



**Centrum pre rozvoj
drevárskeho,
nábytkárskeho a celulózo-
papierenského priemyslu**

Zborník výskumných prác

Január 2020



Centrum pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo- papierenského priemyslu

- ➔ Centrum je neziskové, voľné, záujmové, dobrovoľné a nepolitické združenie. Členmi sú pracoviská výskumu a vývoja, podnikateľské a nepodnikateľské subjekty.
- ➔ Centrum bolo zapísané dňa 16.08.1998 na Krajskom úrade v Bratislave, odbore všeobecnej správy, podľa ustanovenia § 20i ods. 2 Občianskeho zákonníka do registra záujmových združení právnických osôb, vedeného na krajskom úrade.
- ➔ Centrum má svoje orgány: Rada riaditeľov, predseda Rady riaditeľov, podpredseda Rady riaditeľov, výkonný riaditeľ, revízori účtov.
- ➔ Centrum pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu spolupracuje s ostatnými Centrami založenými Ministerstvom hospodárstva SR.
- ➔ Centrum je rámcovo usmerňované Stanovami združenia.
- ➔ Cieľom je príprava strategických, koncepcných a rozvojových zámerov výskumu a vývoja, koordinácia spolupráce pri príprave, riešení a realizácii rozhodujúcich a integrovaných projektov vedy a techniky, súčinnosť pri rozvoji normalizácie a jej harmonizácii s EÚ, koordinovaný rozvoj skúšobníctva, podpora presadzovania systémov kvality, koncepcná a rozborová činnosť v odvetviach drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu.



**MINISTERSTVO
HOSPODÁRSTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY**



Predslov

Vážené dámy, vážení páni.

Prezidentka Európskej Komisie Ursula von der Leyen predstavila Európsky ekologický dohovor (The European Green Deal) ako jeden zo šiestich bodov politického smerovania v Európe na nasledujúce roky. Súčasná meta Parížskeho dohovoru redukovať 40% emisií do roku 2030 sa posúva na najväčšiu výzvu s ambíciou stať sa klimaticky neutrálnym kontinentom do roku 2050.

Súčasťou novej politiky bude nová legislatíva zameraná na cieľ – dosiahnuť uhlíkovo neutrálnu Európu už v roku 2050. Jej dosiahnutie logicky marginalizuje a vytesňuje používanie fosílnych surovín, hlavne uvoľňovanie uhlíka z fosílnych zdrojov. Podporované budú uhlíkovo neutrálné technológie, technológie na biologickej báze a produkty, ktoré v sebe dlhodobo konzervujú uhlík zo surovín na biologickej báze – teda uhlík pôvodom z CO₂ z atmosféry premenený fotosyntézou na organické látky a konzervované v ľahko recyklovateľných, viackrát využiteľných, biologicky degradovateľných a kompostovateľných výrobkoch dlhšej životnosti.

V záujme dosiahnutia tejto méty Európska komisia predložila balík opatrení týkajúci znižovania emisií, zvýšenia investícií do výskumu a inovácií až po ochranu prírody a biodiverzity. Predpokladajú sa silné tlaky na vývoj nových industriálnych stratégií s cieľom byť lídrom v cirkulárnej ekonomike s využívaním čistých technológií. Kohézne fondy majú zohrať významnú úlohu pri podpore regiónov.

Na rozdiel od skeptikov, ktorí vidia v novej politike ohrozenie rastu priemyselnej výroby, Európska komisia vidí v novej politike potenciál pre nový rast hospodárstva Európskej únie. Vytvára potenciál na tvorbu perspektívnych pracovných príležitostí vo výskume a vývoji nových technológií, v novopostavených výrobných technológiách, vo výrobe strojov a zariadení potrebných pre tieto nové technológie a v exporte týchto technológií na ostatné kontinenty sveta.



Ing. Štefan Boháček, PhD.

Predseda Rady riaditeľov

*Centra pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho
a celulózo-papierenského priemyslu*

Hardcover ISBN 978-80-973573-0-6, e-ISBN 978-80-973573-1-3

ZBORNÍK VÝSKUMNÝCH PRÁC

JANUÁR 2020

OBSAH

1. Andrej Pažitný, Vladimír Ihnát, Albert Russ, Monika Stankovská: Bioetanol z dendromasy. Dostupné celulózové zdroje a ich spracovanie.....04
2. Štefan Boháček, Jozef Balberčák, Juraj Schwartz, Andrej Pažitný, Katarína Bombilajová: Predspracovanie biomasy kryolýzou.15
3. Vladimír Ihnát, Marián Slamka, Alois Vojta, Maroš Kováč: Efektívnejšie zhodnocovanie drevnej hmoty z výrezov menších priemerov.22
4. Kuňa Vladimír, Balberčák Jozef, Monika Stankovská, Andrej Pažitný, Albert Russ: Vplyv flotácie na obsah lepivých nečistôt v zberovom papieri.29
5. Vladimír Ihnát, Henrich Lubke, Jozef Balberčák, Juraj Schwartz, Maroš Kováč: Procesy mechanického rozvlákňovania drevnej hmoty pri recyklácii menej hodnotného dreveného materiálu.43
6. Slávka Tóthová, Marián Slamka: Vlastnosti palív a popolov v procese energetického využitia lesnej dendromasy.53
7. Alois Vojta, Milan Smolár, Vladimír Ihnát, Dávid Havlín, Radoslav Mikulášik, Balberčák Jozef, Kuňa Vladimír, Opálená Elena: Chemická záťaž v starých výrobkoch z dreva.....62
8. Juraj Gigac, Mária Fišerová, Maroš Kováč, Svetozár Hegyi: Termotransferová tlač hliníkových antén na papier pre pasívne UHF RFID tagy.....73

Bioetanol z dendromasy. Dostupné celulóзовé zdroje a ich spracovanie

*Andrej Pažitný, Albert Russ, Monika Stankovská
Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Bratislava
pazitny@vupc.sk

Vladimír Ihnát
Slovenský drevársky výskumný ústav, Bratislava

Abstrakt

Rýchlemu napredovaniu výroby bioetanolu dlhodobo bráni vysoká výrobná cena oproti výrobe syntetického etanolu. Vzhľadom na európsku environmentálnu politiku sú prídavky biopalív do pohonných hmôt už povinné, diskutovanou otázkou je skôr hmotnostná koncentrácia prídavku biopalív. Bioetanol prvej generácie z cukrových a škrobových surovinových zdrojov je neustále podrobovaný rozsiahlej diskusii o narúšaní rovnováhy potravinových zdrojov. Najrozšírenejším potenciálnym surovinovým zdrojom pre výrobu celulóзовého bioetanolu druhej generácie je dendromasa, ktorá má výhodnejší pomer volumínóznosti vzhľadom na výťažok čistého bioetanolu, a to v porovnaní s celulóзовými zvyškami z poľnohospodárskych plodín (pšenica, kukurica) alebo s inými významnými svetovými lignocelulóзовými prírodnými zdrojmi (napr. s bagasou). Článok poskytuje prvotný prehľad o disponibilných zdrojoch dendromasy v SR pre potenciálnu výrobu kvapalných biopalív II. generácie.

Kľúčové slová: Dendromasa, celulóзовý etanol, enzymatická hydrolýza, palivové drevo, energetické štiepky, rýchlorastúce dreviny.

1 Úvod

Bioetanol, čiže etanol vyrobený mikrobiálnou konverziou materiálov z biomasy prostredníctvom hydrolýzy a fermentácie, má parametre pre využitie pre konvenčné palivá podobne ako má benzín. Jeho vysoké oktánové číslo umožňuje vyššiu kompresiu, a tým dokonalejšie spaľovanie a napomáha znižovať emisné hodnoty v splodinách. Jeho nevýhody, napr. viazanie vody a jeho detergentné účinky (odstraňuje oleje) alebo jeho nízke cetánové číslo a nízka dolná výhrevnosť, je možné odstrániť použitím vhodných prísad, ako napr. solubilizérov, ETBE a pod. (Moravčík 2006).

V roku 1995 sa na svete fermentačným spôsobom vyrobilo asi 93% etanolu, zatiaľ čo syntetickým spôsobom asi 7% (Badge 2002). Fermentačná metóda sa zvyčajne používa v troch krokoch: (1) tvorba fermentovateľných cukrov, (2) fermentácia cukrov na etanol a (3) separácia a čistenie etanolu, zvyčajne destiláciou a dosušovaním na molekulových sitách.

