncentracija hidroksilnih ionov $[\text{OH}^-]$	Koncentracija oksonijevih ionov $[\text{H}_3\text{O}^+]$
Kisel	$1 < \text{pH} \leq 6$	$< 10^{-7} \text{ mol/L}$	$> 10^{-7} \text{ mol/L}$
Nevtralen	$\text{pH} = 7$	10^{-7} mol/L	10^{-7} mol/L
Bazičen	$7 < \text{pH} \leq 14$	$> 10^{-7} \text{ mol/L}$	$< 10^{-7} \text{ mol/L}$

V večini naravnih vod je pH povezan z ravnotežjem ogljikovega dioksida, hidrogenkarbonata in karbonata in s tem tudi s trdoto vode (mehke vode imajo nižjo pH vrednost, trde vode pa višjo). V čistih vodah je pH vrednost v območju med 4,5 in 8,5. Takšen pH dajejo vodi v njej raztopljene huminske snovi in CO_2 . Nižji ali višji pH je znak onesnaženja vode z industrijskimi odplakami. Ekstremne vrednosti v pitni vodi so lahko posledica nezgod, napak v pripravi vode ali izločanja materialov v stiku z vodo (npr. cementne cevi).

Merjenje pH vrednosti je elektrokemijska metoda (spada med fizikalno-kemijske analize metode) in sicer potenciometrična metoda, kjer gre za to, da merimo spremembo potenciala indikatorske elektrode. pH vrednost lahko določujemo tudi z indikatorskimi lističi. Indikatorji so barvila, ki spreminjajo barvo v odvisnosti od pH.[9]

M-alkaliteteta

Alkaliteteta je merilo, ki pove koliko kisline (H^+) je potrebno za znižanje pH vrednosti vzorca do točke, kjer smo dodali dovolj kisline za pretvorbo vseh bikarbonatov (HCO_3^-) in karbonatov (CO_3^{2-}) v ogljikovo kislino (H_2CO_3). To imenujemo kislinska ekvivalentna točka ali kislinska končna točka (ang. *carbonic acid equivalence point* ali *the carbonic acid endpoint*). Ko dodajamo kislino (titracija) prihaja do reakcije pretvorbe karbonatov v bikarbonate:



in iz bikarbonatov v ogljikovo kislino[11]:



Za določitev skupne alkalitete, hidrogenkarbonatov in karbonatov je mogoče uporabiti več metod, vse pa vključujejo titracijo vzorca s standardno raztopino žveplove kisline, ki se doda kot kislina vzorcu in spremljanje se spremembe v pH. Navzočnost in količina hidroksida (če je vzorec pH 10,4 ali več), karbonata (pH vzorca je približno 8,3 ali več) in bikarbonata (vzorec pH približno 4,5 ali več) je določena s pH vrednostjo vzorca in količino dodane kisline.

Alkaliteteta vode je merilo njene kapacitete, da nevtralizira kislino (kislinsko-nevtralizacijska kapaciteta, ANC). Da bi dobili primerljive rezultate, se alkalnost določi titracijsko z močno kislino pod specifičnimi pH pogoji. Alkalnost večine vod je v glavnem posledica raztopljenih karbonatov (tj. anioni HCO_3^- in CO_3^{2-}), kot referenčna vrednost je ponavadi pH vrednost dveh ekvivalentnih točk titracije ogljikove kisline, ki je približno 8,2 in 4,3. Ustrezna poraba kisline, izražena v mmol/L H^+ , se imenuje kapaciteta kisline pri pH 8,2 ($K_{S8,2}$) ali/oziroma kapaciteta kisline pri pH 4,3 ($K_{S4,3}$). Pod pogojem, da puferška raztopina vsebuje še kaj drugega kot ogljikovo kislino in njene soli, jih lahko zanemarimo. Izmerjene vrednosti kapacitete kisline se lahko uporabijo za približni izračun koncentracije anionov ogljikove kisline in tudi za skupni anorganski ogljik, TIC (ang. *total inorganic carbon*).[5]

Alkalnost (kislinska sposobnost) je pomemben parameter za oceno kakovosti površinskih voda, tako za obnašanje korozije vode, kot tudi za obnašanje odpadne vode po določenem postopku.

Določitev je ovirana, če vzorec vode vsebuje – poleg ogljikove kisline in njenih soli – spojine, ki delujejo pufersko pri pH 8.2 ali 4.3 (npr. humsko kislino, fosfate, polifosfate, citrate, tartrate) ali kadar vzorec vode kaže notranje obarvanje ali motnost, je težko jasno zaznati kakršnekoli spremembe v barvi.[5]

Kadar pufrska snov ne vsebuje drugega kot ogljikovo kislino in njene soli v vzorcu vode, velja naslednje:

$$K_{S4.3} \approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (2.8)$$

$$K_{S8.2} \approx [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{CO}_2 \cdot \text{aq}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{CO}_2 \cdot \text{aq} = \text{raztopljen CO}_2) \quad (2.9)$$

Pod tem predpogojem se lahko izmerjene vrednosti kisle kapacitete ocenijo kot je v preglednici 2.6.

Preglednica 2.6: Ocena vrednosti kisle kapacitete

pH vzorca	Prevladujoče vrste	Možne merilne vrednosti	$[\text{HCO}_3^-]$	$[\text{CO}_3^-]$
<4.3	H^+ , $\text{CO}_2 \cdot \text{aq}$	-	0	0
>4.3 - <8.2	$\text{CO}_2 \cdot \text{aq}$, HCO_3^-	$K_{S4.3}$	$K_{S4.3}$	0
>8.2 - <9.5	HCO_3^- , CO_3^{2-}	$K_{S4.3}$ and $K_{S8.2}$	$K_{S4.3} - 2K_{S8.2}$	$K_{S8.2}$
>9.5	HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^-	$K_{S4.3}$ and $K_{S8.2}$	$K_{S4.3} - 2K_{S8.2}$ $+ 10^{\text{pH}-14}$	$K_{S8.2} - 10^{\text{pH}-14}$

$K_{S4.3}$ vzorcev z vrednostjo pH med 4.3 in 8.2 (naravne vode) se ujema s HCO_3^- koncentracijo, kar lahko pretvorimo v karbonatno trdoto (KT), kot sledi:

$$K_{S4.3} = [\text{HCO}_3^-] [\text{mmol/L}] = 2 \times \text{KT} (\text{mmol/L Ca}^{2+}) = 0.285 \times \text{KT} [^\circ\text{e}] \quad (2.10)$$

$$\text{ali } \text{KT} [^\circ\text{e}] = 3.51 \times K_{S4.3} \quad (2.11)$$

Razlika $K_{S4.3} - K_{S8.2}$ vzorcev s pH vrednostjo višjo od 8.2 se ujema s skupno koncentracijo raztopljena anorganskega ogljika, C_T (ang. *dissolved inorganic carbon*, DIC) v mmol/L:

$$K_{S4.3} - K_{S8.2} \approx C_T \text{ [mmol/L]} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2\cdot\text{aq}] \approx [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad (2.12)$$

($[\text{CO}_2\cdot\text{aq}]$ je mogoče zanemariti pri $\text{pH} > 8.2$.)

To se lahko pretvori v donos skupnega anorganskega ogljika (ang. *total inorganic carbon*, TIC) v mg/L C:

$$\text{TIC [mg/L C]} = C_T \text{ [mmol/L]} \times 12,01 \text{ [mg/mmol]} \quad (2.13)$$

Skupna trdota vode

Trdota vode je posledica raztapljanja anorganskih soli, najpogosteje $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, anionov CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- in NO_3^- . Trdoto vode ponavadi izražamo v nemških trdotnih stopinjah ($^\circ\text{n}$). Voda ima eno trdotno stopinjo, če vsebuje 1 mg CaO na 100 mL vode. Kadar so koncentracije soli v vodi povišane, pogovorno rečemo, da je »trda« medtem, ko vodi z nizko koncentracijo soli rečemo »mehka«. Glede na vrsto raztopljenih soli, ki prevladujejo, delimo vodo v razrede karbonatne, nekarbonatne, kalcijeve ali magnezijeve trdote.[10]

Trdota (skupna trdota) določene vode je pričakovana zaradi svoje vsebine soli alkalijskih zemeljskih kovin kalcija, magnezija, stroncija in barija (»trdotne sestavine«). Ker sta stroncij in barij prisotna v vodah le v sledih, je trdota definirana kot vsebnost kalcijevih ionov, Ca^{2+} in magnezijevih ionov, Mg^{2+} v vodi. Konvencionalni postopek trdote vode se nanaša na kalcij, vendar izrazi tudi vsebnost magnezijevega iona kot vsebnost kalcija.[6]

Praktične merske enote za trdoto, ki se najpogosteje uporabljajo so angleške, francoske in nemške stopinje. Te so definirane:

$$1 \text{ } ^\circ\text{e} = 14.25 \text{ mg/L CaCO}_3 \quad (2.14)$$

$$1 \text{ } ^\circ\text{n} = 10 \text{ mg/L CaO (= 1.25 } ^\circ\text{e)} \quad (2.15)$$

Na določevanje trdote vzorca vplivajo tuje snovi, kot so: kadmij, kobalt, železo, baker, nikelj, živo srebro in cink.[6] V preglednica 2.7 je podana ocena trdote.

Preglednica 2.7: Ocena trdote

Območje trdote				Kakovost vode
	°e	mmol/L (Ca + Mg)	mg/L Ca	
I	<9	<1.3	<50	mehka
II	9 – 17.5	1.3 – 2.5	50 – 100	srednje trda
III	17.5 – 26	2.5 – 3.8	100 – 150	trda
IV	>26	> 3.8	>150	zelo trda

V preglednici 2.8 so podane pretvorbe za posamezne trdotne stopinje.

Preglednica 2.8: Pretvorba trdotnih stopinj

Podana	mmol/L (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)	mg/L (ppm) Ca ²⁺	Nemške stopinje °n	Angleške stopinje °e	Francoske stopinje °f	mg/L (ppm) CaCO ₃
1 mmol/L (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)	1	40,08	5,61	7,02	10,01	100,1
1 mg/L (ppm) Ca ²⁺	0,025	1	0,140	0,175	0,250	2,50
1 nemška stopinja °n	0,178	7,15	1	1,25	1,78	17,85
1 angleška stopinja °e	0,142	5,71	0,799	1	1,43	14,25
1 francoska stopinja °f	0,100	4,00	0,560	0,702	1	10,00
1 mg/L (ppm) CaCO ₃	0,010	0,400	0,056	0,070	0,100	1

Retencija

Retencija v papirni industriji pomeni zadrževanje delcev v papirju. Dobra retencija vlaken in polnil ima ekonomski in ekološki pomen. Zadrževanje surovin v papirju oziroma kartonu pomeni manjše snovne izgube ter manjšo obremenitev tehnoloških vod, hkrati pa vpliva tudi

na lastnosti končnega izdelka tj. papirja ali kartona. Izbira retencijskega sredstva in kemizem delovanja le-tega v papirovini vpliva na učinkovitost tvorbe flokul in zadrževanje surovinske osnove v izdelku. Flokulanti so lahko visoko molekularni polimeri, ki sodelujejo pri tvorbi kemijske vezi na vlaknih. Površinski naboj delcev polnila ali fine frakcije imajo običajno nasproten naboj kot dodano retencijsko sredstvo. Mehanizem vezave delcev polnil in fine frakcije oziroma retencija je pogojen z adsorpcijo retencijskih sredstev na omenjene komponente ter tvorbo flokul. V zaprtih krogotokih se količina neadsorbiranih snovi, kot tudi desorbiranih, še povečuje in obremenjuje vode, ki krožijo v sistemu.

Proces zapiranja krogotokov vpliva na povečanje količine finih delcev (polnil, fine vlakninske frakcije) ter koloidnih in drugih desorbiranih snovi v vlakninskem sistemu, kar tudi vpliva na učinek delovanja retencijskih sredstev. Kemizem retencije temelji na procesu nevtralizacije naboja, koagulacije ali zamreževanja. Makro flokulacija je proces združevanja vlaken v večje skupke tako, da so vidne lokalne spremembe gramature v strukturi papirnega lista ali kartona. Mikro flokulacija pa je flokulacija mikronskih delcev, ki vplivajo na optične lastnosti in poroznost strukture izdelka. Osnovni mehanizem retencije je torej nevtralizacija na funkcionalnih skupinah površine celuloznega vlakna, oziroma aktivnih mestih prisotnih delcev v papirovini.

Surovine, vlaknine in polnila nosijo na površini negativni naboj. Na celuloznih vlaknih dajejo negativni naboj karboksilne in hidroksilne skupine ter karbonilna skupina na koncih celulozne molekule, ki predstavljajo aktivna mesta. Gostota celokupnega in površinskega naboja se razlikuje glede na vrsto, pripravo vlaknin oziroma mletje in druge tehnološke pogoje priprave, kot je sortiranje in čiščenje, pH vrednost ter električna prevodnost sistema.

Retencijska oziroma flokulacijska sredstva vplivajo na tvorbo flokul in retencijo zaradi svojih fizikalnih in kemijskih lastnosti, ki so: molekulska masa retencijskega sredstva-polimera, struktura polimera, gostota naboja, velikost in specifična površina mikro delcev, molekularna struktura, kislinsko/bazično ravnotežje in vezivne jakosti funkcionalnih skupin. Retencijska sredstva, ki nevtralizirajo naboj, imajo nizko molekulsko maso in visok kationski značaj. Molekule retencijskega sredstva se na celuloznem vlaknu ali delcu polnila prilagodijo površini ter penetrirajo v pore.

