

Inovativní řešení pro udržitelnou energetiku, Národní centrum pro energetiku II (TN02000025)

PB1.07 Výzkum aplikace principů Green Deal pro nerecyklovatelné odpady na bázi biomasy v podmínkách ČR

MOŽNOSTI VYUŽITÍ CELULÓZY VYSEPAROVANÉ U ODPADNÍHO PAPÍRU



prof. Ing. Helena RAČLAVSKÁ, CSc.

OSTRAVA 19.11.2024

CÍL TECHNOLOGIE

Využití odpadního papíru a z něj vyseparované celulózy pro jiné účely, než je výroba nového papíru, která je omezena mechanickým poškozením a zkrácením celulóзовých vláken při používání papíru.

Výzkum byl zaměřen na přípravu paliva pro energetické využití v souladu s platnou legislativou a jiné možnosti využití nebo výroba nanocelulózy.

ODPADNÍ PAPÍR

Odpadní papír je významná surovina, která může být v souladu s pravidly cirkulární ekonomiky **efektivně zhodnocena**.

Po skončení životnosti papíru existují dvě hlavní cesty pro nakládání s odpadním papírem: **skládkování × recyklace**.

Kromě standardní recyklace odpadního papíru je předmětem zájmu jeho vyšší zhodnocení do **nových výrobků**.

POUŽITÉ VZORKY

Vytříděné vzorky odpadního papíru (kancelářský papír, časopisy, kartony) byly získány od SMOLO a.s.

	Skartace KP	Časopis	Karton	Směsný papír	Leták	KP 80g originál bez potisku	KP 100g originál bez potisku
2023	✓	✓	✓	✓			
03/2024	✓	✓	✓		✓	✓	✓
08/2024	✓	Celkem 9					

Vysvětlivky: KP – kancelářský papír



POSTUP PRACÍ

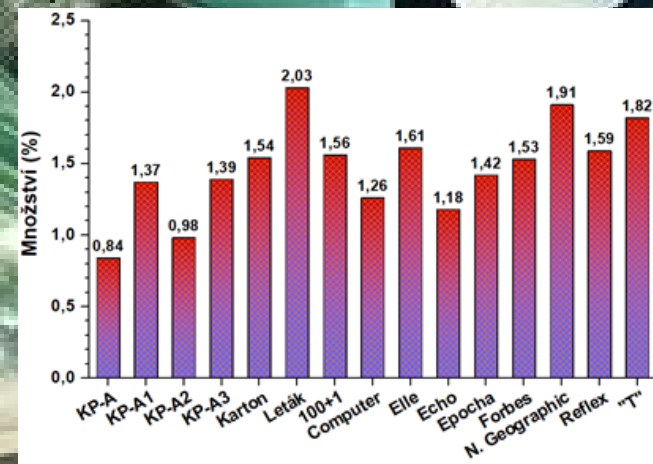
- **Určení podílu vláken a plniv pro jednotlivé druhy papíru** (ze stanovení popela spálením při teplotě 815 °C a 550 °C v návaznosti na ISO 17225-2).
- **Identifikace plniv** metodou RTG-difrakce.
- **Verifikace technologických možností odstranění plniva** (s využitím výsledků z TN02000025/001-V41) pro další druhy papíru (karton, leták, časopisy).
- **Posouzení kvality vyseparované celulózy** stanovením obsahu **organických sloučenin** přírodního charakteru a přidávaných aditiv pro zlepšení vlastností papíru, tiskařských barev a inkoustů.
- **Stanovení obsahu rizikových prvků a energetických parametrů** vyseparované celulózy v návaznosti na ISO 17225-2.
- **Identifikace původu sloučenin a jejich vlastností ve vztahu ke kritériím GHS** (Globálně harmonizovaný systém klasifikace a označování chemikálií).
- **Příprava „ekopelet“** s využitím pojiva na bázi bioplastů kyseliny poly-mléčné (PLA).
- Zavedení metody pro **stanovení „stickies“ a určení chemického složení „stickies“** pro jednotlivé druhy papíru a míry jejich variability.
- **Optimalizace dávky PLA** s ohledem na množství „stickies“ přítomných v papíru.
- **Provedení spalovací zkoušky** a stanovení složení plyných emisí pro původní papír a pro papír po extrakci s kyselinou octovou.
- **Vyhodnocení spalovacích zkoušek.**
- **Doporučení.**