Bioetanol v závislosti od spôsobu výroby a hlavne od surovinovej bázy, z ktorej je vyrobený, sa definuje ako biopalivo I., II. alebo III. generácie. Prvá generácia bioetanolu sa produkuje priamo z cukru alebo zo škrobu. Druhá generácia zahŕňa celulóзовé surovinové zdroje. Tretia generácia je založená na využívaní rias. Ako základná výhoda rias sa uvádza ich krátky produkčný cyklus jeden až desať dní (Dragone a kol. 2010), pričom je tiež známe, že riasy potrebujú na svoj rast iba slnečné svetlo, vodu a oxid uhličitý. Svoj objem biomasy dokážu

štvornásobne zvýšiť za jediný deň a samotné pestovanie morských rias navyše pomáha bojovať proti globálnemu otepľovaniu. Jedným z hlavných obmedzení ich využitia je prítomnosť alginátu, ktorý nemôže byť metabolizovaný mikroorganizmami; je možné to prekonať použitím metabolicky upravených mikroorganizmov, ktoré môžu využívať alginát. Rozsiahle pestovanie rias však môže vytvárať hustý povlak na hladine vôd a brániť kyslíku preniknúť do vody, čo má negatívne dôsledky pre vodné živočíchy.

Významným surovinovým zdrojom cukru na výrobu bioetanolu je cukrová trstina. Brazília dokonca vyvinula úspešný program na výrobu etanolu z cukrovej trstiny. Na kvasenie glukózy sa často používajú špecifické kvasinky (špeciálne kvasinkové kmene *Saccharomyces cerevisiae*, niektoré kmene sú tiež známe ako pekárske kvasnice). Teoreticky 100 g glukózy poskytne 51,4 g etanolu a 48,8 g oxidu uhličitého. Ak sa využívajú mikroorganizmy, ktoré používajú na svoj rast časť glukózy, skutočný výťažok je menší.

Ďalšou významnou surovinou na výrobu etanolu je škrob. Medzi príklady škrobových materiálov používaných po celom svete na výrobu etanolu patria obilné zrná, zemiaky, sladké zemiaky, ktoré sú známe tiež ako kasava, tapiok, prípadne yuca – podľa svetových pestovateľských lokalít. Obilné zrná bežne používané na výrobu etanolu v USA zahŕňajú kukuricu a pšenicu. Až 4% amerického kukuričného zrna prešlo do výroby etanolu v roku 1990. V závislosti na použitej technológii je výťažok z 25,3 kg suroviny pri 15% vlhkosti kukuričného zrna 9,4 až 10,9 litra čistého etanolu.

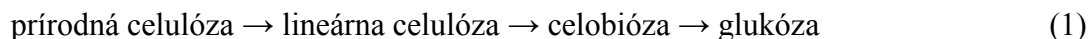
Celulóзовý etanol patrí do skupiny biopalív druhej generácie. Na rozdiel od cukrových a škrobových materiálov, celulóзовé zdroje majú nepotravinový charakter. Celulóзовé zdroje sú všeobecne veľmi rozšírené a bohaté. Vo všeobecnosti sa jedná o bylinné časti rastlín, drevo stromov, krov a pod. Zdroje dendromasy – lesy tvoria asi 80% svetovej biomasy. Vďaka hojnému zastúpeniu by celulóзовé materiály mohli patriť k relatívne lacným surovinám na výrobu etanolu, ich nevýhodou je však relatívne vysoká voluminóznosť vzhľadom na výťažok etanolu, avšak stále nižšia v porovnaní s poľnohospodárskymi zvyškami. Cena za dopravu preto predstavuje významnú položku na zaobstaranie vstupnej suroviny. Príkladmi druhotných celulóзовých zdrojov sú recyklované materiály ako napr. papier, lepenka, odpadové drevo a iný vláknitý rastlinný materiál. Fermentačný etanol z východiskových surovín sa z celulóзовej biomasy vyrába bežne kyslou alebo enzymatickou hydrolýzou. Najbežnejšou je kyslá hydrolýza a finančne najvýhodnejšie je použitie kyseliny sírovej vzhľadom na jej jednotkovú cenu. Čiastočnú kyslú hydrolýzu je možné použiť aj ako metódu predúpravy pred enzymatickou hydrolýzou, a tento proces sa nazýva predhydrolýza. Knappert a kol. 1980 na predúpravu kukuričného kôrovia použili teploty v rozpätí od 160°C do 220°C pri koncentrácii kyseliny od 0% do 1,2% hmot. v kontinuálnom reaktore. Enzymatickú hydrolýzu následne uskutočnili pomocou *Trichoderma reesei* QM 9414 celulóazy pri 50°C počas 48 hodín. Výťažky glukózy sa v kyslejšom prostredí podstatne zvýšili, v niektorých prípadoch na 100% po 24 hodinách. Zvýšené výťažky sa vysvetľujú acidickým odstránením hemicelulózy, znížením polymerizačného stupňa a zmenami v kryštalickej štruktúre celulózy.

Na Slovensku sú celoročnými disponibilnými zdrojmi pre II. generáciu biopalív palivové drevo VI. kvalitatívnej triedy v množstve 400 tisíc m³, energetická štiepka v množstve takmer 190 tisíc m³, zberové drevo do 500 tisíc ton a drevné odpady z výroby nad 380 tisíc ton. Z hľadiska zastúpenia jednotlivých drevín má význam študovať konverziu na drevinách ako

sú buk lesný (33,6%), smrek obyčajný (22,7%) a duby letný a zimný (10,5%) a taktiež na menej zastúpených listnáčoch (pod 4%) – javory, jasene, hraby a agáty.

1.1 Enzymatická hydrolýza

Proces štiepenia polysacharidov pomocou enzýmových preparátov je známy už niekoľko desaťročí. Po predspracovaní lignocelulózových materiálov nasleduje enzymatická hydrolýza podľa známych postupov (Whistler a Smart 1953), pričom tieto sa môžu navzájom dopĺňať. Niektoré rozdielnosti však nastávajú pri interpretácii pôsobenia rôznych typov celuláz (Reese 1956), pričom tento fakt možno opísať pomocou schémy (1):