Moteče snovi, ki negativno vplivajo na delovanje retencijskih sredstev so raztopljene in koloidne snovi, anorganske in nizko molekularne organske soli, raztopljene anionske organske komponente s srednjo molsko maso ter anionske koloidne snovi.

Anionske moteče snovi v papirniških sistemih (t.i. »Anionic Trash«) so snovi iz lesa, kot so smole, polisaharidi ter snovi iz premazanega izmeta, in sicer visoko molekularne

raztopljene in koloidne snovi, ki tvorijo polielektrolitske komplekse. Ti znižujejo celokupno količino naboja in adsorpcijo dodanega retencijskega sredstva, polimera. Nizko molekularne raztopljene snovi tvorijo komplekse v manjši meri, vendar vplivajo na učinkovitost retencijskih sredstev zaradi prevodnosti, ki jo povečujejo v sistemu.[13]

Interakcije med retencijskimi sredstvi, polimeri, in vlakni ter polnili v suspenziji potekajo v treh stopnjah, in sicer:

- začetna adsorpcija, izražen je predvsem elektrostatski privlak,
- stopnja prilagajanja, ko se polimerna veriga stehiometrijsko povezuje na vlakno in se orientira v ploskovno obliko,
- penetracija molekul retencijskega sredstva, ko linearna polimerna veriga penetrira v porozno strukturo vlaken in se povezuje s karboksilnimi skupinami v porah.[13]

Kemijska potreba po kisiku

Kemijska potreba po kisiku (KPK) je množina kisika, ekvivalentna množini kalijevega dikromata, ki je potrebna za kemijsko oksidacijo organskih snovi prisotnih v odpadni vodi. Je torej parameter, s pomočjo katerega posredno sklepamo o onesnaženju odpadnih vod z organskimi snovmi.

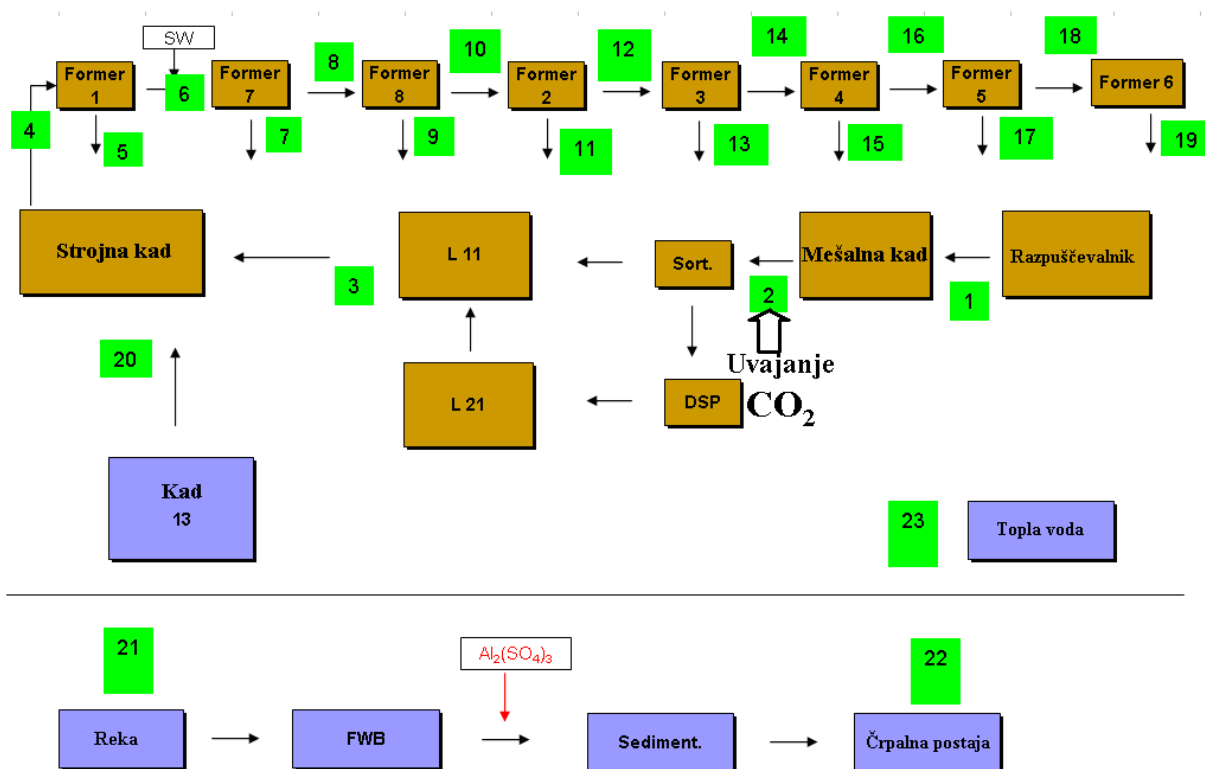
Za določevanje kemijske potrebe po kisiku uporabljamo kot oksidant kalijev dikromat zaradi večje oksidacijske sposobnosti, uporabnost za širok spekter vzorcev in enostavne določitve prebitka dikromata. V žveplovih kislini se s kalijevim dikromatom oksidira večina organskih soli skoraj popolnoma v ogljikov dioksid in vodo. Dobljene KPK vrednosti so zato zelo blizu teoretični vrednosti potrebnega kisika.

3. EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Vzorčna mesta

Meritve smo opravili v realnem okolju v proizvodnji kartona, kjer smo določili odvzemna mesta skozi celotno mokro proizvodnjo. Vzorčili smo enkrat na teden, dvakrat dnevno. Ob 9 uri smo vzorčili na vseh vzorčnih mestih, ob 12 uri smo vzorčili le na vzorčnem mestu 18 in 19, proti koncu vzorčevalnega obdobja še na vzorčnih mestih 8, 9, 14 in 15.

Vzorčno mesto 21 je reka, katero uporabljajo v proizvodnem procesu za pridelavo kartona. Vstopna voda je neobdelana rečna voda, katere sestava se spreminja v odvisnosti od padavin in letnega časa.



Slika 3.1: Shema proizvodnje linije z določenimi vzorčnimi mesti

Preglednica 3.1: Vzorčna mesta v proizvodnji liniji kartona

Št. vzorčnega mesta	Vzorčno mesto	Št. vzorčnega mesta	Vzorčno mesto
1	za razpuščevalniku	13	WW F3
2	za mešalno kadjo	14	HB F4
3	za L11	15	WW F4
4	HB Oblikovalec kartona (former) 1	16	HB F5
5	WW Oblikovalec kartona (former) 1	17	WW F5
6	HB F7	18	HB F6
7	WW F7	19	WW F6
8	HB F8	20	za kadjo 13
9	WW F8	21	reka
10	HB F2	22	črpalna postaja
11	WW F2	23	topla voda
12	HB F3	24	pred CO ₂

3.2 Odvzem vzorcev

Vzorčili smo skozi celotno proizvodnjo linijo na prej navedenih vzorčnih mestih. Na določenih vzorčnih mestih smo pulpo vzorčili v posode za vzorčenje, kot je prikazano na spodnji sliki 3.2, na večini vzorčnih mestih pa so bile nameščene pipice, da smo pulpo natočili v vzorčevalno posodo. Vzorci so bili motni, sive barve, z vonjem po pranem papirju ter goste do redke strukture zaradi različne vsebnosti vlaken oz. recikliranega papirja. Občasno so bili vzorci sluzasti ali obarvani, kar je tudi posledica različne sestave vhodnega materiala tj. recikliranih vlaken.



Slika 3.2: Vzorčenje pulpe na vzorčnem mestu št. 4 ter vzorci pulpe iz proizvodnje kartona

3.3 Priprava vzorcev

Vzorcem pulpe iz proizvodnje linije kartona smo izmerili pH vrednost, nato smo jih prefiltrirali pod znižanim tlakom (nučo) in ponovno izmerili pH vrednost še filtratu. Filtratu smo določili trdoto in m-alkaliteto. Vzorecem pulpe smo določili še retencijo in odvodnjavanje.



Slika 3.3: Filtrirna nuča in filtrirni papir

3.4 Določevanje pH vrednosti

Koncentracija H_3O^+ ionov oz. pH raztopine vpliva na spremembo potenciala elektrode, ki jo potopimo v merjeno raztopino. Če povežemo indikatorsko elektrodo z elektrodo konstantnega potenciala (primerjalna elektroda), potem odčitamo nastalo potencialno diferenco med elektrodama kot pH merjene raztopine. Merilno območje znaša od 0-14.



Slika 3.4: pH/T meter, Metler Toledo, pufri pH 4, pH 7 in pH 10 za umerjanje pH metra

Pred merjenjem pH vrednosti vzorcev smo pH meter umerili s standardnimi pufernimi raztopinami (pH = 4, pH = 7, pH = 9). Elektrodo smo nato očistili z destilirano vodo in izmerili pH vrednosti vzorcev iz proizvodnje linije tako, da smo potopili elektrodo v posodico s papirno pulpo in med stalnim mešanjem odčitali vrednost pH. Elektrodo smo sprali z destilirano vodo in izmerili vrednosti še na ostalih vzorcih papirne pulpe. Postopek merjenja smo ponovili še na prefiltriranih vzorcih papirne pulpe.

3.5 Določevanje skupne trdote[6]

Skupno trdoto vzorcev smo določali titrimetrijsko s titracijsko pipeto, ki je priložena hitremu testu Aquamerck 1.08039.0001, 1.08033.0001 (ang. *Total Hardness Test*).

Kalcijevi in magnezijevi ioni reagirajo z indikatorjem in tvorijo rdeče kompleksne spojine. Indikator se sprostí iz te zmesi s titracijo z raztopino dinatrijev dihidrat etilendinitrilotetraoetne kisline (Titriplex[®] III). Ko dosežemo konec titracije (ekvivalentna točka, končna točka, ang. *end point*), se barva spremeni v zeleno. Skupna trdota se določi iz porabe titracijske raztopine.

Preglednica 3.2: merilno območje

Merilno območje ¹⁾	Graduacija titracijske pipete
0,25 - 25 °e (0,2 - 20 °n)	0,25 °e (0,2 °n)
0,1 – 3,6 mmol/L (Ca + Mg)	0,1 mmol/L (Ca + Mg)

¹⁾ z eno polno pipeto

Vrednost pH mora biti v razponu od 6-8. Če je potrebno, jo uravnamo z raztopino natrijevega hidroksida ali klorovodikovo kislino.

Preskusno posodo najprej nekajkrat speremo s predobdelanim vzorcem in ga potem vbrizgamo 5 mL v posodico ter dodamo 3 kapljice reagenta H-1 in mešamo. Vzorec se v navzočnosti trdnih sestavin obarva rdeče. Napolnimo titracijsko pipeto z reagentom H-2 in po kapljicah med mešanjem dodajamo titracijsko raztopino vzorcu, dokler se ne obarva iz rdeče preko sivo-vijolične do zelene. Odčitamo porabo na titracijski pipeti, ki je hkrati že rezultat v °n.



Slika 3.5: Hitri test Aquamerck[®] 1.08039.0001, 1.08033.0001 za določevanje skupne trdote

3.6 Določevanje m-alkalitete[5]

Test smo izvedli po navodilih hitrega testa za določevanje alkalitete, 1.11109.0001 (ang. *Alkalinity Test, Acid capacity to pH 8,2 and pH 4,3*), podjetja Aquamerck®.

Alkaliteto smo določevali titrimetrično s titracijsko pipeto. Vzorec A smo titrirali s klorovodikovo kislino skupaj s fenolftaleinom, dokler ne postane brezbarven (pri pH 8,2), medtem ko smo vzorec B iste vode titrirali z mešanim indikatorjem, dokler se njegova barva ne spremeni na rdečo (pri pH 4,3). Vrednosti za $K_{S8,2}$ in $K_{S4,3}$ se določijo iz ustrezne porabe titracijske raztopine.

Preglednica 3.3: Merilno območje

Merilno območje ¹⁾	Graduacija titracijske pipete
0,1 – 10 mmol/L H ⁺	0,1 mmol/L H ⁺

¹⁾ z eno polno pipeto

$$1 \text{ mmol/L H}^+ \approx 0,5 \text{ mmol/L CaCO}_3 \approx 50,04 \text{ mg/L CaCO}_3 \approx 61,02 \text{ mg/L HCO}_3^- \quad (3.1)$$

Priporočljivo je, da preverimo pH (s pH-metrom) pred dejanskim opravljanjem testa. $K_{S8,2}$ se lahko določi le v vodah, ki imajo pH vrednost višjo kot 8,2, $K_{S4,3}$ pa le v vodah s pH vrednostjo višjo od 4,3.

Določitev $K_{S4,3}$: Preskusno posodo večkrat speremo z vzorcem. V preskusno posodo injiciramo 5 mL vzorca, dodamo 2 kapljici reagenta R-1 in mešamo. Raztopina se obarva modro. Napolnimo titracijsko pipeto z reagentom R-3 in počasi po kapljicah dodajamo med mešanjem titracijsko raztopino vzorcu, dokler se vzorec obarva preko zelene do rdeče. Odčitamo rezultat za $K_{S4,3}$ v mmol/L iz skale titracijske pipete.



Slika 3.6: Hitri test Aquamerck® 1.11109.0001 za določevanje alkalitete

3.7 Določevanje retencije

Predhodno stehtan filtrirni papir smo namestili na nučo in prefiltrirali 100 mL vzorca skozi nučo pod znižanim tlakom. Filtrirni papir z vzorcem smo dali v sušilnik za 2 uri pri 150 °C, da se je posušil do konstantne teže. Po dveh urah smo filtrirni papir stehtali in preračunali retencijo po spodnji formuli.