ZÁKLADNÍ INFORMACE O SLOŽENÍ PAPÍRU A INKOUSTECH, BARVIVECH

Při výrobě papíru se používá celá řada chemikálií:

Procesy výroby papíru	Chemické sloučeniny
<i>Příprava suspenze (pulp)</i>	NaOH a $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$: pro proces rozvlákňování za účelem rozkladu ligninu a separace vláken z dřevní štěpky H_2SO_4 pro proces rozvlákňování s rozpuštěním ligninu a uvolnění vláken + $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2 + \text{NaHSO}_3$
<i>Bělení</i>	Cl_2 , ClO_2 , HClO , NaOCl , H_2O_2 , Na_2O_2 , O_3 , O_2 , ZnS_2O_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
<i>Plnivo</i>	Kalcit, kaolinit, dolomit, sádrovec, baryt a anatas (TiO_2)
<i>Odvodňování</i>	Kationické a anionické polymery
<i>Chemikálie k úpravě pH</i>	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ a alum ($\text{XAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$)
<i>Deinking</i>	Mýdlo/masťná kyselina, sodné silikáty, enzymy
<i>Odpěňování</i>	bělení po deinkingu: kyselina sírová nebo dioxid thiomocoviny, povrchově aktivní látky
<i>Chelatace, odstraňování kovů z buničiny</i>	Odpěňování s využitím silikonu
<i>Přísady do vaření</i>	Diethylenetriamin penta acetát (DTPA), kyselina ethyldiamintetraoctová (EDTA)
<i>Zamezení vzniku úsad</i>	Anthraquinon Fosfonáty a polyfosfáty (tripolyfosfát sodný $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)
Ovlivnění vlastností papíru	
<i>Pigmenty</i>	ZnO, ZnS, TiO_2 , BaCO_3 , BaSO_4 , CaCO_3
<i>Pigmentové povlakové pojivo</i>	Kasein (amfoterický fosfoprotein), polyvinylalkohol, PVA [$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_n$], škrob, kyselina řasová nebo Alginát $\text{Na}-(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_n$, pojivo latexu
<i>Sizing (zlepšení absorpčních schopností a snížení opotřebení papíru)</i>	Rosin (kyselina abietová), abietát sodný ($\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COONa}$), síran hlinitý $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ a alkylketendimery (AKD), škrob
<i>Zlepšení povrchových vlastností</i>	Pryskyřice zlepšující pevnost za mokra: polyamideamin epichlorohydrin (PAE)
<i>Potisk</i>	Přísady na suchou pevnost: polyakrylamid a polyvinylamin, guarová guma Alkyl-ketenové dimery (AKD), guarová guma

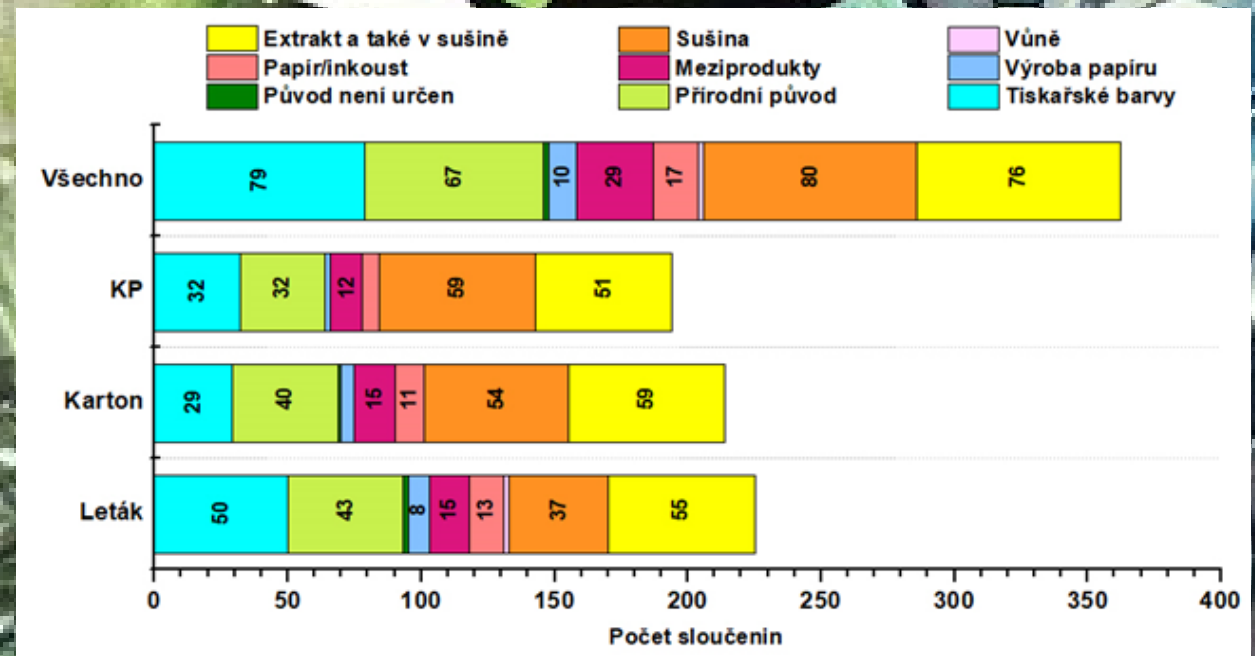
Vlastnosti papíru jsou ovlivňovány přítomností „zbytkových extractives“ a lepivých činidel „stickies“.