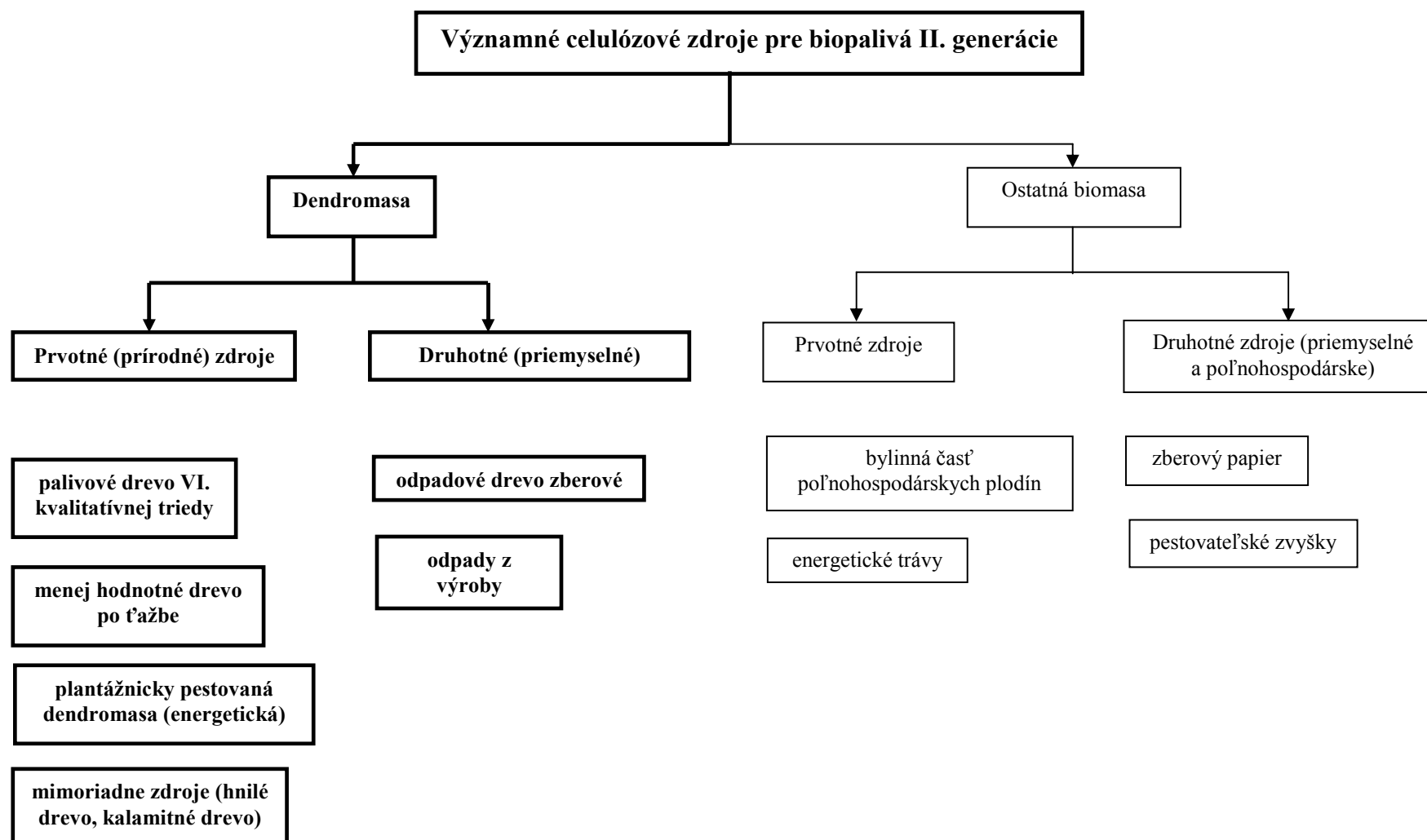


Podľa rovnice (1) vzniká v prvom kroku lineárna celulóza pridávaním činidla s obsahom celulázy jedného typu (endoglukanázy) a v druhom kroku sa celobióza dosiahne pridávaním činidla s obsahom celulázy druhého typu (exoglukanázy). Vo finálnom kroku sa podľa uvedenej rovnice pôsobením β -glukozidázy štiepia získané jednotky celulózy na samotnú glukózu, a tiež sa odštiepujú glukózové monoméry zo vzniknutých celulóзовých oligosacharidov. Výsledkom procesu sú bežné pentóзовé a hexóзовé cukry, ktorých je pochopiteľne viac, a to z dôvodu väčšieho pomerného zastúpenia polysacharidov tvorených hexóзовými jednotkami.

Vo svete sú známe rôzne enzýmové preparáty, vyrábané spoločnosťami, ako napríklad Genencor (dcérska spoločnosť spoločnosti DuPont), Novozymes (Dánsko). Niektoré komerčné enzýmy vyvinuli priamo spoločnosti zaoberajúce sa výrobou biopalív II. generácie, napr. Iogen BRC, Buzyme 2524 a Gamanase, ktoré zvyšujú rozklad novínového papiera pomocou nových mechanizmov. Zlepšený retenčný čas uvedených enzýmov nie je závislý na chemických retenčných a pomocných činidlách, pričom nie sú známe kontraindikácie, resp. nepriaznivé spoluúčinkovanie s uvedenými enzýmami. V tom sa líšia od účinku pektinázy rozkladajúcej pektínu v chemomechanických buničinách bielených peroxidom, kde enzým pôsobí na zvýšenie účinnosti kationových retenčných pomocných činidiel (Reid a Ricard 2002). Najbežnejšie používanými enzýmami sú kombinované enzýmové preparáty, ktoré rozkladajú v jednom stupni hemicelulózy a celulózu, teda hemicelulázy a celulázy. V prípade hemiceluláz sa využíva mikroorganizmus najmä *Aspergillus niger*, v prípade celuláz ide tiež o kmeň *Aspergillus niger* alebo *Trichoderma reesei*, a tiež *Trichoderma Longibrachiatum*.

2 Celulóзовé zdroje

Významnejšie zdroje celulózy, ktorá je potrebná na získanie jednoduchých skvasiteľných cukrov, sa v prírode v samostatnej forme, teda s obsahom celulózy na úrovni 100%, nevyskytujú. Najviac sa k tejto čistej forme približuje pravdepodobne biele vlákno bavlny, ktoré obsahuje okolo 90% čistej celulózy. Čistá celulóza je vždy viazaná v lignocelulózových materiáloch, kde významnou zložkou okrem hemicelulóz a ostatných sprievodných látok je lignín. Zastúpenie lignínu sa v jednotlivých materiáloch líši. Ak chceme vystaviť celulózu enzýmom alebo rozpúšťadlám za účelom jej rozkladu na jednoduché cukry, musíme najprv porušiť jej lignínovú ochranu, vtedy hovoríme o jej sprístupnení. Významné celulóзовé zdroje pre biopalivá II. generácie sú uvedené na Obr. 1.



Obr. 1 Potenciálne zdroje lignocelulóзовých materiálov na výrobu biopalív II. generácie.

3 Dendromasa

Najväčším zdrojom dendromasy sú lesy. Významný zdroj predstavujú aj tzv. biele plochy, čiže plochy samozalesnené náletovými drevinami, na ktoré sa však momentálne nevzťahuje Zákon o lesoch č. 326/2005 Z. z. (lesný zákon). Lesnatosť EÚ predstavuje 46 %, pričom najväčšiu lesnatosť vykazujú severské krajiny. Lesnatosť Slovenska predstavuje cca 42 %. Z pohľadu potenciálneho využitia na výrobu tekutých biopalív do úvahy prichádzajú dva významné zdroje:

- tzv. palivové drevo kvalitatívnej triedy VI (listnaté aj ihličnaté drevo) podľa normovanej klasifikácie surového dreva a jeho zatriedovania do kvalitatívnych tried,
- menej hodnotná dendromasa, ktorá nie je ďalej triedená do výrezov v kvalitatívnych stupňoch a priemyselne spracovaná.

Menej hodnotná dendromasa (prípád b) v dnešnom ponímaní predstavuje jediný potenciálny zdroj energetickej štiepky. Štatisticky sa tieto dve kategórie sledujú a ročne vyhodnocujú ako položky „Drevo na energetické účely“ a „Palivové drevo“ osobitne pre ihličnaté a osobitne pre listnaté drevo (Zelená správa, časť Dodávky dreva, Tab. 1).

Tab. 1 Ročné dodávky palivového dreva a energetických štiepok z lesov SR.

Sortiment		Ročné dodávky (tisícky m ³)			
		2014	2015	2016	2017
Palivové drevo	ihličnaté	225	205	29	187
	listnaté	231	265	200	215
Drevo na energetické účely	ihličnaté	33	32	221	130
	listnaté	69	59	63	57

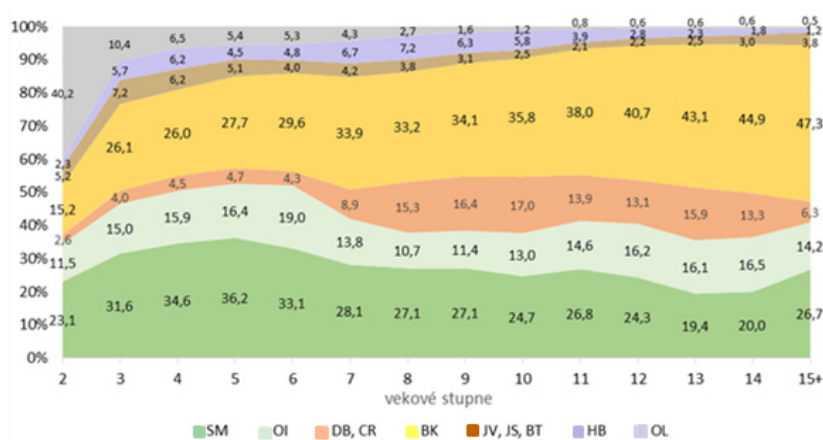
Priemerné ceny za palivové drevo sa na Slovensku za rok 2017 pohybovali na úrovni 21,41 Eur/m³ za ihličnaté drevo a 37,1 Eur/m³ za listnaté drevo. Priemerné ceny za energetickú štiepku boli v tom roku na úrovni 6,06 Eur/m³ za ihličnatú štiepku a 8,28 Eur/m³ za listnatú štiepku (Tab. 2).

Tab. 2 Vývoj priemerných trhových cien palivového dreva a energetických štiepok z lesov SR za posledné roky.