Preglednica 3.4: Vzorec preglednice za vnos podatkov vzorca 18 in 19 za preračun retencije

DATUM		
URA	ob 9h in ob 12h	
VZOREC	Vzorec 18	Vzorec 19
	X =	X =
	y =	y =
	z ₁ =	z ₂ =
čas sušenja		

RETENCIJA :

$$R = \frac{z_1 - z_2}{z_1} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

$$z_1 = y_1 - x_1 \quad (3.3)$$

$$z_2 = y_2 - x_2 \quad (3.4)$$

Kjer je:

R – retencija [%]

z₁ – masa prefiltrirane pulpe za vzorec 18 [g]

z₂ – masa prefiltrirane pulpe za vzorec 19 [g]

X – masa filter papirja [g]

y - masa filter papirja s prefiltrirano pulpo [g]



Slika 3.7: Sušilnik in analitska tehtnica

3.8 Odvodnjavanje

Preračunali smo količino potrebnega vzorca po formuli za odvodnjavanje:

$$x = \frac{2g \cdot 1000mL}{z_1 \cdot 10} \quad (3.5)$$

$$t_1 = \quad \quad \quad t_2 =$$
$$\bar{t} = \frac{t_1 + t_2}{2} \quad (3.6)$$

Kjer je:

z_1 – masa prefiltrirane pulpe za vzorec 18 [g]

x – količina pulpe, ki jo razredčimo do 1000 mL z vodo [mL]

t = čas tečenja [s]

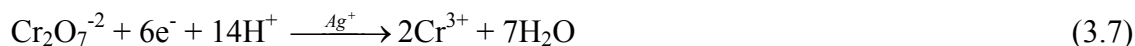
Vzorec pulpe iz proizvodnje linije smo dobro premešali. Izmerili smo preračunano količino pulpe in dopolnili posodo do oznake 1000 mL z vodo. Najprej smo skozi aparat za odvodnjavanje spustili 1000 mL vode. Potem smo razredčen vzorec pulpe dobro premešali in ga nalili v aparat za odvodnjavanje ter izmerili čas od začetka iztekanja iz aparata do takrat, ko je nateklo 700 mL vzorca. Za vsak vzorec smo naredili dve paralelki, vmes smo očistili aparat in ga sprali s 1000 mL vode. Kot rezultat smo vzeli povprečno vrednost obeh meritev.



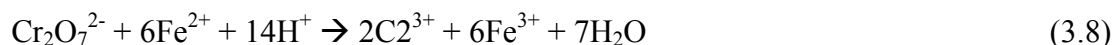
Slika 3.8: Aparat za določevanje odvodnjavanja

3.9 Določevanje kemijske potrebe po kisiku (KPK)

Organske nečistoče določamo tako, da analizni vzorec razklopimo s kalijevim dikromatom kot oksidacijskim sredstvom, ob pomoči srebrovega sulfata kot katalizatorja v močno žvepleno kislem mediju pri 148 ± 3 °C. Reakcija se opiše z naslednjo enačbo:



Nezreagirane dikromatne ione določimo analitično s Fe^{2+} (titracija z $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ob uporabi Ferroina kot redoks indikatorja):



Ker je potrebno določiti koncentracijo železoamonijevega sulfata, smo trikrat naredili slepo probo na titratorju tako, da smo dali v erlenmajerico 2,5 mL destilirane vode, ji dodali 1-2 kapljici ferroina in titrirali z železoamonijevim sulfatom ($c \approx 0,12$ M), dokler nismo dosegli ekvivalentne točke, ko se obarvanje spremeni iz rumeno-zelene preko turkizne v rjavo.

V reakcijsko bučko smo odpipetirali 2,5 mL prefiltriranega vzorca papirne pulpe in dodali 1,5 mL raztopine kalijevega dikromata (0,02 M) ter potem še počasi dodali 3,5 mL Ag sulfat-žveplave kisline. Takoj smo dali segrevati za dve uri in pol na temperaturo $148^\circ\text{C} \pm 3$ °C. Po končanem segrevanju smo epruvete ohladili na sobno temperaturo ter prenesli tekočino ekvivalentno v erlenmajerico. Reakcijsko epruveto smo trikrat sprali z destilirano vodo in v erlenmajerico dodali 1-2 kapljici ferroina kot indikatorja ter titrirali z železoamonijevim sulfatom ($c \approx 0,12$ M), dokler nismo dosegli ekvivalentne točke, ko se je obarvanje spremeni iz modro-zelene v rdeče-rjavo.

Odpipetirali smo 2,5 mL kalijevega dikromata za izračun FAS in dodali 25,0 mL 4 M H_2SO_4 in titrirali z železoamonijevim sulfatom ob prisotnosti indikatorja ferroina. S tem smo določili volumen testne raztopine.

Izračun KPK [9]:

$$c_{FAS} = \frac{6 \cdot c_{dikromat} \cdot 2,5}{V_{FAS}} \quad (3.9)$$

Kjer je:

c_{FAS} – koncentracija železoamonijevega sulfata [mol/L]

c_{dikromat} – koncentracija kalijevega dikromata [mol/L]

V_{FAS} – poraba železoamonijevega sulfata za izračun FAS [mL]

$$KPK = \frac{8000 \cdot c \cdot (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (3.10)$$

Kjer je:

KPK – kemijska potreba po kisiku [mg O₂/L]

c – koncentracija železoamonijevega sulfata [mol/L]

V_0 – volumnem testne raztopine [mL]

V_1 – volumen porabljenega železoamonijevega sulfata za slepo probo [mL]

V_2 – volumen porabljenega železoamonijevega sulfata za vzorec [mL]

8000 – molarna masa ½O₂

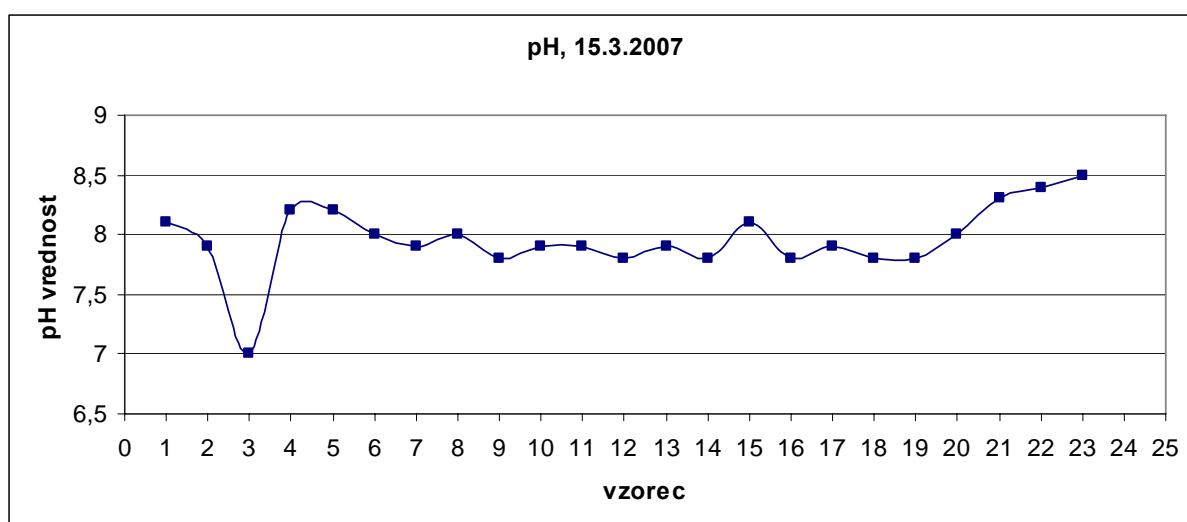


Slika 3.9: Enota za razklop in digitalna bireta za določevanje KPK

4. REZULTATI Z DISKUSIJO

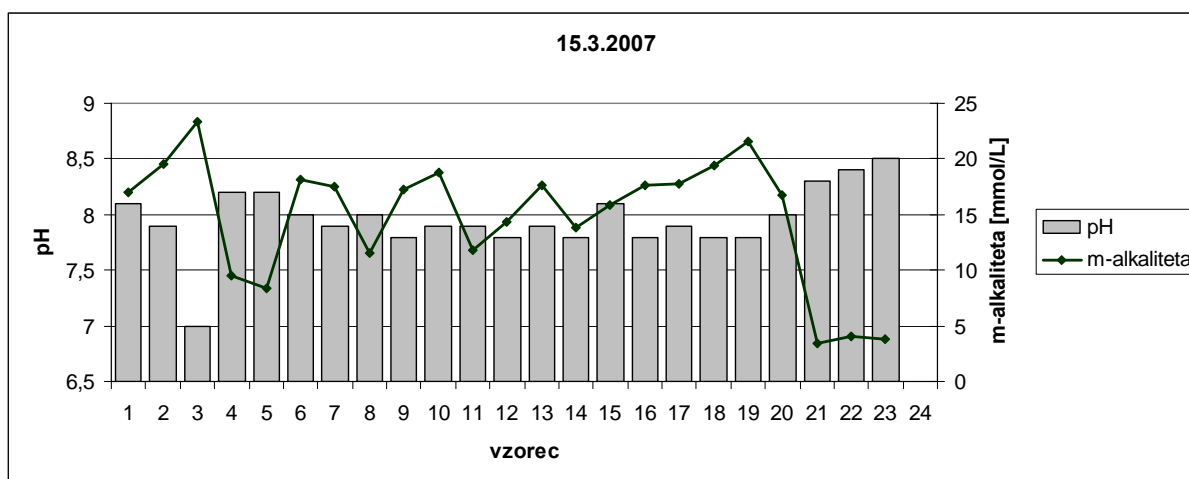
4.1 Stanje proizvodnje pred začetkom uvajanja CO₂

Začetno merjenje je bilo izvedeno dne 15.3.2007. Takrat se v proizvodnjo linijo še ni uvajal CO₂, zato smo vrednosti tega dne vzeli kot primerjalne vrednosti brez dodanega CO₂ v proizvodnjo linijo kartona.

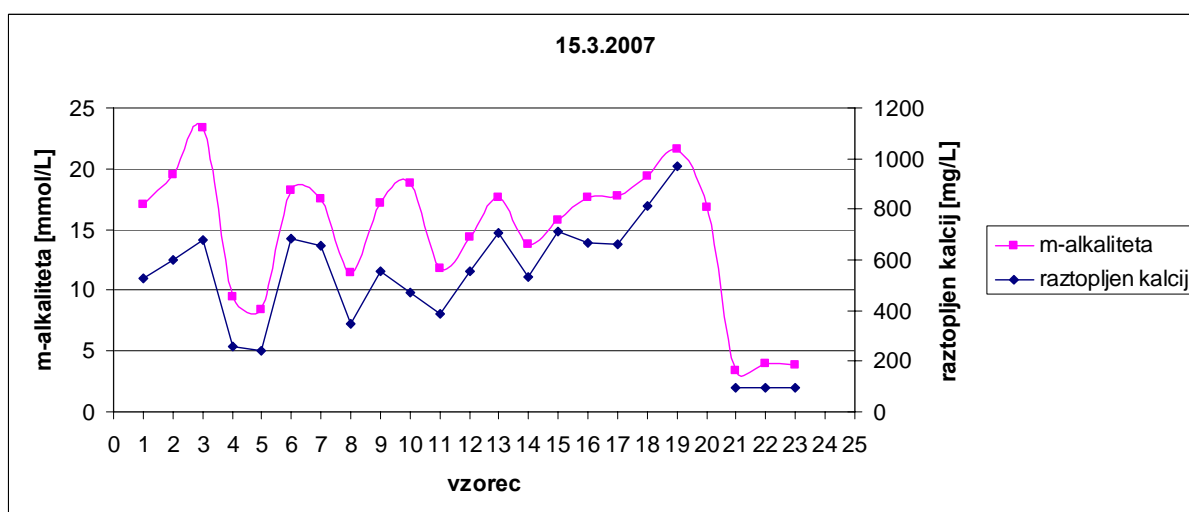


Slika 4.1: Izmerjene pH vrednosti skozi proizvodnjo linijo od vzorca 1 do vzorca 23 pred uvajanjem CO₂ v papirno pulpo

Iz diagrama lahko vidimo, da se pH vrednosti brez dodanega CO₂ gibljejo okoli 8, medtem ko na odvzemnem mestu št. 3 pH vrednost pade, se pri odvzemnih mestih 21, 22, 23 vrednost zviša, saj so ta odvzemna mesta vstopne tehnološke vode, ki prihaja v proces, tj. reka iz okolice. Iz tega lahko vidimo, da se pH vrednost zniža ob vstopu in v proizvodnji liniji, saj dodamo to vodo recikliranim vlakninam, ki so zelo verjetno mikrobiološko obremenjene in zato znižujejo pH. Na vzorčnem mestu 3 se pH vrednost dodatno zniža zaradi dodanih kemikalij in pomožnih sredstev.