Množství „stickies“ získané ze vzorku kancelářského papíru, kartonu, letáků a 9 „nových“ časopisů

„STICKIES“

- Lepivé složky, známé jako „stickies“, jsou nežádoucí látky, které se mohou objevit při výrobě papíru.
- Tyto složky pocházejí z různých zdrojů, jako jsou lepidla, pryskyřice, vosky a další chemikálie používané v papírenském procesu.
- Lepivé složky přítomné v odpadním papíru snižují potřebu přídavku pojiva při výrobě pelet pro energetické nebo jiné účely.
- Odpadním papírem z kanceláří se může vyskytovat 3-5 % „stickies“, zatímco v papíru separovaném z kontejnerů je to až 15 %.



Počet sloučenin identifikovaných ve „stickies“ a identifikovaných pouze v sušině a nikoliv ve „stickies“.

ORGANICKÉ SLOUČENINY V ODPADNÍM PAPÍRU

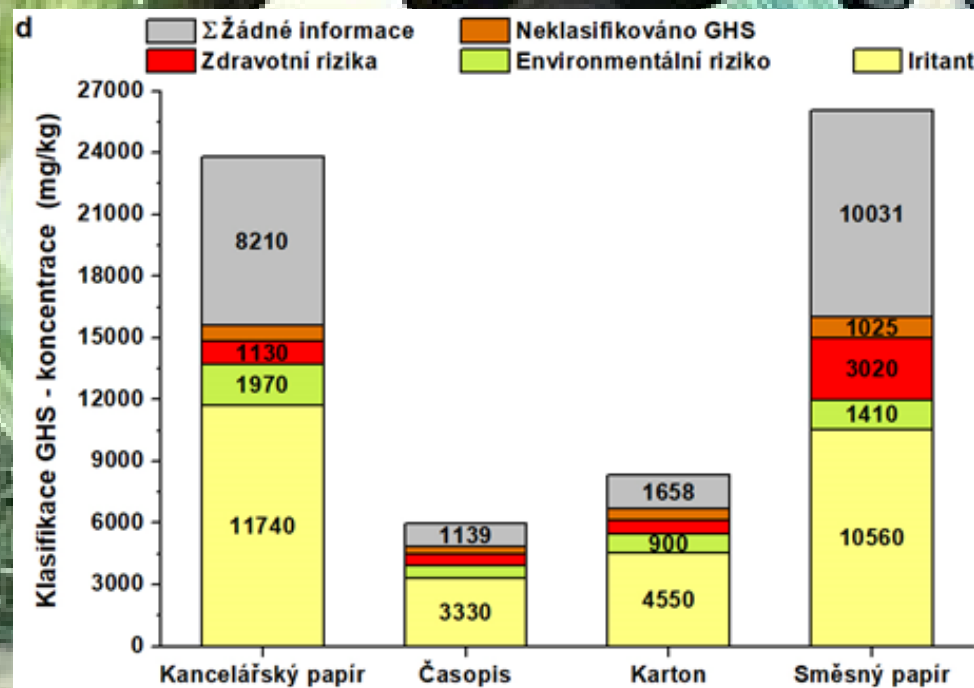
V odpadním papíru (kancelářský papír, karton, časopis a směsný papír z modré popelnice) bylo metodou TG-GC/MS identifikováno **141 sloučenin**.