Sortiment		Cena za m ³ (Eur)			
		2014	2015	2016	2017
Palivové drevo	ihličnaté	20,44	20,02	20,30	21,41
	listnaté	36,15	35,30	37,26	37,10
Drevo na energetické účely	ihličnaté	11,58	10,22	11,68	6,06
	listnaté	14,67	14,36	13,42	8,28

Drevinové zloženie obsiahnuté v týchto nižších stupňoch je možné určiť jedine dedukciou z údajov o zásobách dreva v lese (Obr. 2) a podporiť ich prehľadom o drevinách, ktoré spracováva celulózno-papierenský priemysel a priemysel výroby aglomerovaných materiálov, aj keď sa jedná o kvalitatívne vyšší, teda piaty stupeň určený na výrobu vlákna. Globálne štatistiky podľa druhu dreviny sa pri palivovom dreve a energetickej štiepke nesledujú.

Základné členenie však predstavuje zvlášť ihličnaté a zvlášť listnaté drevo. Na druhej strane existujú štatistiky zastúpenia jednotlivých drevín v lesných porastoch, a to aj z pohľadu jednotlivých vekových stupňov (desaťročné rozpätia). Ak sa vychádza z predpokladu, že sa ťažia vyššie vekové stupne, existuje dobrý odhad pre zastúpenie tohto sortimentu ako úmerná hodnota celkovej ťažby. Samozrejme, nejde o presnú bilanciu, ale aj to postačí na získanie vedomosti o základnom potenciáli pre využitie pri výrobe kvapalných palív druhej generácie. Z Obr. 2 jasne vyplýva, že z tohto pohľadu najvýznamnejšou drevinou je, a dá sa predpokladať, že aj v najbližších desaťročiach bude, buk. Úbytok dubov je zjavný, avšak zastúpenie 70 až 140 ročných dubov je z priemyselného hľadiska významné. Osobitnú kapitolu tvoria ihličnaté dreviny. Ich využiteľnosť pre tekuté biopalivá nie je až taká výhodná ako pri listnatých drevinách vďaka vysokému podielu lignínu, avšak smrek má stále dominantné postavenie v priemyselnom spracovaní, a to nie len na Slovensku.



Obr. 2 Zásoby dreva v lesoch podľa drevín na určenie zastúpenia jednotlivých drevín v palivovom a menej hodnotnom energetickom dreve. (Zdroj: Zelená správa 2018, vydaná Ministerstvom pôdohospodárstva a rozvoja vidieka Slovenskej republiky v spolupráci s Národným lesníckym centrom v roku 2018)

3.1 Palivové drevo

Klasifikácia sa uskutočňuje podľa STN 48 0055 (2007): Kvalitatívne triedenie ihličnatej guľatiny a STN 48 0056 (2007): Kvalitatívne triedenie listnatej guľatiny. Klasifikácia ho zaraďuje do kvalitatívnej triedy VI. Palivové drevo je surové drevo, ktorého kvalita neumožňuje jeho priemyselné spracovanie. Je využiteľné ako zdroj energie (tepelnej, elektrickej, biopalivo). Vzniká pri výrobe a manipulácii so surovým drevom po ťažbe ako zvyšok pochádzajúci z tohto procesu a vyrába sa ako rovnané drevo v kôre (bez kôry sa dodáva len vtedy, ak sa vyrába zo zvyškov po manipulácii odkôrneného dreva). Dĺžka polien je zvyčajne 1,0 m (metrovíca). Do rovnaní (v železničnom vagóne alebo na vozidle) sa dovoľuje rovnať i polená kratšie, najmenej však 15 cm dlhé, približne rovnakej hrúbky tak, aby sa ich dĺžky dopĺňali na rovnanú šírku 1,0 m. Minimálny priemer polena (čap na konci bez kôry) je 3 cm, maximálny priemer 30 cm, v opačnom prípade sa musí štiepať. Chyby dreva, ako sú hrče, trhliny, znaky rastu mechanické poškodenie hmyzom, sú dovolené. Dovoľená je aj hniloba (nie však v rozsahu, ak sa už drevo v celom objeme rozpadá). Pri prepočte objemu rovnaného palivového dreva z priestorových plnometrov (plm) na m³ sa

používajú jednotné prepočtové koeficienty 0,54 (pre listnaté neodkôrnené), 0,6 (pre listnaté odkôrnené dohneda) a 0,64 (pre ihličnaté neodkôrnené), prípadne 0,68 (pre ihličnaté odkôrnené dohneda).

3.2 Menej hodnotné drevo po ťažbe

Dendromasa, ktorá nie je klasifikovaná do tried, a ktorú je možné považovať za tzv. zvyšky po ťažbe (vrcholové časti stromov, konáre a vetvy), ako je tenčina stromov, kalamitné drevo (vyvrátené pne, koreňové časti stromov), prerezávky a podobne, sa štiepkuje a štatisticky označuje ako drevo na energetické účely. Z uskutočnených množstevných odhadov za Lesy SR sa predpokladá ich disponibilné množstvo v približnom pomernom zastúpení 20% : 1,3% : 6,6% : 0,8% : 7,2% [tenčina : pne a korene : manipulačné odpady : odpady z prerezávok : odpady po mechanickom spracovaní (energetické štiepky)]. Ak vylúčime čisto palivové drevo a pomer vzťahujeme na celkový disponibilný objem menej hodnotnej dendromasy, ide sumárne o 1,8 milióna ton lignocelulózovej dendromasy ročne.

3.3 Plantážnický pestovaná dendromasa (rýchlorastúce dreviny)

Spôsob pestovania energetických drevnatých porastov v krátkodobom (dvojročnom) rotačnom cykle sa aplikuje na vybraných drevinách s cieľom čo najväčšieho ročného prírastku pri minimálnych pestovateľských nákladoch. Vyťažená dendromasa má skôr povahu nezdrevnatenej biomasy a obsahuje vodu prakticky z polovice svojej objemovej hmotnosti. V teplejších oblastiach sa pestujú druhy ako eukalyptus, bambus alebo *Paulownia*. Štúdiá niekoľkých autorov okolo Zuaza a kol. (2013) hodnotí potenciálnu produkciu biomasy *Paulownia elongata* a *Paulownia fortunei* a ich klonov v rámci manažmentu krátkej rotácie na šiestich rôznych miestach v Andalúzii (Španielsko). Výťažok drevnej biomasy bol zaznamenaný v rozmedzí medzi 7,2 a 14,0 t.ha⁻¹ a.s., avšak v oblasti pri Palma del Río (Córdoba) sa zistila výrazne nižšia produkcia biomasy, a to medzi 1,7 až 2,3 t.ha⁻¹ a.s., čo znamená, že pestovanie plantážnickej dendromasy nie vždy dáva uspokojivé výsledky.

V našich klimatických podmienkach sa skôr darí vrbam a topolom. Takéto plantáže sa z hľadiska rentability musia realizovať vo väčšom merítke 4 až 25 tisíc ha. Ročný výťažok absolútne suchej drevnej hmoty demonštroval v susednom Poľsku Stolarski a kol. (2013) pre dvojročný rotačný cyklus. Ročný výťažok drevnej hmoty sa pohyboval priemerne na úrovni 1,14 Mg.ha⁻¹ / rok a.s. (pričom čerstvá hmotnosť je dvojnásobná) pre agát biely, pre topol 4,67 Mg.ha⁻¹ / rok a.s. a pre vrbu 5,09 Mg.ha⁻¹ / rok a.s.