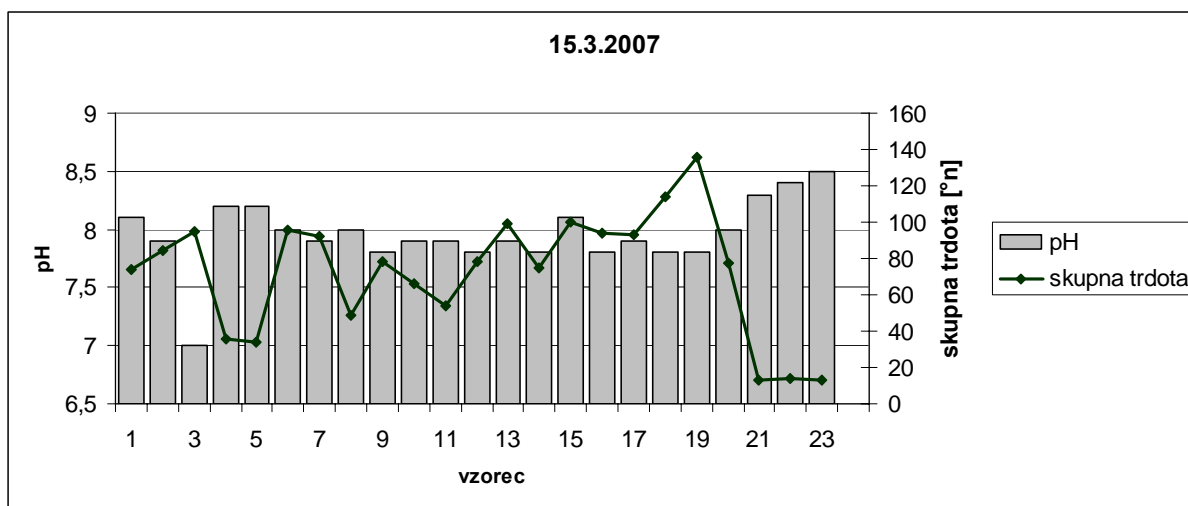
Slika 4.2: Odvisnost pH vrednosti od m-alkalitete v proizvodnji liniji pred dodatkom CO₂

Iz diagrama razberemo odvisnost med pH vrednostjo in m-alkaliteto; kadar pH vrednost pade, se alkaliteta zviša. Padec pH vrednosti pomeni višjo koncentracijo H₃O⁺ ionov in ker je alkaliteta merilo puferne sposobnosti raztopine, to kaže hkrati na višjo vsebnost karbonatov ali bikarbonatov.

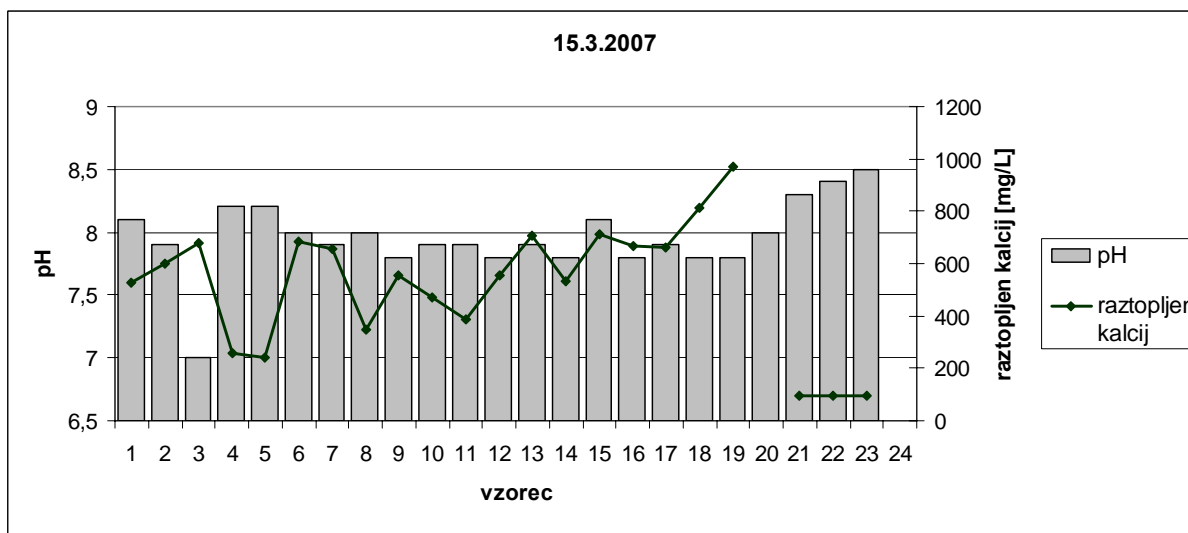


Slika 4.3: Odvisnost m-alkalitete in raztopljenega kalcija skozi proizvodnjo linijo

CaCO₃ pri nižjem pH razpade na Ca²⁺ in CO₃²⁻. Raztopljeni Ca²⁺ sicer nima vpliva na alkaliteto, vendar pa se s povečanjem koncentracije Ca²⁺ ionov, poveča tudi koncentracija CO₃²⁻ ionov, ki povečajo alkaliteto. Torej sta količina raztopljenega kalcija in m-alkaliteta posredno povezani in v odvisnosti, saj se s povečanjem koncentracije Ca²⁺ ionov posledično poveča m-alkaliteta, kar lahko vidimo iz slike 4.3.



Slika 4.4: Odvisnosti pH vrednosti od trdote vode skozi proizvodnjo linijo pred dodajanjem CO_2 v papirno pulpo

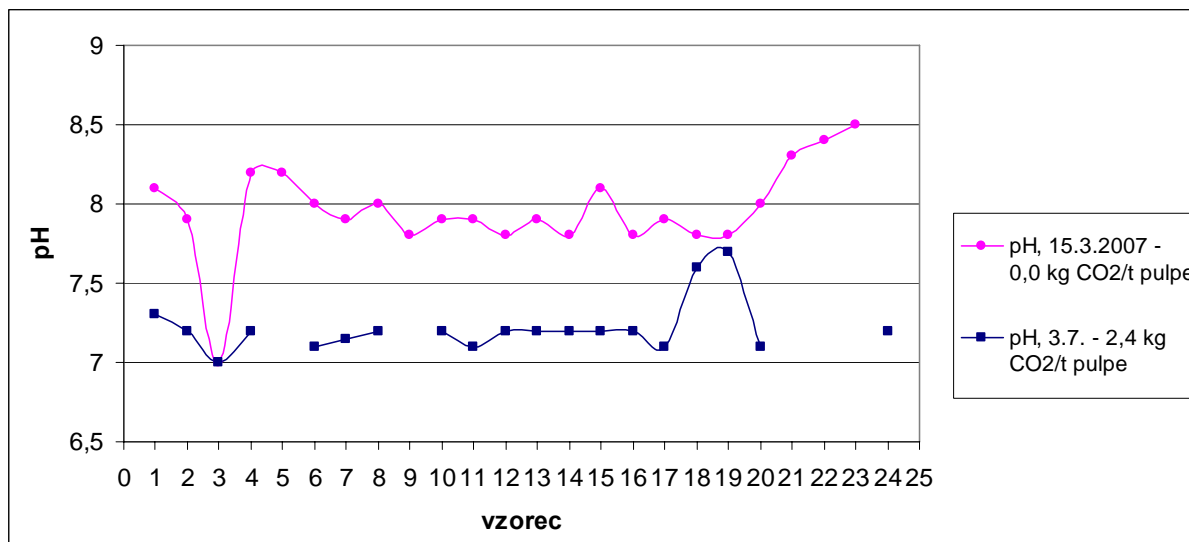


Slika 4.5: Odvisnosti pH vrednosti od raztopljenega kalcija skozi proizvodnjo linijo pred dodajanjem CO_2 v papirno pulpo

Iz slike 4.4 in 4.5 lahko vidimo, da se z nižanjem pH vrednosti količina raztopljenega kalcija viša, saj se pri nižjem pH CaCO_3 bolj raztaplja in nastaja več prostih Ca^{2+} ionov. Ta odvisnost ne velja za vodo, ki še ni vključena v proizvodnjo, saj tista voda še ni obremenjena s Ca^{2+} ioni, ki nastajajo zaradi raztapljanja CaCO_3 (ki se uporablja kot polnilo), ampak vsebuje le Ca^{2+} ione, ki so prisotni v različnih količinah v vseh naravnih vodah.

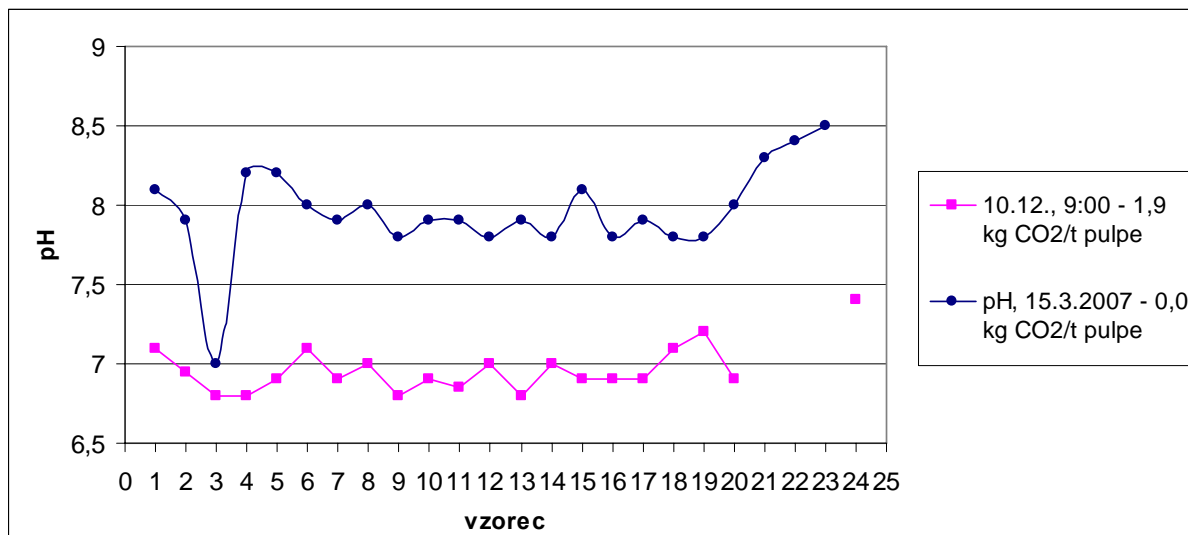
4.2 Vpliv uvajanja CO₂ na proizvodnjo linijo – primerjava stanja

Na sliki 4.6 je prikazana razlika pH vrednosti pred in po dodatku 2,4 kg CO₂/t pulpe.



Slika 4.6: Primerjava pH vrednosti brez dodanega CO₂ v proizvodnjo linijo in pH vrednosti z dodanim 2,4 kg CO₂/t pulpe

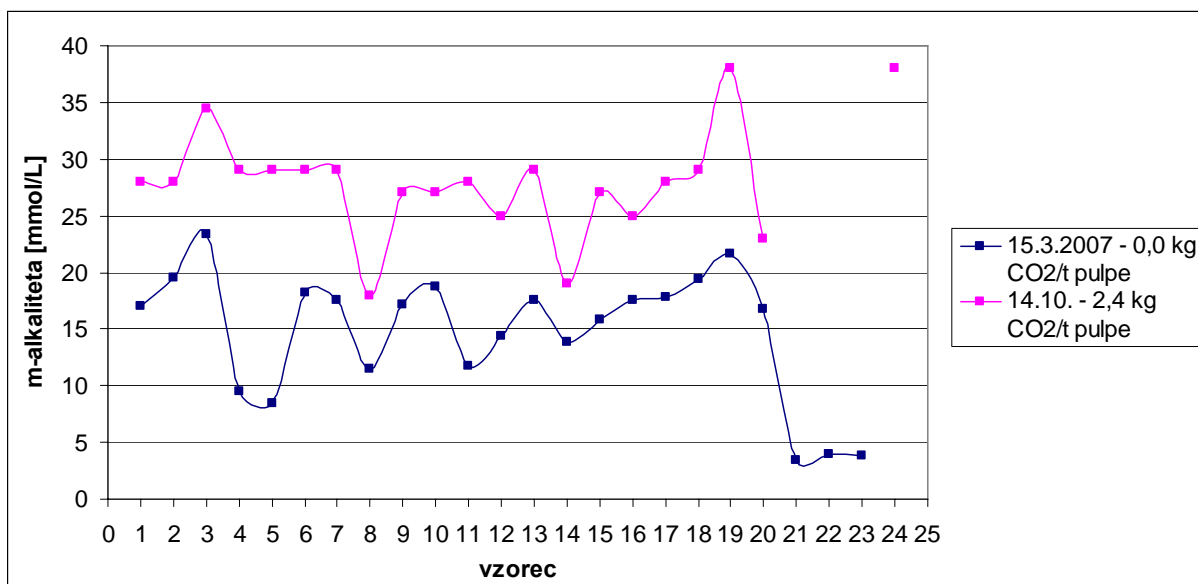
Iz diagrama je razvidno, da se pH vrednost po dodatku CO₂ zmanjša za več kot pol enote pH vrednosti, vrednost pa je skozi proizvodnjo linijo tudi bolj enakomerna, manj je večjih nihanj pH vrednosti, tudi visok padec pri odvzemnem mestu 3 je manj izrazit v primerjavi s celotno linijo proizvodnje kartona. Po dodatku CO₂ v papirno pulpo je razlika med najvišjo in najnižjo vrednostjo skozi proizvodnjo linijo nižja za 50% kot pred dodatkom CO₂.