Sloučeniny byly podle původu rozděleny do 4 skupin: pocházející z odpadního papíru, inkousty/barviva, sloučeniny jejichž původ nelze odlišit (papír/inkousty) a sloučeniny neznámého původu.

Z hlediska počtu sloučenin převažují sloučeniny pocházející z papíru (**68**) nad sloučeninami obsaženými v inkoustech/barvách (**65**), **5** sloučenin se může vyskytovat v obou maticích a u **3** sloučenin nebyl identifikován původ.

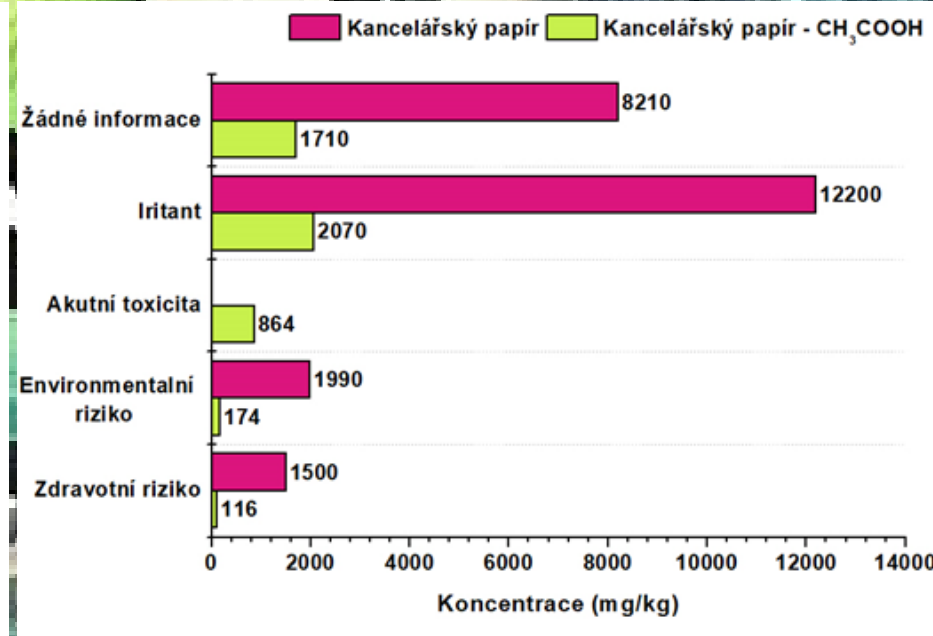
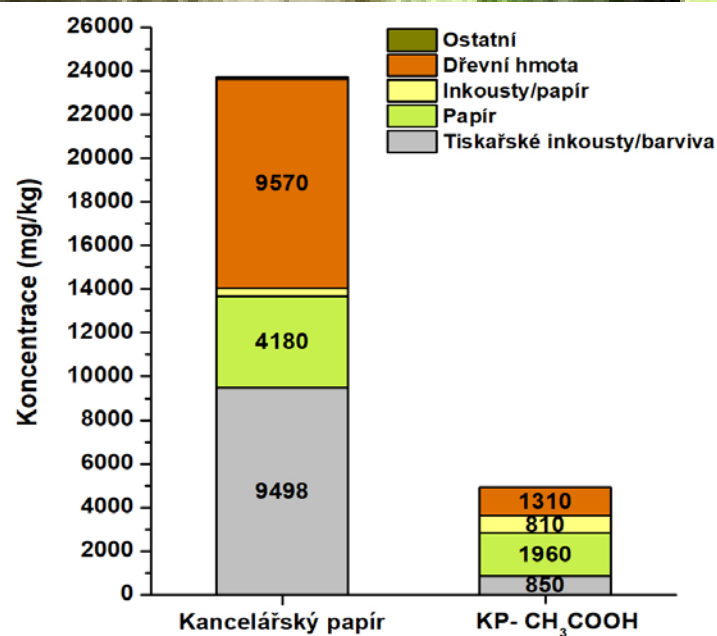
POSOUZENÍ ŠKODLIVOSTI IDENTIFIKOVANÝCH SLOUČENIN