3.4 Mimoriadne zdroje (hnilé a kalamitné drevo z čistenia porastov, brehov, priesekov)

Lesné štatistiky udávajú dlhodobé priemerné poškodenie dreva abiotickými činiteľmi v lesoch až na 1,5 miliónov m³ ročne. Ide o mechanické poškodenie, kde najviac týmto trpí smrek a buk. Za posledné desaťročia je badateľná zvyšujúca sa frekvencia poškodenia hlavne od vetra. V rokoch, ktoré nasledujú po extrémnych rokoch, často dochádza k situácii, že nie všetka surovina sa spracuje. Napríklad v roku 2017 sa v lesoch ešte nachádzalo nespracovaných takmer 180 tisíc m³ poškodeného dreva. Ešte výraznejšie je biotické poškodenie spôsobené hmyzom. Zelená správa uvádza, že v roku 2017 bolo spracovaných 3,6 miliónov m³ dreva z lesných porastov poškodených podkôrnym a drevokazným hmyzom; nespracovaných zostalo 506 tisíc m³ dreva. Mechanické poškodenie drevnej hmoty

a poškodenie drevokazným hmyzom spôsobuje jej zaradenie do nižších kvalitatívnych stupňov, až do kategórie určenej pre energetické účely. Z pohľadu transformácie drevnej hmoty na biopalivá II. generácie nemá mechanické poškodenie a poškodenie drevokazným hmyzom vplyv na celkový výťažok biopaliva. Takúto drevnú hmotu možno predspracovať, prípadne priamo podrobiť enzymatickej hydrolýze. Selektívna delignifikácia tiež napomáha procesu enzymatickej hydrolýzy, nakoľko možno odstrániť až 77 % lignínu, pričom čiastočne sa degradujú aj hemicelulózy. Tento experimentálny poznatok bol zistený pôsobením húb spôsobujúcich bielu hnilobu (Wang a kol. 2013). Na základe publikovaných poznatkov z daného výskumu vyplýva, že na enzymatickú hydrolýzu je vhodné aj hnilé drevo, prípadne drevná hmota v procese hnitia. Výhodou procesu hnitia je aj to, že sa pri ňom odstraňuje podstatná časť lignínu, ktorý je jedným z najviac zastúpených inhibítorov enzymatickej hydrolýzy a následnej fermentácie vzniknutých cukrov.

3.5 Druhotné zdroje (odpadové drevo zberové, odpady z výroby)

Efektivita transformácie využitých druhotných zdrojov by nemala presiahnuť efektivitu transformácie (meranú v tomto prípade napr. výťažkom, cenou výsledného produktu a pod.) prvotných prírodných zdrojov. Pri využití odpadového dreva z pohľadu materiállovej bilancie efektivitu spracovania na biopalivá ovplyvňuje hlavne jeho pôvodná chemická úprava (hlbková impregnácia, povrchová impregnácia alebo nátery, napúšťadlá proti hnilobe, drevokaznému hmyzu, vode a pod.) alebo obsah lepidiel pri aglomerovaných materiáloch. Zostatky chemických látok môžu pôsobiť ako inhibítory a do značnej miery eliminovať proces enzymatickej hydrolýzy alebo fermentácie. Okuda a kol. v roku 2008 skúmali hydrolyzáty lignocelulóзовých materiálov získané pôsobením zriedenej kyseliny sírovej na odpadové drevo z domácností. Materiály obsahovali aj toxické zlúčeniny, ktoré inhibujú produkciu etanolu pri pôsobení kmeňov *Saccharomyces cerevisiae* a *Escherichia coli* KO11. Biologickú detoxikáciu hydrolyzátu odpadového dreva z domácností uskutočnili termofilnou baktériou *Ureibacillus thermosphaericus* pri 50 °C počas 24 hodín. Produkcia etanolu s kmeňom *Saccharomyces cerevisiae* sa zvýšila a bola porovnateľná s hydrolyzátom upraveným nadbytkom hydroxidu vápenatého.

Druhotné odpady na báze dreva z pohľadu ich potenciálneho využitia na výrobu kvapalných biopalív môžeme rozdeliť na dva základné druhy:

- a) zberové odpadové drevo, t. j. drevené materiály po skončení doby ich užívania,
- b) odpady z výroby, t. j. malé odrezky alebo drobné častice vznikajúce po mechanickom spracovaní dreva (piliny, hobliny, drevný prach a pod.).

Celková bilancia potenciálnych druhotných zdrojov nie je dostatočne zdokumentovaná, ale na základe vlastných štúdií v SR predpokladáme: 133000 ton/rok dreveného komunálneho odpadu zo zberu TKO (triedený komunálny odpad), 320 000 ton/rok starého nábytku, 30000 ton/rok stavebného dreva z demolácií, 9600 ton/rok drevených obalov, 2300 ton/rok drevených exteriérových prvkov (záhradná architektúra) a 2400 ton/rok drevených športových potrieb a hračiek. Drevených odpadov z drevovýroby (piliny, hobliny, odrezky a pod.) sa podľa odhadov vyprodukuje približne 387800 ton/rok.

Likvidácia týchto odpadov sa v súčasnosti takmer výlučne rieši priamym spaľovaním, pokiaľ to povaha chemického zaťaženia dovoľuje. Platný katalóg odpadov definuje pre odpadové

drevo kategórie skôr podľa zatriedenia do produktových skupín. Z pohľadu ďalšieho biotechnologického spracovania je viac prínosné triedenie podľa obsiahnutej chemickej záťaže, ako to uvádza napr. nemecké Nariadenie spolkovkej vlády o požiadavkách na zhodnocovanie a likvidáciu dreva po skončení doby jeho používania z roku 2002, ktoré kategorizuje drevené výrobky do piatich kategórií nasledovne:

A I - bez povrchových úprav,

A II - drevo lepené bez organických halogénovaných spojív a napúšťadiel,

A III - drevo s organickými halogénovanými spojivami, ale bez napúšťadiel,

A IV - drevo ošetrované napúšťadlami s výnimkou dreva s obsahom PCB,

PCB drevo - drevo s polychlóvanými bifenylmi / terfenylmi s viac než 50 mg PCB/PCT na 1 kg dreva.

Odpady z výroby vznikajú pri mechanickom delení alebo opracovaní materiálu. Kvalitatívne najhodnotnejšie sú čisté piliny, resp. štiepky vznikajúce pri agregovanom prvotnom spracovaní guľatiny. Pre biotechnologické spracovanie sú už menej vhodné piliny, hobliny a prach z brúsenia lepených drevených polotovarov alebo odrezky z hĺbkovo alebo povrchovo impregnovaných alebo povrchovo upravovaných polotovarov.

Z pohľadu dostupnosti zdrojov je možné konštatovať, že odpady z výroby sa spracovávajú výhradne energeticky, a to hneď v mieste vzniku odpadu vo výrobe. Vzniknutá tepelná energia sa využíva čoraz viac na vykurovanie priestorov, resp. technologické procesy, napríklad na sušenie ďalšieho reziva. Relatívne dobre dostupným zdrojom sa javí zberové drevo, ktorého likvidácia je pre spotrebiteľov čoraz zložitejšia.

Prípadovú štúdiu výroby etanolu z konštrukčného dreva z demolácií uskutočnil Cho a kol. v roku 2011 pomocou kyslej hydrolýzy s použitím kyseliny sírovej. Odpad obsahoval rezivo, preglejky, drevotrieskové dosky (DTD) a vláknité dosky (MDF). V experimentoch dosiahli frakciu polysacharidov (celulóza, xylán a glukomanan) na úrovni 60,7 % až 67,9 %. Fermentáciu uskutočnil pomocou huby *Pichia stipitis* (oddelenie, resp. kmeň Ascomycota). Výťažky etanolu z cukrov na báze hexózy boli na úrovni 0,42 až 0,46 g / g substrátu. Celkový výťažok etanolu získaný z biochemickej premeny celulózy a hemicelulóz bol na úrovni 84,7 až 90,7 %.

4 Záver

Biopalivá druhej generácie dávajú odpoveď v diskusii o využívaní poľnohospodárskych plodín na energetické účely. Celulózový etanol z biomasy vyrábaný enzymatickou hydrolýzou je odpoveďou aj na problematiku zelenej chémie. V súčasnosti je presadzovanie biopalív záležitosťou reštriktívnej politiky za pomoci dotačných kvót, avšak v budúcnosti sa predpokladá ich prirodzenejšie napredovanie napriek environmentálnym prekážkam pre výrobu syntetických palív.

Dendromasa predstavuje obrovský a obnoviteľný potenciál, ktorý prevyšuje efektivitu transformácie, resp. využiteľnosť biomasy z poľnohospodárskych plodín, vzhľadom na ich vysokú volumínóznosť. Dnešná normotvorba pamätá na dendromasu pre energetické využívanie (vrátane tekutých biopalív), avšak prax potvrdzuje, že trh sa orientuje výlučne na energetické spracovanie spaľovaním. Energetická štiepka značne ovplyvnila využitie menej

hodnotnej dendromasy, pre ktorú dovtedy nebolo plošné zhodnotenie. Napomohla k tomu aj dokonalejšia priemyselná technika schopná pracovať priamo na mieste vzniku odpadu.