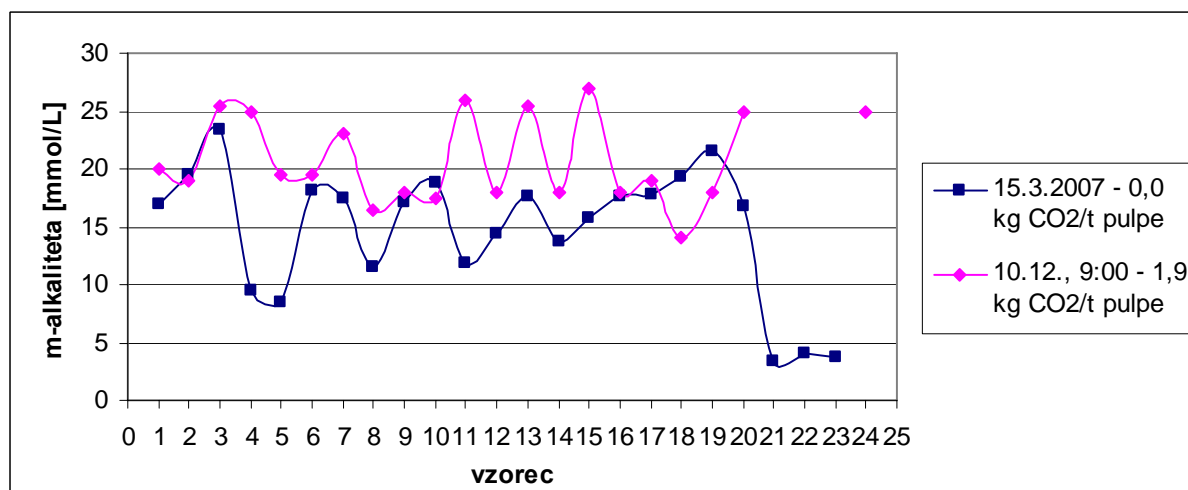
Slika 4.7: Primerjava pH vrednosti brez dodatka CO₂ v proizvodnjo linijo in ob koncu meritvenega obdobja z dodajanjem CO₂

Kot vidimo iz slike 4.7, se je pH vrednost zmanjšala za več kot pol enote z uvajanjem CO₂ v papirno pulpo. Vrednosti skozi proizvodnjo linijo nihajo le za manjše enote, ni strmih padcev in skokov, zmanjšajo se večje razlike skozi proizvodnjo linijo.

Odstopanje od srednje pH vrednosti se z uvajanjem CO₂ v papirno pulpo na začetku uvajanja (3.7.2008) zniža za 26% in ob koncu uvajanja CO₂ v papirno pulpo (10.12.2008) za 23%. Do višjih ali nižjih pH vrednosti ter nihanj lahko pride zaradi nepredvidljivih pogojev v realni proizvodnji, ki se lahko spreminjajo od dneva do dneva. Velik vpliv imajo tudi vstopne surovine, reciklirana vlakna, ki nikoli niso iste kvalitete, ter vstopna neobdelana rečna voda, katere kvaliteta se spreminja glede na čas, temperaturo, količino padavin ...

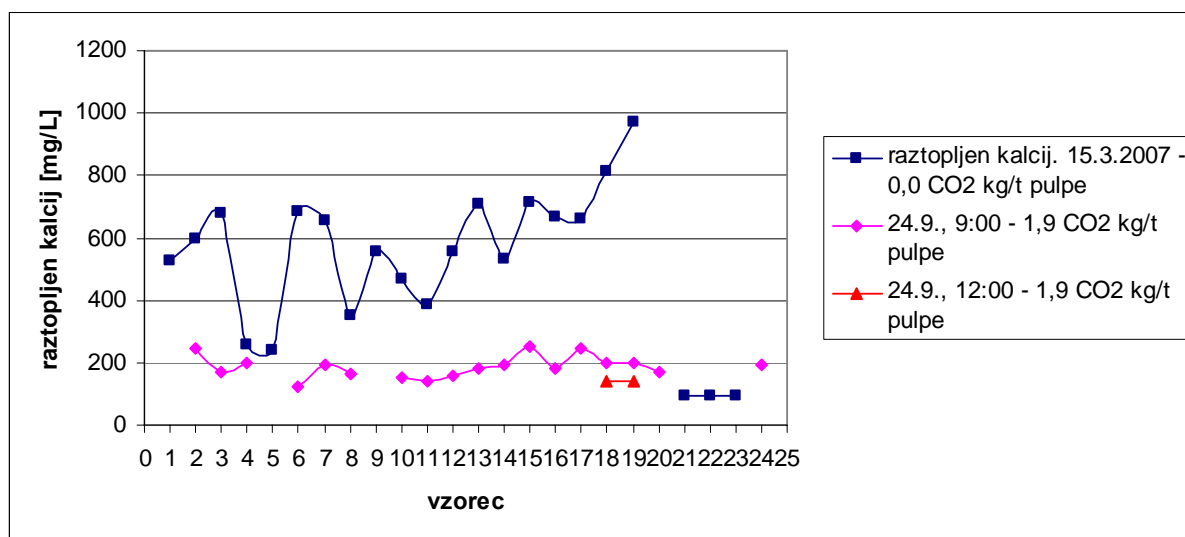


Slika 4.8: Primerjava m-alkaliteteta brez in z 2,4 kg CO₂/t pulpe skozi celotno proizvodnjo linijo



Slika 4.9: Primerjava m-alkaliteteta brez dodatka CO₂ in na koncu uvajalnega obdobja CO₂ v proizvodnjo linijo kartona

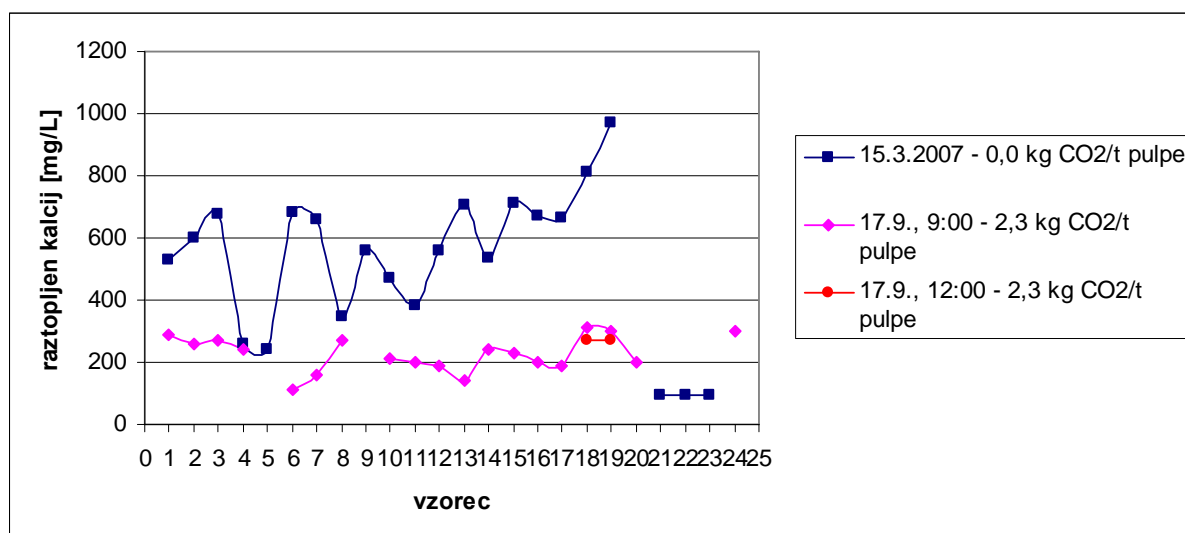
Iz slike 4.8 in 4.9 je razvidno, da se alkaliteta po dodatku CO₂ v papirno pulpo poviša. Alkaliteta se poviša posredno zaradi padca pH vrednosti. Alkaliteta je sposobnost nevtralizacije raztopine in, ker smo z dodajanjem CO₂ v proizvodnjo linijo kartona zniževali pH vrednost, se je alkaliteta zvišala, da se je ohranilo ravnotežje v raztopini. Alkaliteta se je zvišala za okoli 5-10 mmol/L, odvisno od odvzemnega mesta. To pomeni, da se alkaliteta poviša za približno 30-40% z dodajanjem CO₂, vendar na določenih odvzemnih mestih lahko pride tudi do 70% zvišanja, lahko pa tudi do manjšega.



Slika 4.10: Primerjava količine raztopljenega kalcija pred in po dodatku 1,9 kg CO₂/t pulpe skozi celotno proizvodnjo linijo

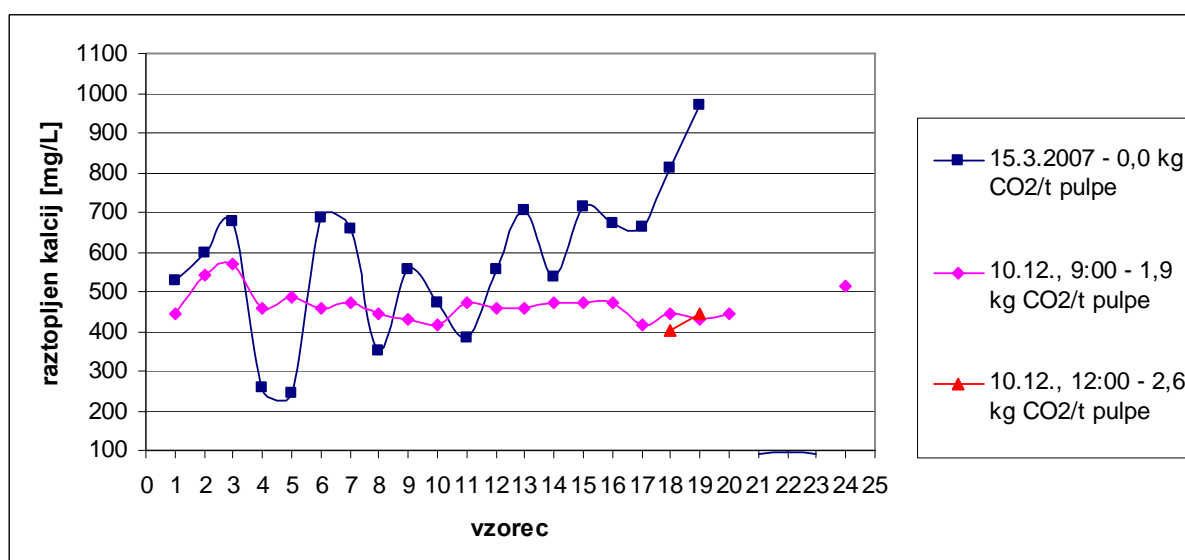
Iz slike 4.10 je razvidno, da se količina raztopljenega kalcija zniža in stabilizira skozi linijo proizvodnje kartona. Vrednosti raztopljenih Ca²⁺ ionov se občutno znižajo, približajo se vrednosti raztopljenih Ca²⁺ ionov sveže/vstopne vode. Skozi linijo je manj velikih nihanj vsebnosti raztopljenega kalcija.

Razlika med najnižjo in najvišjo točko vsebnosti prostih kalcijevih ionov po dodatku CO₂ v proizvodnjo linijo se zmanjša za 82%. Odstopanje od srednje vrednosti količine kalcijevih ionov se zmanjša za 41% glede na odstopanje od srednje vrednosti količine raztopljenih kalcijevih ionov pred dodajanjem CO₂ v proizvodnjo linijo. Vrednosti raztopljenih kalcijevih ionov se na določenih mestih proizvodnje linije znižajo tudi do 800 mg/L (odvzemno mesto 19). Vrednosti prostih Ca²⁺ ionov so višje le za 29 mg/L (odvzemno mesto 6) do največ 157 mg/L (odvzemno mesto 15) od vrednosti prostih Ca²⁺ ionov vstopne tehnološke vode, tj.reke.



Slika 4.11: Količina raztopljenega kalcija pred uvajanjem CO₂ v proizvodnjo linijo in po dodatku 2,3 kg CO₂/t pulpe

Vrednosti raztopljenega Ca²⁺ so skozi proizvodnjo linijo po dodatku 2,3 kg CO₂/t pulpe nižje in bolj enakomerne kot pred uvajanjem CO₂ v papirno pulpo. Odstopanje od srednje vrednosti količine raztopljenih kalcijevih ionov se po dodatku CO₂ v papirno pulpo zniža za 21%.