- Nejvyšší množství sloučenin způsobujících zdravotní riziko (HH) se vyskytuje ve směsném papíru.
- Nejvíce HH sloučenin (12) pochází z inkoustů/barviv.
- Mezi HH sloučeninami se vyskytují i persistentní organické polutanty.
- Významný je podíl HH sloučenin pocházejících ze dřeva → **pesticidy.**



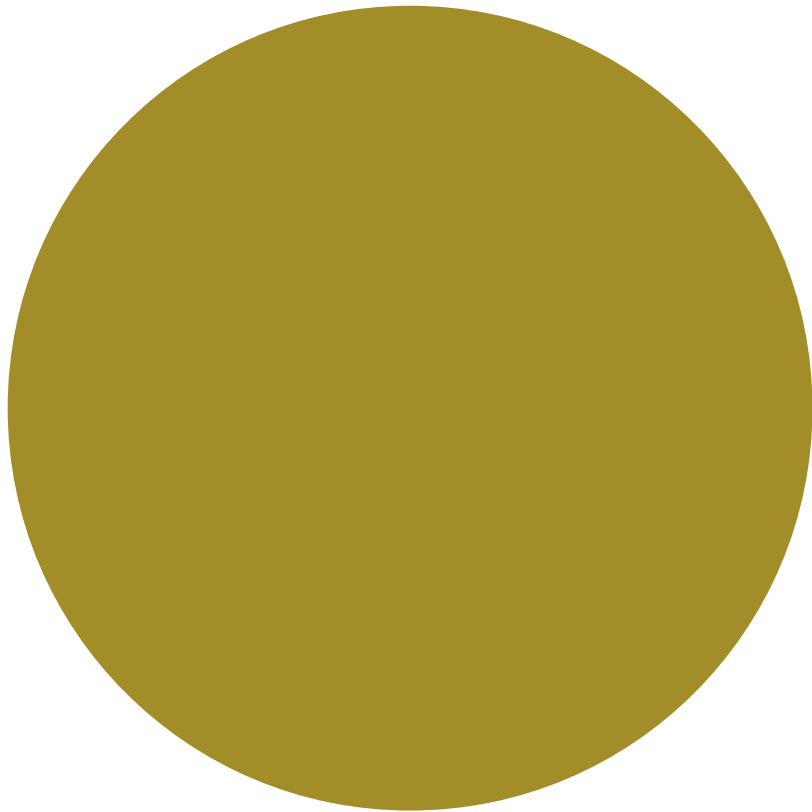
ORGANICKÉ SLOUČENINY V ODPADNÍM PAPÍRU

Srovnání koncentrace identifikovaných sloučenin v odpadním kancelářském papíru s celulózou po extrakci v CH_3COOH (vlevo), pokles koncentrace sloučenin podle kritérií GHS po extrakci s CH_3COOH (vpravo). KP- kancelářský papír.



Pokles koncentrace o cca 79 % ze všech identifikovaných sloučenin v celulóze extrahované s CH_3COOH