V prípade masívneho nástupu biopalív druhej generácie sa bude musieť zmeniť štruktúra využívania menej hodnotnej suroviny na úkor energetickej drevnej hmoty. Nižšia voluminóznosť a disponibilita v priebehu celého roka (nesezónnosť) a nezávislosť od potravinových zdrojov ju zvyhodňujú pred poľnohospodárskymi obilninami. Publikované literárne zdroje ukazujú, že na Slovensku sú ročné disponibilné zdroje, z ktorých by sa muselo ukrojiť pre II. generáciu biopalív: palivové drevo VI. kvalitatívnej triedy v množstve 400 tisíc m³, energetická štiepka v množstve takmer 190 tisíc m³, zberové drevo do 500 tisíc ton a drevné odpady z výroby nad 380 tisíc ton. Z hľadiska zastúpenia jednotlivých drevín má význam študovať konverziu na drevinách ako sú buk lesný (33,6 %), smrek obyčajný (22,7 %) a duby letný a zimný (10,5 %) a taktiež menej zastúpené listnáče (pod 4 %) – javory, jasene, hraby a agáty. V prípade nástupu rýchlorastúcich plantáží majú výhodné zloženie a priaznivé klimatické podmienky vŕba a topol.

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-18-0240.

Literatúra

1. Badge, P.C., 2002: Ethanol from cellulose: a general review. In: Trends in new crops and new uses. Pp. 17-21.
2. Dragone, G., Fernandes, B., Vicente, A.A., Teixeira, J.A., 2010: Third generation biofuels from microalgae. Current research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology. Pp. 1355- 1366.
3. Cho, D.H., Shin, S.-J., Bae, Y., Park, Ch., Kim, Y.H., 2011: Ethanol production from acid hydrolysates based on the construction and demolition wood waste using *Pichia stipitis*. Bioresource Technology 102(6): 4439-4443.
4. Ministerstvo pôdohospodárstva a rozvoja vidieka Slovenskej republiky a Národné lesnícke centrum, 2018: Správa o lesnom hospodárstve v Slovenskej republike za rok 2017. ZELENÁ SPRÁVA. Bratislava, 67 strán.
5. Moravčík, T., 2006: Využitie etanolu ako alternatívneho paliva vo vozidlách cestnej dopravy, Diplomová práca, Žilinská univerzita v Žiline.
6. Okuda, N., Soneura, M., Ninomiya, K., Katakura, Y., Shioya, S., 2008: Biological detoxification of waste house wood hydrolysate using *Ureibacillus thermosphaericus* for bioethanol production. Journal of Bioscience and Bioengineering 106(2): 128-133.
7. Knappert, D., Grethlein, H., Converse, A., 1980: Partial acid hydrolysis of cellulosic materials as a pretreatment for enzymatic hydrolysis. Biotechnology and Bioengineering 22(7): 1449-1463.
8. Reese, E.T., 1956: Enzymatic Hydrolysis of Cellulose. In: A Microbiological Process Report. Applied Microbiology 4(1): 39-45.
9. Reid, I.D., Ricard, M., 2002: Enzyme Treatments for Improved Retention Newsprint Stocks. In: Biotechnology in the Pulp and Paper Industry. Progress in Biotechnology 21: 311-322.

10. Stolarski, M.J., Krzyżaniak, M., Szczukowski, S., Tworkowski, J., Bieniek, A., 2013: Dendromass Derived from Agricultural Land as Energy Feedstock. *Polish Journal of Environmental Studies* 22(2): 511-520.
11. Wang, W., Yuan, T., Cui, B., Dai, Y., 2013: Investigating lignin and hemicellulose in white rot fungus-pretreated wood that affect enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology* 134: 381-385.
12. Whistler, R.L., Smart, C.L., 1953: Isolation of crystalline D-glucose and cellobiose from an enzymatic hydrolyzate of cellulose. *Journal of American Chemical Society* 75(8): 1916-1918.
13. Zuazo, V.H.D., Bocanegra, J.A.J., Torres, F.P., Pleguezuelo, C.R.R., Martínez, J.R.F., 2013: Biomass Yield Potential of Paulownia Trees in a Semi-Arid Mediterranean Environment (S Spain). *International Journal of Renewable Energy Research* 3(4): 789-793.

Predspracovanie biomasy kryolýzou

*Štefan Boháček, Jozef Balberčák, Juraj Schwartz, Andrej Pažitný, Katarína Bombilajová,
Vladimír Kuňa

Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Bratislava

bohacek@vupc.sk

Abstrakt

Kvapalné palivá druhej generácie, ako napr. bioetanol vyrobený z biomasy, sú kľúčovou témou pre energiu budúcnosti hlavne v oblasti dopravy. Bioetanol druhej generácie je produktom alcoholickej fermentácie jednoduchých sacharidov, ktoré sú získané z biomasy hydrolýzou celulózy a hemicelulóz. Ciele súčasného výskumu sú zamerané na vývoj nových druhov predspracovania biomasy pred enzymatickou hydrolýzou, medzi ktoré patrí aj kryolýza. Poznanie kinetiky procesu zmrazovania dokonale impregnovanej pórovitej biomasy na nano a mikro úrovniach je dôležité z hľadiska vyhodnotenia jej vplyvu na efektívnosť následných procesov.

Kľúčové slová: Kryolýza, zmrazovanie - rozmrazovanie, biomasa, celulóza, fermentácia, bioetanol, predspracovanie, biopalivá druhej generácie.

Úvod

Drevo ako najrozšírenejšia lignocelulózová surovina s vysokým obsahom celulózy pozostáva z komplexných heterogénnych makromolekulových látok s bunkovou štruktúrou a základnými stavebnými jednotkami akými sú celulóza, hemicelulózy, lignín a sprievodné extraktívne látky (sacharidy, glykozidy, tuky, vosky, živice, pigmenty a anorganické látky). Počas výroby bioetanolu je dôležité konvertovať biomasu do zmesi hexóz a pentóz za účelom ich fermentácie na etanol. Konverziu na monomerické sacharidy je možné dosiahnuť pomocou kyslej alebo enzymatickej hydrolýzy. Enzymatická hydrolýza je vhodnejšia predovšetkým z pohľadu environmentálneho, ale aj z hľadiska selektivity procesu, a celkového výťažku, pretože počas kyslej hydrolýzy sa časť monosacharidov degraduje. Pred enzymatickou hydrolýzou je dôležité predspracovať biomasu a sprístupniť kryštalickú štruktúru celulózy enzýmom. Cieľom predspracovania je čiastočná delignifikácia, oddelenie hemicelulóz a dekrystalizácia celulózových zložiek. Predúprava kryolýzou (zmrazovaním) môže byť vysoko efektívna s nízkymi environmentálnymi dopadmi.

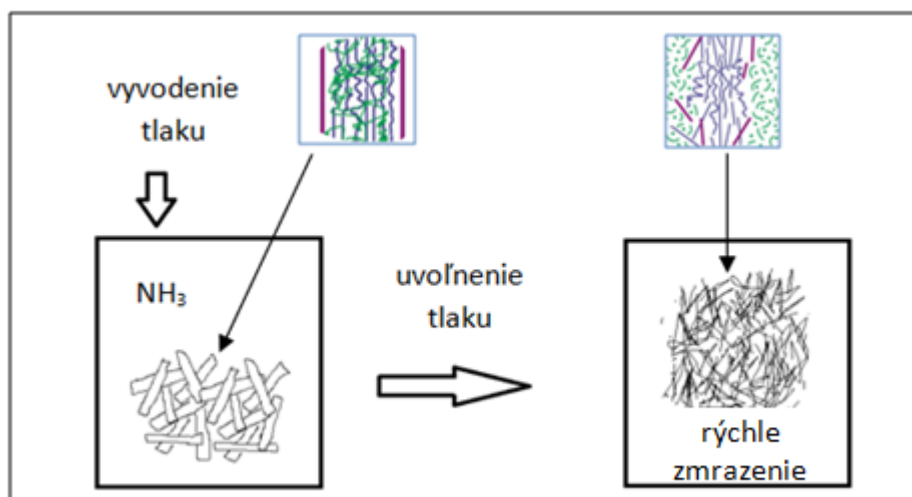
Metóda predspracovania zmrazovaním je jedna z viacerých metód predspracovania. Metóda má potenciál na to, aby bola energeticky efektívnou lacnejšou metódou predspracovania. Malé kryštály ľadu na mikro a nano úrovni sa tvoria v lúmenoch vodou dokonale naimpregnovanej biomasy a zväčšovaním objemu pri zmene skupenstva a ostrými hranami rastúcich kryštálikov zároveň spôsobujú deštrukciu v substráte. Pomalé zmrazovanie má aj tú výhodu, že zmena skupenstva nastáva postupne z vonkajšej strany,

pričom zamrznutý povrch sa stane tvrdým, krehkým a uzavretým, a ďalšia zmena skupenstva vody na ľad vo vnútri lignocelulózových častíc spôsobuje želanú deštrukciu kryštalickej štruktúry celulózy, a tak sa sprístupní enzýmom. Pri pomalom zmrazovaní sú kryštáliky ľadu väčšie ako pri rýchlom zmrazení. Metóda nazvaná "rýchle zmrazovanie" bola vytvorená pre zmrazovanie potravín. Keď zamrzne voda v potravinách, kryštály ľadu sa vytvoria v rozmedzí teplôt -1°C a -5°C . Ak sa rýchlo tento teplotný rozsah prekoná (ideálne do 30 minút), väčšina kryštálov nenarastie do príliš veľkých rozmerov a bunky sa neporušia.