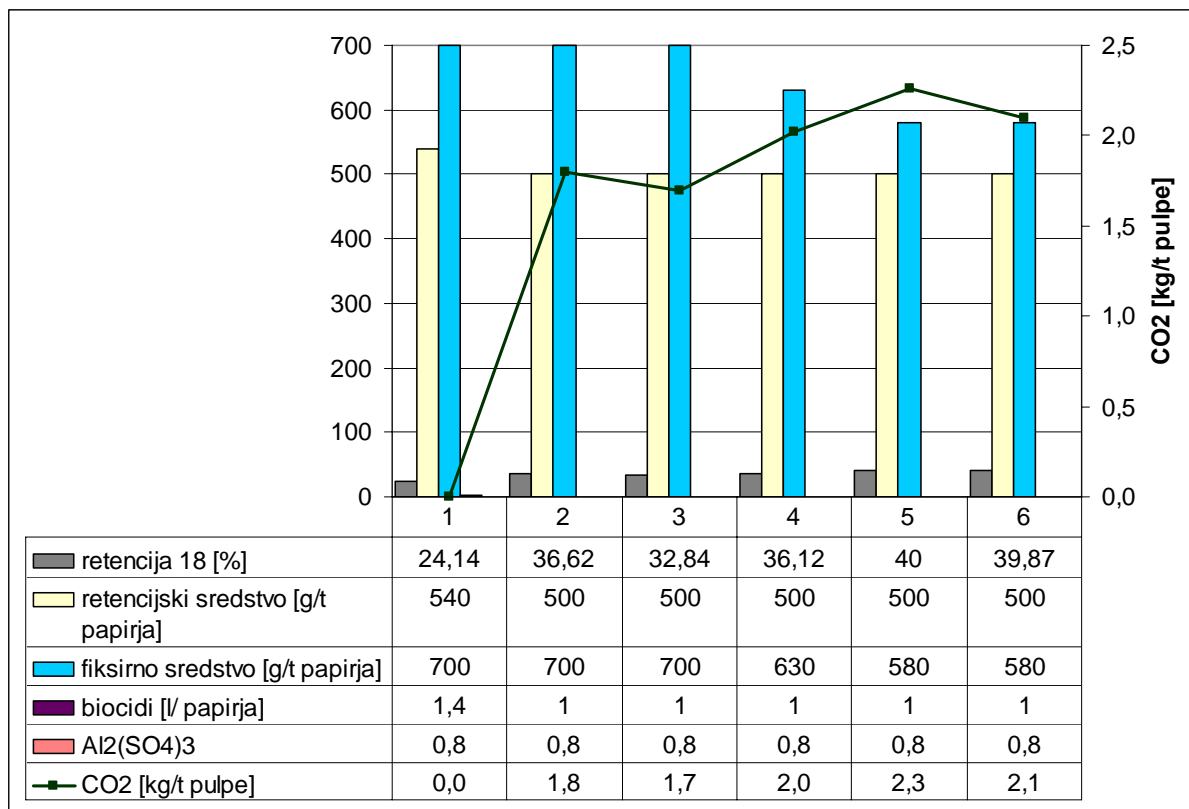
Slika 4.12: Vrednosti raztopljenega kalcija pred uvajanjem CO₂ in ob koncu obdobja uvajanja CO₂ v proizvodnjo linijo kartona

Iz slike 4.12 lahko vidimo, da se vsebnost raztopljenega kalcija na vseh odvzemnih mestih ne zniža, vendar je količina raztopljenega Ca²⁺ skozi celotno linijo bolj enakomerna,

kljub temu da je malo višja. Odstopanje od srednje vrednosti raztopljenih kalcijevih ionov se zmanjša ob koncu uvajanja glede na začetno stanje za 74%. Z dodajanjem CO₂ želimo stabilizirati količino raztopljenih Ca²⁺ ionov v papirni pulpi, vendar na vsebnost znižanega prostega kalcija vplivajo še drugi dejavniki v proizvodnji, ki so nepredvidljivi in niso vedno enaki. Vse te vrednosti so v veliki meri odvisne od vstopne surovine, recikliranih vlaken, katerih kvaliteta in sestava ni nikoli enaka. Velik vpliv na znižanje prostih Ca²⁺ ionov ima tudi tehnološka voda, saj so začetne vrednosti odvisne od sestave vstopne vode, ki zelo variira glede na letni čas in količino padavin.

4.3 Vpliv uvajanja CO₂ na porabo kemikalij in ekološke parametre

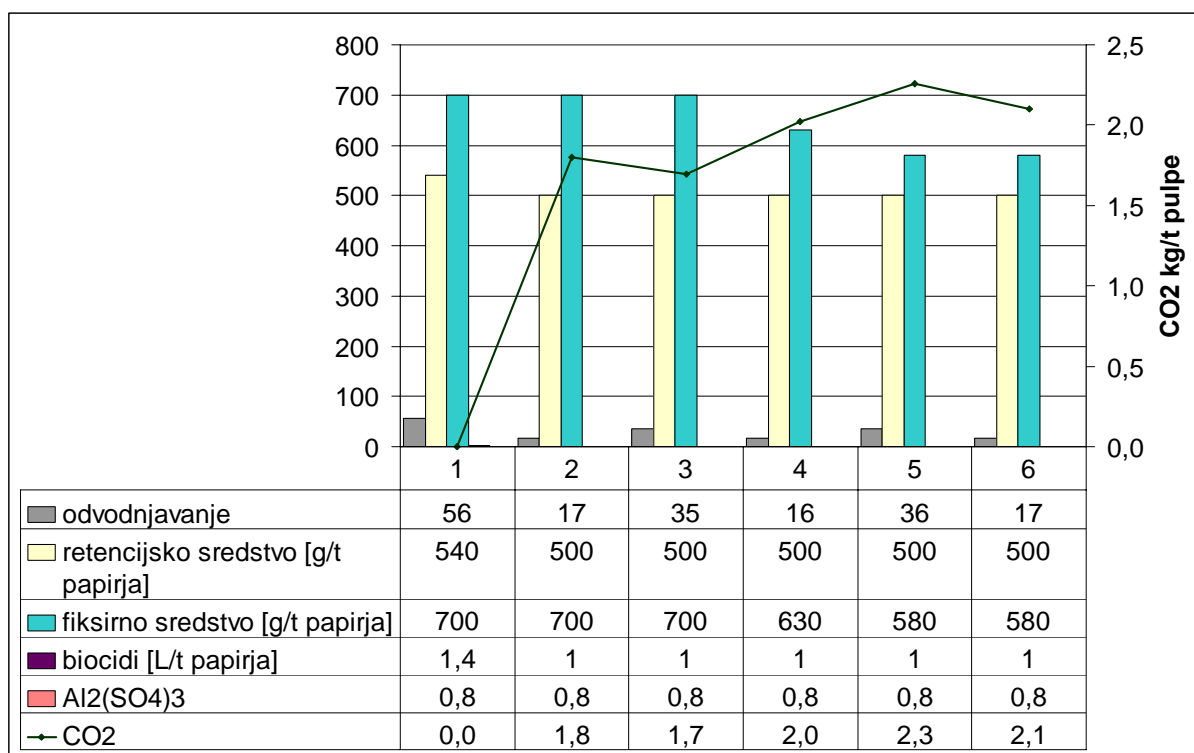
Spodnja slika 4.13 prikazuje vpliv količine dodanega CO₂ na porabo kemikalij in retencijo.



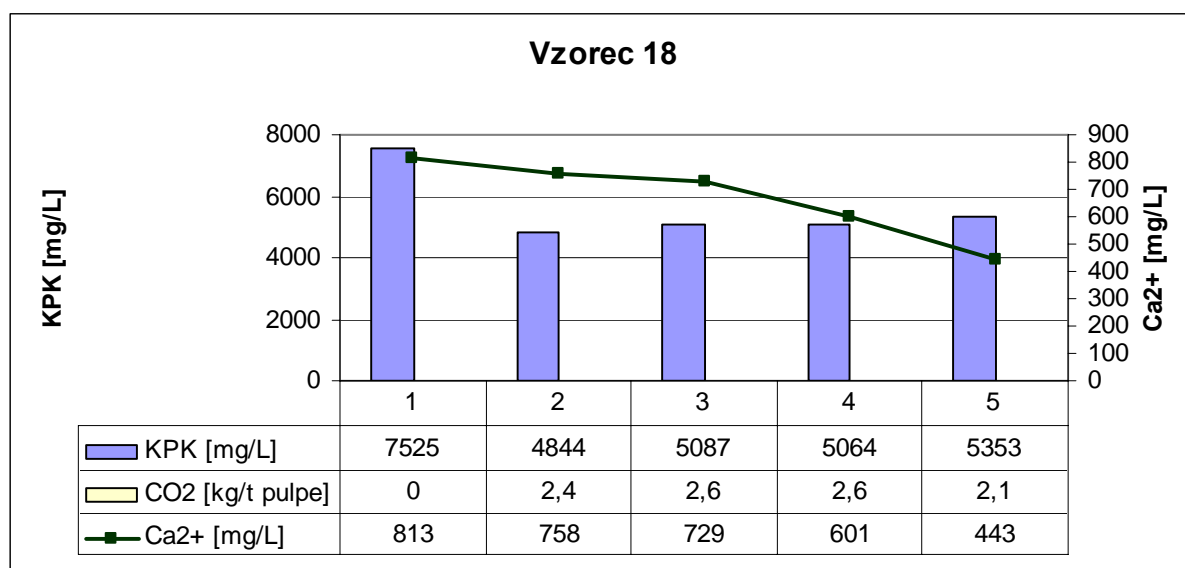
Slika 4.13: Odvisnosti retencije in količine dodanih kemikalij od količine dodanega CO₂

Z dodajanjem CO₂ smo želeli zvišati retencijo. Višja retencija pomeni manjše onesnaževanje vode, saj ostane več trdne snovi na filter papirju, oz. v proizvodnji to pomeni, da se manj trdnih snovi vrne v procesno vodo.

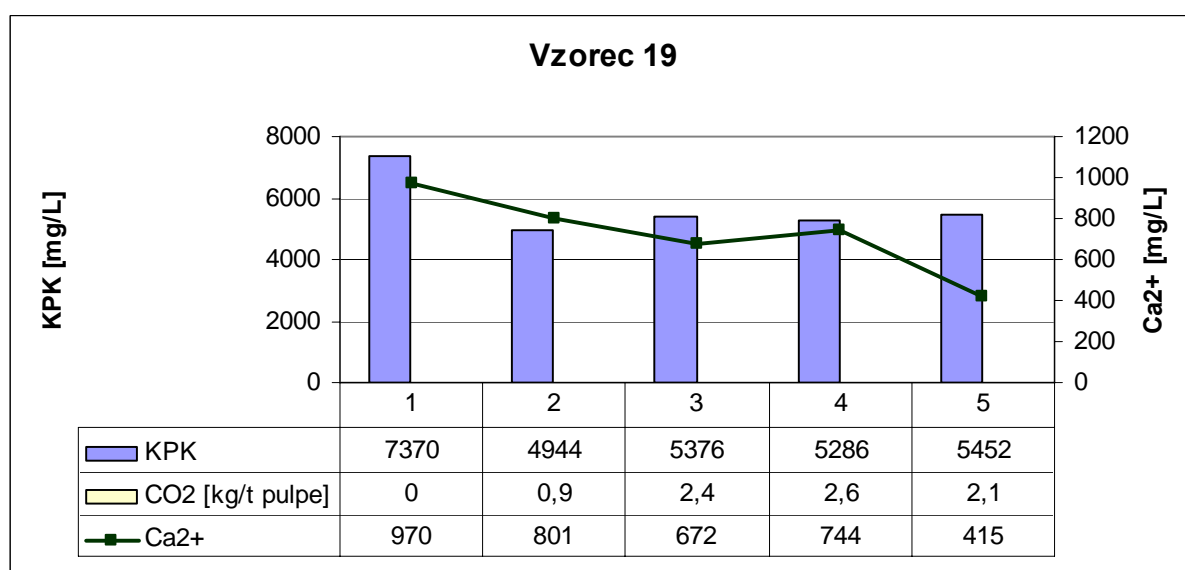
Kljub enaki količini Al₂(SO₄)₃ in fiksirnega sredstva, zmanjšanju količine dodanih biocidov in retencijskega sredstva, se retencija zviša ob uporabi CO₂. Tudi količino biocidov lahko zmanjšamo, saj dodatek CO₂ zmanjšuje mikrobiološko aktivnost. Uporaba CO₂ pozitivno vpliva na zviševanje retencije, zato lahko ob zmanjšani količini dodanega retencijskega sredstva dosežemo celo povečanje retencije za okoli 34%. Retencijo lahko z uvajanjem CO₂ v papirno pulpo povečamo iz 24% na povprečno okoli 40%.

Slika 4.14: Odvisnost časa odvodnjavanja in dodatka kemikalij od količine dodanega CO₂

Kljub zmanjšani ali isti količini kemikalij se čas odvodnjavanja skrajša, kar pomeni, da se hitrost odvodnjavanja poveča. Čas odvodnjavanja se je v obdobju uvajanja CO₂ v papirno pulpo zmanjšal iz 56 s na 16 s. Torej smo z dovajanjem CO₂ zmanjšali čas odvodnjavanja do 70%, kljub zmanjšanju količin dodanih kemikalij. Z izboljšanjem odvodnjavanja se izboljša proizvodnja, kar pomeni, da z dodajanjem CO₂ v papirno pulpo vplivamo na proizvodnjo, kljub temu da zmanjšamo količino dodanih kemikalij in s tem manj obremenimo odpadne vode.



Slika 4.15: Odvisnost KPK vrednosti, količine raztopljenega Ca^{2+} in dodanega CO_2 za vzorec 18 v proizvodnji liniji



Slika 4.16: Odvisnost KPK vrednosti, količine raztopljenega Ca^{2+} in dodanega CO_2 za vzorec 19 v proizvodnji liniji

Iz obeh zgornjih diagramov lahko vidimo, da se z znižanjem količine raztopljenega Ca^{2+} v papirni pulpi zniža KPK vrednost, kar pomeni manjše onesnaženje vode z organskimi snovmi. Z dodajanjem CO_2 v papirno pulpo smo torej zmanjšali količino raztopljenega Ca^{2+} in tudi količino porabljenih kemikalij, zato se zniža tudi KPK vrednost. KPK vrednost se je z dovajanjem CO_2 v papirno pulpo znižala za okoli 30%, saj smo vrednost znižali iz 7525 na okoli 5000 mg/L.

5. SKLEP

Namen uvajanja CO₂ v papirno pulpo je bil optimizirati proces proizvodnje kartona. Z meritvami, ki smo jih izvajali pol leta enkrat na teden, smo ugotovili, da se je z dodatkom CO₂ pH vrednost znižala in stabilizirala skozi proizvodnjo linijo, posledično se je zvišala m-alkaliteteta. Nihanje pH vrednosti skozi proizvodnjo linijo se je z dovajanjem CO₂ znižalo za okoli 20-30%. Zaradi uvajanja CO₂ v papirno pulpo se je povečala vsebnost hidrogenkarbonatnih ionov, zaradi katerih se je povišala vrednost alkalitete. Z dodajanjem CO₂ se je znižala pH vrednost, zvišala se je koncentracija H₃O⁺ ionov in, da se raztopina nevtralizira, se je koncentracija HCO₃⁻ ali CO₃²⁻ ionov tudi povečala, kar pomeni zvišanje alkalitete. Vrednosti alkalitete se dvignejo za okoli 20-30%.