Pokles koncentrace sloučenin podle kritérií GHS po extrakci s CH_3COOH



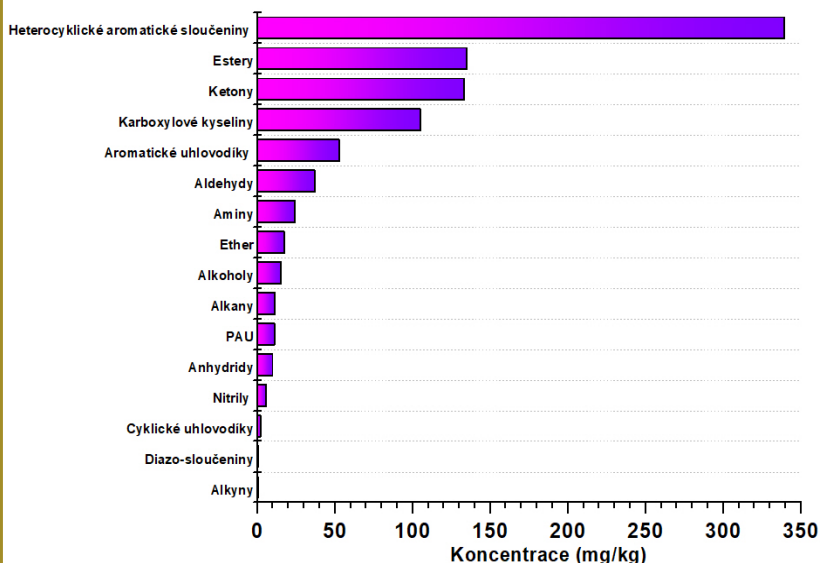
SPALOVÁNÍ ODPADNÍHO PAPÍRU



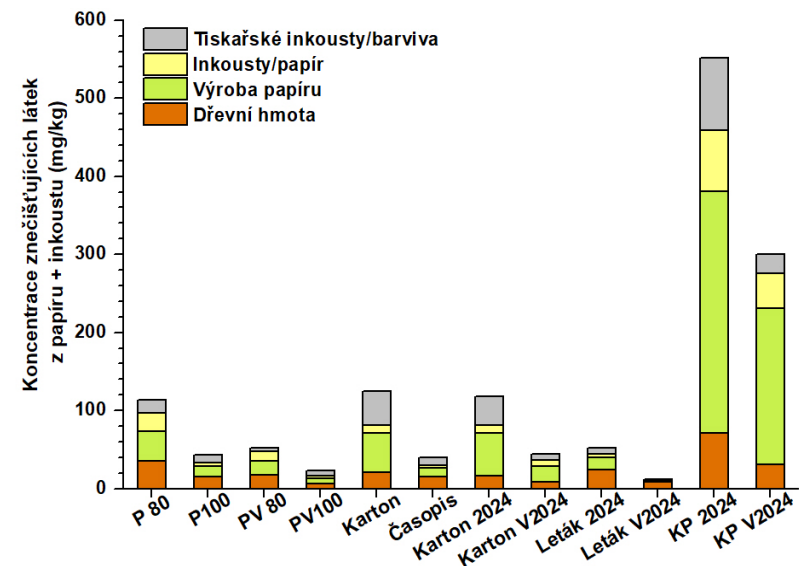
SPALOVÁNÍ ODPADNÍHO PAPÍRU A STANDARDU CELULÓZY

V emisích ze spalování **odpadního papíru** bylo identifikováno celkem **276** sloučenin, při spalování **standardu celulózy** bylo identifikováno **190** sloučenin.

Ve všech případech došlo po extrakci s **CH₃COOH** ke snížení emitovaných **VOC** → odstraněním karbonátů, které působí jako „pojivo“ mezi vlákny a omezují tak možnost prohoření.



Koncentrace skupin organických látek v emisích ze spalování standardu celulózy

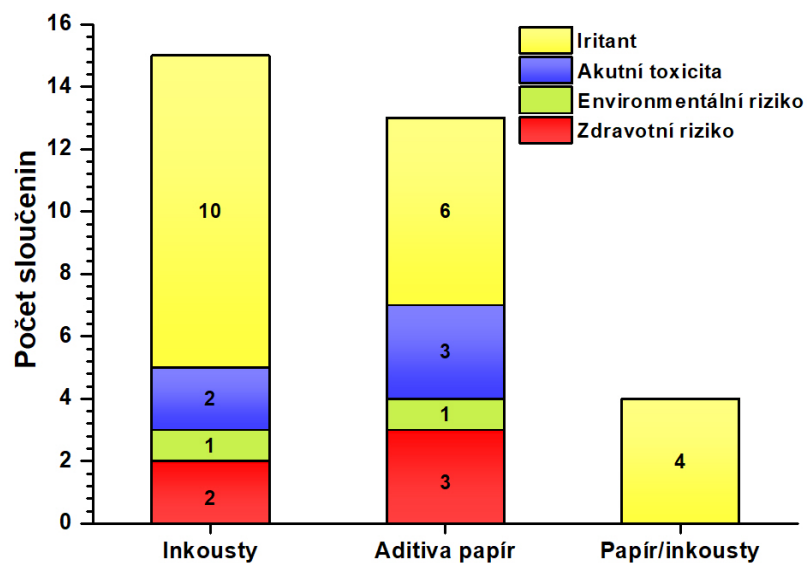


Sloučeniny – polutanty obsažené v sušině odpadního papíru a zároveň identifikované v emisích