Výskum v oblasti predspracovania drevnej hmoty kryolýzou

Ciele výskumu sú zamerané na vplyv kinetiky procesu zmrazovania dokonale impregnovanej pórovitej biomasy na nano a mikro úrovniach, ako novej progresívnej metódy pre predspracovanie lignocelulózových surovín na efektívnosť následných procesov hydrolýzy celulózy a hemicelulózy a fermentácie vzniknutých monosacharidov, teda na celkovú efektívnosť výroby bioetanolu druhej generácie. Hlavným cieľom je nájdenie optimálnych podmienok zmrazovania biomasy za účelom dosiahnutia maximálnej efektívnosti výroby bioetanolu druhej generácie.

Niektorí výskumníci už skúmali vplyv predspracovania biomasy zmrazovaním, ale ucelená teória stále chýba. **Dale a Moreira (1982)** vyvinuli novú metódu, ktorú nazvali „freeze-explosion“ na zvýšenie reaktivity celulózy. Celulóзовý materiál je impregnovaný kvapalinou, ktorá sa pri uvoľnení tlaku odparuje, čím sa zníži teplota okolia (obr.1). Enzymatickou hydrolýzou slamy sa dosiahla viac ako 90%-ná konverzia celulózy na glukózu, pričom sa použila táto technika s využitím tekutého amoniaku.



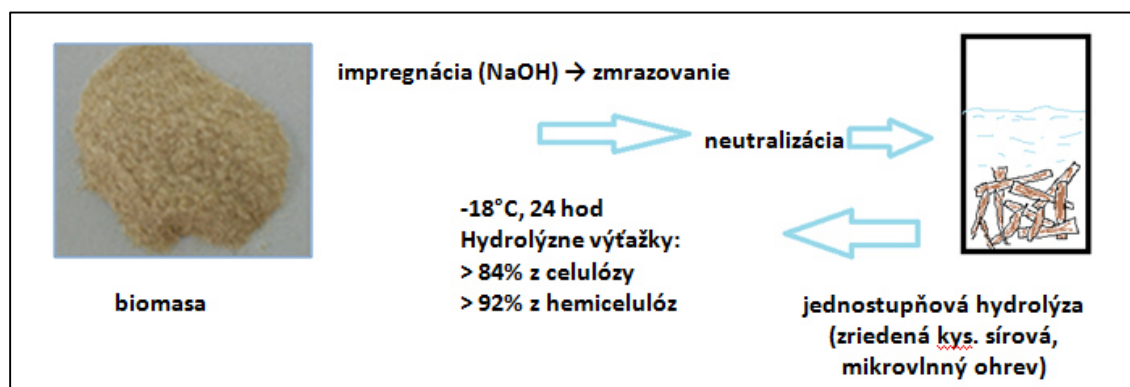
Obr. 1: Predúprava biomasy tekutým amoniakom v reaktore pod tlakom. V súčasnosti je známa pod názvom AFEXTM (ammonia fiber expansion pretreatment) a uplatňuje sa teplota $60-100^{\circ}\text{C}$ pod tlakom 17-20 ATM.

Chang a kol. (2001) využil zmrazovanie ryžovej slamy na preukázanie zvýšenia jej prístupnosti- stráviteľnosti enzýmami zo 48% na 84%. Podľa výsledkov enzymatickej hydrolýzy nespracovanej ryžovej slamy s 150 U celulózou a 100 U xylanázou počas 48 hodín poskytla $226,77 \text{ g.kg}^{-1}$ a $93,84 \text{ g.kg}^{-1}$. Výťažky cukrov z predúpravy zmrazovaním za rovnakých podmienok však boli $417,27 \text{ g.kg}^{-1}$ a $138,77 \text{ g.kg}^{-1}$. V tomto výskume bol najvyšší

výtťažok glukózy získaný v množstve 371,91 g.kg⁻¹. **Yang a kol. (2009)** skúmal potenciál sušenia switchgrass (*Panicum virgatum*) pomocou zmrazovania. Switchgrass obsahuje 24.34–30.95% glukanu, 14.68–18.58% xylanu a 17.39–19.46% lignínu. Vzorky potom upravoval zriedenou kyselinou sírovou s koncentráciou 0.5, 1.0 alebo 1.5% počas 30, 45 alebo 60 min pri 121 °C a tlaku 15 psi. Fermentáciu uskutočnil pomocou kvasiniek *Saccharomyces cerevisiae* a dosiahol výtťažok 0.083 g etanolu/g pre odrodu St6-3F, čo predstavuje cca 60% teoretickej hodnoty.

Wang a kol. (2013) skúmali pozitívny účinok zmrazovania a následného rozmrazovania pšeničnej slamy impregnovanej zriedenou kyselinou sírovou. Podmienky optimalizovali na 12 hodín pri -20°C a 1 hodinu pri teplote miestnosti (25°C). Po dvojnásobnom opakovaní a úprave s 2% hmotn. kyseliny sírovej počas 16 hodín pri 80°C, s 20 U/g celulázy, nastala konverzia 67% celulózy a hemicelulózy na glukózu a xylózu. Výtťažok furfuralu klesol o 65% a čas kyslej hydrolýzy sa skrátil o 20%. **Boháček a kol. (2014)** opísal novú metódu predspracovania opakovaným kontrolovaným zmrazovaním a rozmrazovaním za účelom otvorenia kryštalickej štruktúry celulózy a zväčšenia mernej povrchovej plochy vybraných druhov lignocelulózových materiálov pre sprístupnenie hydrolytickými enzýmami. Metóda využíva cyklické zmrazovanie a rozmrazovanie - ľadové kryštáliky, ktoré sa vytvoria počas zmrazovania rozrušia lignocelulózový komplex a vodíkové väzby a enzýmy budú mať lepší prístup k celulóze počas procesu enzymatickej hydrolýzy. **Boháček a kol. (2016)** opísal metódu predspracovania kontrolovaným zmrazovaním kombinovaným s mechanickým predspracovaním za účelom zvýšiťmernú povrchovú plochu vybraných druhov lignocelulózových materiálov. Táto metóda využíva kombináciu účinku zmrazovania a mechanického predspracovania – kryštály ľadu, ktoré sa vytvoria počas zmrazovania narušia komplex lignínu a celulózy a taktiež už vytvorené vodíkové väzby. Následné drvenie/mletie zmrznutej biomasy znásobuje efekt narušených väzieb. Enzýmy majú potom lepší prístup k celulóze počas kontrolovanej enzymatickej hydrolýzy. **Rooni et al. (2016)** uskutočnil poľné testy na jačmennej slame v Estónsku. Porovnávanie uskutočnil na pomletej biomase, ktorá bola napustená vodou a zmrazovaná pri -18°C a potom sa nechala roztopiť pri teplote okolo 22°C. Zmrazovacie cykly sa opakoali niekoľkokrát. Najvyššia účinnosť hydrolýzy (19,42%) sa dosiahla v laboratórnych testoch, pri ktorých bola biomasa zmrazená a rozmrazená celkom štyrikrát. Najlepší výsledok z poľného testu bol 10,28%. Výtťažky fermentácie sa pohybovali až do 88,80 g na kilogram biomasy. **Smichi a kol. (2016)** vykonali testy na *Juncus maritimus*, ktorý obsahoval 41.5% celulózy a 31.3% hemicelulóz. Uskutočnil porovnanie predúpravy so zriedenou kyselinou a zmrazovaním-rozmrazovaním. Maximálnu koncentráciu glukózy (53.78 ± 3.24) g L⁻¹ za pomoci zmrazovania a rozmrazovania a enzymatickej sacharifikácie (55 °C, pH 5.0 a 48 h) sa dosiahli použitím CellicCTec2 Novozymes. Koncentráciu (49.14 ± 5.24) g L⁻¹ dosiahol kyslou hydrolýzou. Maximálny výtťažok etanolu dosiahol fermentáciou pomocou *Saccharomyces cerevisiae* po kyslej hydrolýze (84.28 ± 5.11)% a (1.04 ± 0.10) g L⁻¹h⁻¹ po zmrazovaní a rozmrazovaní. **Jeong a kol. (2016)** študoval efekt zmrazovania na mongolský dub (*Quercus mongolica*), ktorý bol upravený 1%-nou kyselinou sírovou. Študoval degradáciu hemicelulóz aj následnú enzymatickú hydrolýzu. Výsledky ukázali, že obsah redukujúcich cukrov sa mierne zvyšoval až do 120 minútového zmrazenia. Obsah xylózy bol najvyšší (18,22 g/ 100 g) pri špecifickom pomere tuhej látky k mraziacemu roztoku 5 : 3 (hmotn. / obj.). Keď sa ako mraziaci roztok použila destilovaná