Z dovajanjem CO₂ se je znižala vsebnost Ca²⁺ ionov v filtratu ter tudi bolj stabilizirala. Odstopanje vrednosti prostih Ca²⁺ ionov skozi proizvodnjo linijo se je znižalo za okoli 20-40%, na koncu uvajalnega obdobja celo do 70%. Seveda so vrednosti variirale od tedna do tedna, saj se v proizvodnji liniji dogajajo tudi nepredvidljive stvari in prav tako kvaliteta vstopne surovine, tj. recikliranega papirja ni vedno enaka in vpliva na parametre, katere smo spremljali. Na vrednosti in znižanje ter stabilizacijo le-teh ima velik vpliv tudi vstopna voda, saj je to le mehansko prečiščena reka, katere sestava lahko zelo variira glede na letni čas, količino padavin, temperaturo ... Vendar iz meritev in obdelanih podatkov lahko zaključimo, da se vsebnost raztopljenih Ca²⁺ ionov v filtratu zniža in stabilizira skozi proizvodnjo linijo, posledično se zniža tudi KPK, saj se s Ca²⁺ poveča učinkovitost kemikalij, katerih količino smo skozi meritveno obdobje tudi zmanjšali.

Zmanjšali smo količino dodanih biocidov, saj se z dovajanjem CO₂ zniža mikrobiološka aktivnost, ki je povečana zaradi uporabljenih recikliranih vlaken. Zmanjšali smo tudi količino dodanega retencijskega in fiksirnega sredstva. Kljub znižanju teh kemikalij se je z dodanim CO₂ zvišala retencija in povečala hitrost odvodnjavanja, kar je bil tudi pričakovani in želeni rezultat. S povečano retencijo in hitrostjo odvodnjavanja smo vplivali tudi na onesnaženost odpadne vode iz proizvodnje. Manj obremenjene odpadne vode lahko ponovno vračamo v proces v večjih količinah in tudi stroški čiščenja so nižji. Poveča se tudi produkcija. Z izboljšanjem retencije preprečimo nabiranje oblog na papirnem stroju in omogočimo boljše delovanje le-tega. Zviša se tudi kvaliteta proizvodnje, s čimer vplivamo na kvaliteto kartona.

Z znižanjem in stabilizacijo Ca²⁺ ionov v papirni pulpi ne vplivamo samo na manjšo porabo kemikalij ter manjšo obremenitev odpadne vode, ampak tudi na boljše kvaliteto

kartona. S stabilizacijo prostih Ca^{2+} ionov vplivamo na mehanske lastnosti kartona, dobimo boljšo porazdelitev vlakenc in s tem izboljšamo strukturo kartona (z znižanjem Ca^{2+} ionov v filtratu se poveča vsebnost Ca v kartonu oz. pulpi).

Uvajanje CO_2 v papirno pulpo z namenom optimizacije proizvodnega procesa se je izkazalo za učinkovito metodo reševanja ekoloških in ekonomskih težav papirne industrije. Za nadzor učinkovitosti procesa bi bilo potrebno opraviti še meritve temperature, saj je raztapljanje CO_2 v neposredni povezavi s temperaturo. Smiselno bi bilo tudi spremljanje KPK vrednosti skozi celotno obdobje uvajanja CO_2 , da bi lahko videli odvisnost obremenjenosti odpadnih voda v različnih situacijah. Zaradi mikrobiološke aktivnosti in neposrednega dokaza zmanjšanja le-te bi bilo smiselno spremljati št.klic/g, saj smo znižanje mikrobiološke aktivnosti tokrat dokazali le posredno. Smiselno bi bilo tudi spremljati parametere vstopne tehnološke vode, tj. reke, ter sestavo recikliranih vlaken, saj imajo velik vpliv na stanje in vrednosti parametrov v proizvodnji.

6. VIRI

- [1] Novak Gabrijela, *Papir, karton, lepenka*, Ljubljana: Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 1998.
- [2] Černič Marjeta, Mivšek Franci, Scheicher Leopold, Kosmač Primož, Kranjec Valerija, Kozjek Andreja, Rutar Vera, *Embalaza iz kartona in valovitega kartona*, Ljubljana: Inštitut za celulozo in papir, 2005.
- [3] *MINET – kemija* [svetovni splet]. MINET-IE, zavod za spletno izobraževanje. Dostopno na WWW: <http://www.minet.si/kemija/lekcije.php?c=4&id=310> [22.6.2009].
- [4] *Embalaza: Papir* [svetovni splet]. SETŠ – Radovljica. Dostopno na WWW: <http://www.egss.si/media/Timko/embalaza/papir.html> [22.6.2009].
- [5] 1.11109.0001, *Alkalinity Test, Acid capacity to pH 8.2 and pH 4.3*, Aquamerck® Merck KGaA, Darmstadt, Germany, 2007.
- [6] 1.08039.0001, 1.08033.0001, *Total Hardness Test*, Aquamerck® Merck KGaA, Darmstadt, Germany, 2006.
- [7] Ivanuš Alenka, Mikrobiološka problematika v papirni industriji, 2. Kongres mikrobiologov Slovenije z mednarodno udeležbo (1998), str. 359-362.
- [8] Ivanuš Alenka, Mikrobiologija v papirni industriji, *Gospodarjenje z odpadki* (2004), letn. 13, št. 49, str. 7-11.
- [9] Lobnik Aleksandra, *Navodila za vaje pri predmetu Ekologija in okoljevarstvo*. Dostopno na WWW: <http://fs-server.uni-mb.si/si/inst/itkek/lakbp/izpiti/Ekologija%20in%20Okoljevarstvo%20-%20gradivo%20in%20vaje/vaje%2008-09/Navodila%20za%20vaje%2008-09.pdf> [20.7.2009].
- [10] Kolar Mitja, *Osnove kvantitativne analize kemije 1, Navodila za vaje*, Maribor: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Tiskarna tehniških fakultet, 2003.
- [11] *Chemistry and the Aquarium – Randy Holmes-Farley, Advanced Aquarist's, Online Magazine* [svetovni splet]. Dostopno na WWW: <http://www.advancedaquarist.com/issues/feb2002/chemistry.htm> [28.7.2009].
- [12] Diskus RoManija – vse o diskusih [svetovni splet]. Roman Gril, Slovenska Bistrica. Dostopno na WWW: http://www.diskus.slohost.net/cgi-bin/stran.pl?id=11&izris=izpisiNovico&st_pod=31&jezik=slo&templ=0 [27.7.2009].
- [13] Rutar Vera, Stare Tamara, Razvoj in uporaba kombiniranih retencijskih sredstev, *Zbornik gozdarstva in lesarstva 70* (2003), str. 53-69.

- [14] *Worldwide supplier of industrial and medical gasses – Linde Gases Division* [svetovni splet]. The Linde Group. Dostopno na WWW: <http://www.lindegas.com/international/web/lg/com/like|lgcom30.nsf/docbyalias/homepage> [29.7.2009].
- [15] *Messer – Messer Group GmbH* [svetovni splet]. Dostopno na WWW: <http://www.messergroup.com/de/index.html> [29.7.2009].
- [16] Černič-Letnar Meta, Možnosti izdelave lesovinskih papirjev v nevtralnem področju, *Papir*, št. 1 (1988), str. 13-38.
- [17] B. Unterweger. E. Bauer, Okolje razbremenjujoči postopki za obdelavo obtočnih voda v industriji papirja, *22. Mednarodni letni simpozij*, Bled (1995), str. 18-20.
- [18] Pirjo Puutonen, Pregled uporabe plinov v papirni in celulozni industriji, *22. Mednarodni letni simpozij*, Bled (1995), str. 155-164.
- [19] Iglíč Božo, *Tehnologija pridobivanja vlaknin za izdelavo papirja*, 2.del: Pridobivanje celuloznih vlaknin, Ljubljana: Tehniška založba Slovenije, 1993.
- [20] Šorn Jože, *Razvoj papirnice Vevče*, Ljubljana: Papirnica Vevče, 1956.
- [21] CEPI - *Champions the interests of the pulp and paper industry in Europe, representing those interests towards the European Institutions* [svetovni splet]. CEPI aisbl. Dostopno na WWW: <http://www.cepi.org/> [3.8.2009].
- [22] Paper Online [svetovni splet]. Confederation of European Paper Industries. Dostopno na WWW: <http://www.paperonline.org/index.html> [3.8.2009].
- [23] Holik Herbert, *Handbook of Paper and Board*, Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [24] Wikipedia, the free encyclopedia [svetovni splet]. Wikimedia Foundation, Inc.. Dostopno na WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki> [1.8.2009].
- [25] Student-info [svetovni splet]. Dostopno na WWW: http://www.student-info.net/sis-mapa/skupina_doc/ntf/knjiznica_datoteke/642065_snov.pdf [27.7.2009].
- [26] Villani S., Scarlata V., Primarna in biološka obdelava voda iz tovarn papirna, ki uporabljajo star papir, *22. Mednarodni letni simpozij*, Bled (1995), str. 21-28.
- [27] Ivanuš Alenka, Mikrobiološka kakovost papirja, kartona in lepenke, *22. Mednarodni letni simpozij*, Bled (1995), str. 54-57.
- [28] Rutar Vera, *Nekatere preizkusne metode karakterizacije papirjev, kartonov in lepenke*, Ljubljana; Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, 2002.
- [29] Pokhrel D., Viraraghavan T., Treatment of pulp and paper mill wastewater, *Science Direct*, 333, 2004, str. 37-58.

7. PRILOGE

Rezultati meritev urejene po datumih merjenja

Datum: 15.3.2007 – brez dodanega CO₂ :

Vzorec/ Parameter	pH	m- alkalitet [mmol/L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplj en kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Retenci ja [%]	Odvodnjava nje [s]	KPK [mg/ L O ₂]
1	8,1	17	74	528			
2	7,9	19,5	84	599			
3	7	23,4	95	677			
4	8,2	9,5	36	257			
5	8,2	8,4	34	242			
6	8	18,2	96	685			
7	7,9	17,5	92	656			
8	8	11,5	49	349			
9	7,8	17,2	78	556			
10	7,9	18,8	66	471			
11	7,9	11,8	54	385			
12	7,8	14,4	78	556			6055
13	7,9	17,6	99	706			6240
14	7,8	13,8	75	535			
15	8,1	15,8	100	713			
16	7,8	17,6	94	670			
17	7,9	17,8	93	663			
18	7,8	19,4	114	813	24,14	56	7525
19	7,8	21,6	136	970			7370
20	8	78	556				5795
21 - reka	8,3	3,4	13	93			38
22	8,4	4	13,5	96			
23 - topla voda	8,5	3,8	13	93			

2.7.2008 – 9:00, 2,1 kg CO₂/t pulpe:

	pH	m- alkalitet [mmol/L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplje n kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistenc a [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavanj e [s]	KPK [mg/ L O ₂]
1	7, 1	20	86	615				
2	7, 1	18	88	629				
3	7, 2	15	94	672				
4	7, 1	10	96	686				
6	7,		88	629				

	3							
7	7	20	88	629				
8	7, 2	14,5	92	658				
1 0	7, 1	14	80	572				
1 1	7	17	80	572				
1 2	7, 3	14	92	658				
1 3	7, 1	17	90	644				
1 4	7, 2	14	92	658				
1 5	7, 3	14	104	744				
1 6	7, 4	13	80	572				
1 7	7, 3	16	70	501				
1 8	7, 4	14	74	529	16,51	15,75	22	
1 9	7, 7	10	112	801	13,91			4944
2 0	7, 1	20	90	644				
2 4	7, 4	25	120	858				

3.7.2008, 9:00 – 2,4 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Parameter	pH	m-alkalinita [mmol/L]	Skupna trdota [°n]	Raztopljen kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistencija [g/L]	Retencija [%]	Odvodnjavanje [s]	KPK [mg/L O ₂]
1	7,3	23	78	558				
2	7,2	17	100	715				
3	7	17	98	701				
4	7,2	17	100	715				
6	7,1		100	715				
7	7,1 5	16	98	701				
8	7,2	14	96	686				
10	7,2	12	88	629				
11	7,1	14	100	715				
12	7,2	15	96	686				
13	7,2	16	98	701				
14	7,2	15	98	701				
15	7,2	17	98	701				

16	7,2	17	108	772				
17	7,1	19	102	729				
18	7,6	16	106	758	13,68	22,37	19	4844
19	7,7	10	94	672	10,57			5376
20	7,1	21	96	686				
24	7,2	25	144	1030				

4.7.2008, 9:00 – 1,8 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Parameter	pH	m-alkalitet [mmol/L]	Skupna trdota [°n]	Raztopljen kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistenca [g/L]	Retencija [%]	Odvodnjavanje [s]
1	7,7	15	80	572			
2	7,3	16	80	572			
3				0			
4	7,5	16	80	572			
6	7,4			0			
7	7,6	15	70	501			
8	7,8	15	70	501			
9				0			
10	7,9	17	80	572			
11	7,8	16	80	572			
12	7,7	17	78	558			
13	7,5	15	80	572			
14	7,6	15	78	558			
15	7,4	16	80	572			
16	7,3	18	98	701			
17	7,5	19	102	729			
18	8	15	92	658	21,05	36,62	17
19	7,8	20	112	801	13,34		
20	7,3	22	100	715			
24	7,9 5	18	120	858			

23.7.2008, 9:00, 1,7 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Parameter	pH	m-alkalitet [mmol/L]	Skupna trdota [°n]	Raztopljen kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistenca [g/L]	Retencija [%]	Odvodnjavanje [s]
1	7,5	18	84	601			
2	7,2	24	92	658			
3	7,4	23	106	758			
4	7,2	28	104	744			