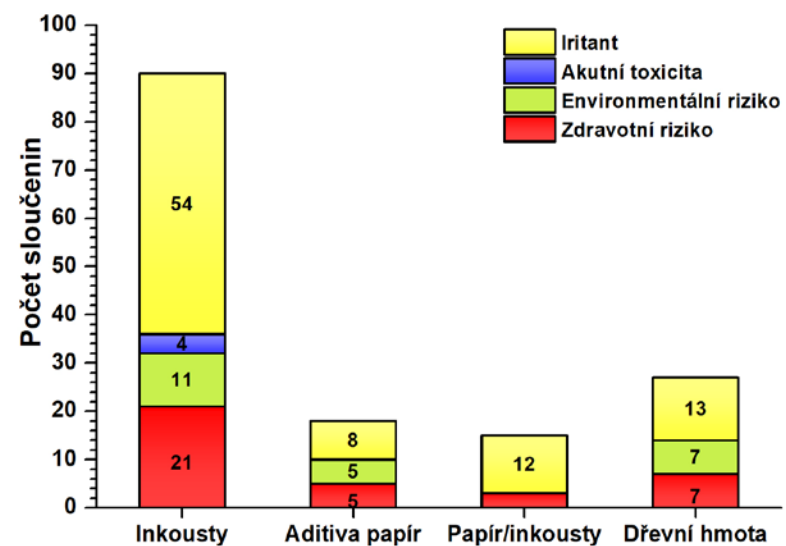
SLOUČENINY IDENTIFIKOVANÉ V EMISÍCH S VLASTNOSTÍ SLEDOVANOU PODLE GHS

- **5** sloučenin způsobujících zdravotní riziko (HH): *katechol, fenol, anhydrid kyseliny fталové, styren a toluen,*
- **2** sloučeniny způsobující environmentální riziko (EH): *p-terpenyl, 2-methoxy-1,4-Benzenediol,*
- **5** sloučenin způsobujících akutní toxicitu (AT): *3-methyl-3-Buten-2-one, katechol, fenol, anhydrid kyseliny fталové, propanoic acid, 2-methyl-, anhydride*
- **20** sloučenin, které jsou zařazeny mezi dráždivé látky (irritant -I).

Počet identifikovaných sloučenin s vlastností sledovanou podle GHS v emisích



Počet identifikovaných sloučenin s vlastností sledovanou podle GHS v sušině odpadního papíru



- Pozitivní výsledky z hlediska obsahu škodlivých látek v emisích → souvisí zřejmě s poměrně vysokou teplotou spalování 800 °C.
- Výsledky *Růžičková et al. (2021)* potvrzují významný záchyt organických sloučenin uvolňovaných spalováním odpadního papíru ve spalínové cestě (kotle emisní třídy 3).

SROVNÁNÍ S POŽADAVKY NA KVALITU PELET PODLE ISO 17225



Certificates



To download



Catalogue card

Ve všech vzorcích po extrakci se hodnota spalného tepla pohybovala v rozmezí 17-18 MJ/kg (běžně udávaná hodnota v literatuře 18,6 MJ/kg).
Po odstranění kalcitu se průměrně zvýšila o 2,5 MJ/kg.
Hodnota výhřevnosti při vlhkosti do 3 % je splněna pro všechny vzorky.

Z výsledků obsahu rizikových prvků ve vzorcích extrahovaných s CH_3COOH a následným dvojnásobným vymytím vyplývá
→ karton nesplňuje limitní hodnotu Cu a Cd
→ kancelářský papír pouze Cd.

Kritický parametr z pohledu ISO 17225-2 = **obsah popela**, který se pohybuje mezi 5-6 % u vyextrahovaného kancelářského papíru a kartonu. Letáky i po extrakci obsahují cca 15 % popelovin.

PŘÍPRAVA SMĚSNÝCH PELET DLE ISO 17225-6

POUŽITÝ MATERIÁL

- Kávová sedlina a piliny, které byly přidávány v množství 5, 10, 20 a 50%.
- Propojení obou „cizorodých matric“ pomocí přídatku 1 % **polymléčné kyseliny** (PLA - polylactic acids).
- Všechny sledované druhy papíru po extrakci s CH_3COOH jsou dostatečně lepivé → není nutný přídatok PLA.
- Potřeba splnit požadavek podle ISO 17225-6 (směs) → doporučení přídatku **pilin do 5% + 1% PLA**.
- Výsledky **NUTNO** potvrdit podle ISO 17831-1.

FOTODOKUMENTACE VÝROBKŮ (PELET A KULIČEK) Z VYEXTRAHOVANÝCH CELULOZOVÝCH VLÁKEN S PŘÍDAVKEM DALŠÍCH SUROVIN (KÁVOVÁ SEDLINA, PILINY) A S PŘÍDAVKEM PLA

Pelety - vymytý karton



Vymytý karton pelety



Vymytý karton kulička + 1 % PLA



Suchý vymytý karton pelety + 1 % PLA



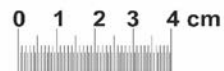
Mokrý vymytý karton + 1 % PLA



Suchý vymytý karton pelety + 10 % PLA



Mokrý vymytý karton + 10 % PLA



Pelety - vymytý karton + kávová sedlina



Karton + 5 % kávové sedliny + 1 % PLA



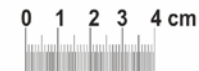
Karton + 20 % kávové sedliny + 1 % PLA



Karton + 10 % kávové sedliny + 1 % PLA



Karton + 50 % kávové sedliny + 1 % PLA



Pelety - vymytý karton + piliny



Karton + 5 % pilin + 1 % PLA



Karton + 20 % pilin + 1 % PLA



Karton + 10 % pilin + 1 % PLA



Karton + 50 % pilin + 1 % PLA



FOTODOKUMENTACE VÝROBKŮ (PELET A KULIČEK) Z VYEXTRAHOVANÝCH CELULOZOVÝCH VLÁKEN S PŘÍDAVKEM DALŠÍCH SUROVIN (KÁVOVÁ SEDLIN, PILINY) A S PŘÍDAVKEM PLA

Pelety - bez přídavku PLA a s přídavkem PLA



Vymytý kancelářský papír



Vymytý kancelářský papír + 1 % PLA



Vymytý leták



Vymytý leták + 1 % PLA



Vymytý časopis



Vymytý časopis + 1 % PLA



JINÉ MOŽNOSTI POUŽITÍ CELULÓZOVÝCH VLÁKEN

Nanocelulóza

- *Jedinečné vlastnosti* → vysoká mechanická pevnost, tepelná stabilita, velká měrná plocha (250 m²/g), optické a reologické vlastnosti a snadná úprava povrchu.
- Využití v potravinářství, kosmetice, farmacii a výrobě kompozitních materiálů.

Celulóza pro zemědělství

- Sledována fytoxicita na řeřiše seté (*Lepidium sativum*) podle ČSN EN 16086-2 a u hořčici bílé (*Sinapis alba*).
 - *řeřicha setá* splňovala podmínku hodnoty germinačního indexu (GI > 80%), *hořčice bílá* měla hodnoty GI nízké.
 - U kancelářského papíru se po extrakci s CH₃COOH hodnota GI zvýšila, zatímco u kartonu poklesla o cca 1/3.

DOPORUČENÍ

Odstranění plniva umožňuje získání suroviny, která svými energetickými parametry vyhovují normě ISO 17225-6.

Doplnění analýzy obsahu rizikových prvků v sušině podle standardizované metodiky. V případě nesplnění limitu pro Cu, případně pro Cd navrhnout doplnění vhodného extrakčního činidla bez škodlivých účinků (chelaton) případně vymývání za použití aktivního uhlí nebo jiného vhodného materiálu.

Vzhledem k tomu, že ISO 17225-6 využívá směsi, lze předpokládat, že po 5 % přídavku pilin a 1 % přídavku PLA dojde k mírnému snížení koncentrace u Cu v kartonu a Cd v kartonu i kancelářském papíru.

ZÁVĚR

Cesta výroby paliva navrženou technologií je **možná**.

→ Odstranění plniva z papíru je jedinou technologií, jak splnit přísný požadavek na nízký obsah popela v palivu

→ podle ISO 17225-6 → **splnitelný**

→ podle ISO 17225-2 → **nesplnitelný**

??? Nevyřešená otázka ???

Nepoužít raději nově získanou surovinu pro jiný technologický proces?

→ výroba nanocelulózy nebo hydrogelu,

→ přímé použití v zemědělství (zvyšování koncentrace půdního uhlíku a hydrofilních vlastností půdy).



Děkuji za pozornost