6	7, 2		100	715			
7	7, 1	18	104	744			
8	7, 6	16	84	601			
9				0			
10	7, 5	16	94	672			
11	7, 3	23	108	772			
12	7, 6	14	96	686			
13	7, 7	15	80	572			
14	7, 4	16	100	715			
15	7, 4	20	112	801			
16	7, 5	17	106	758			
17	7, 1	16	116	829			
18	7, 4	24	108	772	20,39	23,59	35
19	7, 7	18	76	543	15,58		
20	7, 3	19	110	787			
24	7, 5	25	116	829			

23.7.2008, 12:00, 1,7 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Parameter	pH	Konsistenca [g/L]	Retencija [%]	Odvodnjavanje [s]
18	7,5	21,16	32,84	24
19	7,5	14,21		

20.8., 9:00, 2,0 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Parameter	pH	m-alkalitet [mmol/L]	Skupna trdota [°n]	Raztopljen kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistenca [g/L]	Retencija [%]	Odvodnjavanje [s]
1	7,3	23	36	257			
2	7,2	17	38	272			
3	7,1	19	42	300			
4	7,1 5	18	38	272			
6	7,4		27	193			

7	7,1	17	31	222			
8	7,4	13	32	229			
10	7,4	13	30	215			
11	7,1	24,5	48	343			
12	8,3	14	37	265			
13	7,1	20	43	307			
14	7,4	26	44	315			
15	7,1	25	28	200			
16	7,4	13	37	265			
17	7,1	17	28	200			
18	7,2	18	43	307	22,48	21,97	16
19	7,1	26,5	47	336	14,36		
20	7,1	25,5	44	315			
24	7,2	24	58	415			

27.8.2008, 9:00, 2,0 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Parameter	pH	m-alkalitet [mmol/L]	Skupna trdota [°n]	Raztopljen kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistencija [g/L]	Retencija [%]	Odvodnjavanje [s]
1	7,1	25	64	458			
2	7,1	25	66	472			
3	7,1	23	60	429			
4	7,1	20		72			
5							
6	7,1		60	429			
7	7,1	27	60	429			
8	7,2	20	52	372			
9							
10	7,2	16	30	215			
11	7,2	25	32	229			
12	7,4	20	66	472			
13	7,4	17	48	343			
14	7,1	18	58	415			
15	7,1	16	48	343			

16	7, 2	20	52	372			
17	7, 1	26	48	343			
18	7, 2	19	86	615	23,44	30,25	18
19	7, 7	13	32	229	16,35		
20	7, 1	19	56	400			
24	7, 4	27	68	486			

10.9.2008, 9:00 – 2,1 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Paramet er	pH	m- alkalitet a [mmol/ L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplje n kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsisten ca [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavan je [s]
1	7,3	28	62	443			
2	7,3	24	62	443			
3	7,2	18	64	458			
4	7,1	20	72	515			
6	7,1		48	343			
7	7,1	27	58	415			
8	7,3 5	18	50	358			
10	7,6	15	48	343			
11	7,1	26	50	358			
12	7,6	15	49	350			
13	7,1	26	44	315			
14	7,4	17	58	415			
15	7,1	27	62	443			
16	7,3	20	56	400			
17	7,1 5	27	59	422			
18	7,3 5	19	54	386	21,53	30,7	41
19	7,2	27	58	415	14,92		
20	7,1 5	28	40	286			
24	7,5	26	68	486			

10.9.2008, 12:00 – 2,1 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Param eter	p H	m- alkalitet a [mmol/ L]	Skupn a trdota [°n]	Raztopl jen kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsisten ca [g/L]	Retenci ja [%]	Odvodnjava nje [s]	KPK [mg/ L O ₂]
----------------------	--------	--------------------------------------	------------------------------	---	-----------------------	-------------------	-----------------------	--------------------------------------

		L]						
18	7, 4	28	46	329	22,65	28,61	26	
19	7, 3	29	48	343	16,17			

17.9.2008, 9:00, 2,3 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Paramet er	pH	m- alkalitet a [mmol/ L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplje n kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsisten ca [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavan je [s]
1	7,7	17,5	40	286			
2	7,2	21,25	36	257			
3	7,2	20,25	38	272			
4	7,1	26,25	34	243			
6	7,5		16	114			
7	7,5	17,5	22	157			
8	8,4	13,75	38	272			
10	7,5	13,5	30	215			
11	7,2	25,5	28	200			
12	7,5	9,75	26	186			
13	7,2	24,25	20	143			
14	7,4 5	13,5	34	243			
15	7,2	24	32	229			
16	7,5	13	28	200			
17	7,1 5	26,25	26	186			
18	7,2	25,75	44	315	17,99	34,8	26
19	7,2	35	42	300	11,73		
20	7,2	13	28	200			
24	7,2 5	27,5	42	300			

17.9.2008, 12:00, 2,3 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Paramet er	p H	m- alkalitet a [mmol/ L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplje n kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistenc a [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavan je [s]
18	7, 3	34,75	38	272	15,15	40	36
19	7, 2	43,5	38	272	9,09		

24.9.2008, 9:00, 1,9 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Paramet er	pH	m- alkalitet	Skupn a	Raztoplje n kalcij	Konsisten ca [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavan je [s]

		a [mmol/ L]	trdota [°n]	Ca ²⁺ [mg/L]			
2	6,9	35,5	34	243			
3	6,9	34,5	24	172			
4	7	34	28	200			
6	7,3		17	122			
7	6,9 5	37	27	193			
8	7,3	20	23	164			
10	7,3	20	21	150			
11	7,2	19,75	20	143			
12	7,2 5	19	22	157			
13	6,9 5	34,25	25	179			
14	7	28,75	27	193			
15	6,9	34,5	35	250			
16	7,3	19,75	25	179			
17	6,8	34,25	34	243			
18	7	36,25	28	200	18,08	33,3	36
19	7	37,5	28	200	12,06		
20	6,9	37,5	24	172			
24	7,1 5	36,25	27	193			

24.9.2008, 12:00, 1,9 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Paramet er	p H	m- alkalitet a [mmol/L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplje n kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistenc a [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavan je [s]
18	7	37	20	143	18,12	31,24	39
19	7	45,5	20	143	12,46		

14.10.2008, 9:00, 2,4 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Paramet er	pH	m- alkalitet a [mmol/ L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplje n kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsisten ca [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavan je [s]
1	7,3	28	80	572			
2	7,3	28	108	772			
3	7	34,5	94	672			
4	7,1	29	96	686			
5	6,9	29	114	815			
6	7,0 5	29	96	686			
7	6,9	29	100	715			

8	7,2 5	18	80	572	17,28	33,39	
9	6,9	27	104	744	11,51		
10	7	27	90	644			
11	6,9 5	28	104	744			
12	7,2	25	82	586			
13	6,9	29	86	615			
14	7,2	19	78	558	17,06	27,02	
15	7	27	118	844	12,45		
16	7,1 5	25	92	658			
17	6,9 5	28	100	715			
18	7,1 5	29	96	686	18,52	32,51	27
19	7	38	108	772	12,5		
20	6,9	23	98	701			
24	7,4	38	106	758			

14.10.2008, 12:00 – 2,4 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Paramet er	pH	m- alkalitet a [mmol/ L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplje n kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsisten ca [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavan je [s]
8	7,2	19	76	543	13,53	35,7	
9	7,2 5	24,5	78	558	8,7		
14	7,3	22,5	80	572	13,48	27	
15	6,9	25	88	629	9,84		
18	7,1	34	94	672	19,88	38,83	23
19	7,1	37	110	787	12,16		

21.10.2008, 9:00, 0,0 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Paramet er	pH	m- alkalitet a [mmol/ L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplje n kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsisten ca [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavan je [s]
1	7,5	24,5	60	429			
2	7,3 5	20	60	429			
3	7,2 5	23,5	50	358			
4	7,3	22	50	358			
5	7,4	17	48	343			
6	7,3	17	46	329			
7	7,3	17	42	300			

8	7,3	14,5	42	300	14,29	68,93	
9	7,2				4,44		
	5	16	44	315			
10	7,2	15	48	343			
11	7,2						
	5	18	48	343			
12	7,3	15,5	44	315			
13	7,2	17	48	343			
14	7,3	15	44	315	12,25	59,1	
15	7,3	16,5	48	343	5,01		
16	7,5	14,5	48	343			
17	7,5	14	40	286			
18	7,5	27,5	60	429	10,29	34,01	139
19	7,5	34	66	472	6,79		
20	7,2	24,5	58	415			
24	7,4						
	5	35	62	443			

21.10.2008, 12:00, 3,7 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Parameter	pH	m-alkalitet [mmol/L]	Skupna trdota [°n]	Raztopljen kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistencija [g/L]	Retencija [%]	Odvodnjavanje [s]
8	7,3	12	40	286	10,44	66,48	
9	7,4	14,5	46	329	3,5		
14	7,4	13	48	343	10,66	65,48	
15	7,4	15	44	315	3,68		
18	7,5	33	80	572	11,51	40,75	60
19	7,6	37	80	572	6,82		

12.11.2008, 9:00, 2,6 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Parameter	pH	m-alkalitet [mmol/L]	Skupna trdota [°n]	Raztopljen kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistencija [g/L]	Retencija [%]	Odvodnjavanje [s]	KPK [mg/L O ₂]
1	7,2	24,5	72	515				
2	7,2	18	62	443				
3	7	24,5	66	472				
4	7,2	24	70	501				
5	7,1	26	68	486				
6	7,1	26	66	472				

7	7,3	17,5	54	386				
8	7,2	15	56	400	12,22	49,43		
9	7,3	13	58	415	6,18			
10	7,1	23	64	458				
11	7,3	20	72	515				
12	7,2	19	64	458				
13	7,1	25	56	400				
14	7,2	16	56	400	13,48	45,92		
15	7,0				7,29			
	5	24,5	58	415				
16	7,4							
	5	20	40	286				
17	7,3	25	48	343				
18	7,2	44	102	729	16,62	31,35	49	5087
19	7,2	46	102	729	11,42			
20	7,1	25	76	543				
24	7,3	37	104	744				

12.11.2008, 12:00, 2,6 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Parameter	pH	m-alkalinita [mmol/L]	Skupna trdota [°n]	Raztopljen kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistencija [g/L]	Retencija [%]	Odvodnjavanje [s]	KPK [mg/L O ₂]
8	7,2	18	62	443	12,54	55,66		
9	7,1	26	60	429	5,56			
14	7,2	19	68	486	13,4	49,1		
15	7,1	24,5	76	543	6,82			
18	7,4	35	84	601	19,35	47,03	12	5064
19	7,3				10,25			
	3	52	104	744				5286

19.11.2008, 9:00, 2,1 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Parameter	pH	m-alkalinita [mmol/L]	Skupna trdota [°n]	Raztopljen kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsistencija [g/L]	Retencija [%]	Odvodnjavanje [s]	KPK [mg/L O ₂]
1	7,5	19	66	472				
2	7,3	17,5	64	458				
3	7,1	22,5	62	443				
4	7,1	23	62	443				
5	7,1	24,5	60	429				
6	7,3	24,5	52	372				
7	7,2	18	60	429				
8	7,3	15	54	386	15,1	38,74		
9	7,1	19	66	472	9,25			
10	7,3	15	48	343				
11	7,2	20	56	400				

12	7,3	15	48	343				
13	7,1	23	48	343				
14	7,3	15	48	343	15,99	41,15		
15	7,1	19	48	343	9,41			
16	7,3	15	52	372				
17	7,1	18	68	486				
18	7,3	32,5	62	443	19,64	39,87	17	5353
19	7,3	38	58	415	11,81			5452
20	7,2	21	48	343				
24	7,6							
	5	24	62	443				

19.11.2008, 12:00, 2,1 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Paramet er	pH	m- alkalitet a [mmol/ L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplje n kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsisten ca [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavan je [s]
8	7,3	15,5	44	315	13,78	27,07	
9	7,4	14	50	358	10,05		
14	7,3	14,5	48	343	15,17	48,06	
15	7,2				7,88		
	5	18,5	62	443			
18	7,4	24,5	60	429	19,28	32,99	19
19	7,3	45	66	472	12,92		

10.12.2008, 9:00, 1,9 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Paramet er	pH	m- alkalitet a [mmol/ L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplje n kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsisten ca [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavan je [s]
1	7,1	20	62	443			
2	6,9						
	5	19	76	543			
3	6,8	25,5	80	572			
4	6,8	25	64	458			
5	6,9	19,5	68	486			
6	7,1	19,5	64	458			
7	6,9	23	66	472			
8	7	16,5	62	443	17,41	29,01	
9	6,8	18	60	429	12,36		
10	6,9	17,5	58	415			
11	6,8						
	5	26	66	472			
12	7	18	64	458			
13	6,8	25,5	64	458			
14	7	18	66	472	17,61	30,55	
15	6,9	27	66	472	12,23		

16	6,9	18	66	472			
17	6,9	19	58	415			
18	7,1	14	62	443	15,36	37,3	87
19	7,2	18	60	429	9,36		
20	6,9	25	62	443			
24	7,4	25	72	515			

10.12.2008, 12:00, 2,6 kg CO₂/t pulpe:

Vzorec/Paramet er	pH	m- alkalitet a [mmol/ L]	Skupn a trdota [°n]	Raztoplje n kalcij Ca ²⁺ [mg/L]	Konsisten ca [g/L]	Retencij a [%]	Odvodnjavan je [s]
8	7,1	17,5	60	429	15,96	36,53	
9	7	19	58	415	10,13		
14	7	16	62	443	17,94	41,81	
15	7,2	17,5	56	400	10,44		
18	7,3	16	56	400	15,53	41,85	30
19	7,2 5	19	62	443	9,03		