voda, výtťažok glukózy sa maximalizoval na 36,2% s mierou konverzie 87,92%. **Su a Fang (2017)** sa sústredili na dosiahnutie hydrolýzy odpadov z tropickej biomasy v jednom stupni (obr. 2), pričom uskutočnili zmrazovanie biomasy s 3% hmot. NaOH a následnú kyslú hydrolýzu pomocou zriedenej kyseliny sírovej v mikrovlnnej rúre. Výtťažky cukrov z celulózy (glukózy) a hemicelulózy (xylózy, manózy a arabinózy) v predspracovanej bagase boli 84,0% a 92,7%, zvýšené o 273,4% a 59,3% v porovnaní s neošetrenými vzorkami. Najlepšie podmienky (140°C, 30 s, substrát/rozpúšťadlo = 1/60 a 0.4 M H₂SO₄) aplikovali aj na šupky *Jatropha* a *Plukenetia*. Dosiahli výtťažky glukózy a hemicelulóзовých cukrov 85,7%, 93,3%, 85,0% a 92,9%.



Obr. 2: Jednostupňová kyslá hydrolýza za pomoci mikrovlnného ohrevu impregnovanej bagasy (3% hm. NaOH) predúpravenej zmrazovaním.

Deng a kol. (2018) študovali účinok zmrazovania a rozmrazovania na anaeróbnú digestciu pri výrobe metánu z ryžovej slamy. Účinok (zvýšenie 88% - 117%) bol sledovaný pri teplotách (-4°C) a (-20°C) počas 24-48 hod. Technický čas sa skrátil o 8 dní a maximálna produkcia metánu bola získaná za podmienok -20°C a 48 hodín. **Echeverria a kol. (2018)** porovnával účinok acidifikácie a zmrazovania a ich kombinácie na zložky kukurice a na ich enzymatickú hydrolýzu. Kukurica, ktorá obsahovala celulózu (40.95%), hemicelulózy (38.94%) a nízky obsah lignínu (16.54%), bola mrazená pri -20°C počas 12 h s 0.25 M kyselinou sírovou, pH 2.0, a rozmrazovaná pri 121°C počas 20 min. Enzymatická hydrolýza 150 U_{celuláza}/g_{substrát} v 10 mL acetát pri 100 otáčky/min, 37°C a pH 5.48 počas 72 h. Najvyššie výtťažky celulózy (64.12%), lignínu (19.76%) a malé množstvo hemicelulóz (10.16%) bolo namerané pri kombinácii metód. Mikroskopické sledovanie pri vzorkách s kombinovaným predspracovaním, vykazuje rozdelenú a menej aglomerovanú štruktúru. **Yuan a kol. (2019)** skúmal zvýšenie produkcie biometánu z kukuričných stoniek pomocou ich zmrazovania a rozmrazovania s predchádzajúcou úpravou amoniakom s koncentráciou (2%, 4% a 6%) pri obsahu vlhkosti (50% a 60%) a teplotách (-20°C a 20°C). Optimálne podmienky boli stanovené na -20°C, obsah vlhkosti 70% a koncentrácia amoniaku 2%. Výtťažok biometánu sa zvýšil o 41.08% oproti neupraveným vzorkám. Najvyšší úbytok lignínu sa prejavil pri -20°C s 2%-nou koncentráciou amoniaku, čo predstavuje 63.36% z neupravenej vzorky. **Li a kol. (2019a)** skúmali, prirodzené zmrazovanie-rozmrazovanie kukuričných stoniek pre výrobu biometánu v anaeróbných podmienkach. Predúpravu zmrazovaním-rozmrazovaním uskutočnil

pre obdobie (7, 14, 21 a 28 dni) a pomer sušina/voda (1:2, 1:4, 1:6, 1:8 a 1:10). Najlepšie výsledky dosiahol pri 21 dňoch a pomere 1: 6. Ten istý autor vo svojej ďalšej práci ([Li a kol. 2019b](#)) skúmal predúpravu kombinovaného zmrazovania a rozmrazovania (-20°C and 20°C) s prídavkom amoniaku (NH₃). Zaujímal sa o mechanizmy štruktúrnej deštrukcii kukuričných stoniek. Teoretický výpočet ukázal, že poškodenie kryštalickej celulózy sa pripisuje vonkajším vodíkovým väzbám vytvoreným medzi vodou a celulózou alebo NH₃ a celulózou, čo viedlo k deštrukcii sietí vodíkových väzieb vo vnútri celulózy.

Vedecká úroveň výskumu a výskumných metód

Podľa terajších poznatkov je predspracovanie nevyhnutné pre konverziu biomasy na vhodné produkty biopalív druhej generácie. Progresívne metódy, ktoré dosahujú priaznivé výsledky bez chemického spracovania zahŕňa energeticky náročnú parnú explóziu, ktorá vyžaduje pracovať s teplotou nad 180°C a tomu zodpovedajúcim vysokým tlakom. Výskum v oblasti iónových kvapalín, ktorý by mohol umožniť pracovné teploty pod 100°C je momentálne iba v počiatočnom vývoji. Preto metódy zmrazovania až do -20°C sa zdajú byť výhodné z energetického a environmentálneho aspektu, nakoľko sa v niektorých častiach sveta dajú realizovať aj v prírodných podmienkach v zimnom období.

Výskum v oblasti zmrazovania sa uskutočňuje v rôznych priemyselných odvetviach, obzvlášť za účelom konzervovania (hlboké mrazenie a rýchle zmrazovanie). Na rozdiel od snahy poškodiť bunčné steny, ako je to v prípade predspracovania biomasy pre následnú hydrolýzu polysacharidov, vedci z iných oblastí sa snažia tento problém eliminovať. Napr. sa rieši eliminácia poškodenia živých ľudských buniek zmrazovaním použitím vhodných roztokov (dimetyl sufoxid), alebo pri zmrazovaní krvných buniek (vysoká koncentrácia glycerolu), resp. ochrana rastlín pred poškodením mrazom. Tak isto sú zaujímavé počítačové simulácie vzniku ľadových zárodkov.

Momentálne neexistuje žiadna významná teória, ktorá by podrobne popísala detailný proces kryolýzy v rámci predspracovania biomasy. Mechanizmy tvorby ľadových kryštálov a ich vplyv na poškodenie morfológického zloženia substrátu biomasy bude potrebné popísať na mikroskopickú a nano úroveň použitím Kryo-elektrónovej mikroskopie. Teóriu sorpcie vody v bunkových stenách bude potrebné opísať na základe mikroskopických záberov substrátov po zmrazovaní.

Ciele, na ktoré sa súčasný výskum zameriava

V rámci kryolitického predspracovania biomasy medzi hlavné úlohy výskumu patrí poznať a opísať mechanizmus deštrukcie vodou impregnovaného pórovitého substrátu biomasy pomocou kryolýzy a následne určiť optimálne podmienky deštrukcie kryštalickej štruktúry celulózy a jej sprístupnenia hydrolytickým enzýmom. Kinetika zmrazovania a rozmrazovania v súlade s poškodením pôvodného substrátu musí byť opísaná na základe získaných výsledkov.

Základným problémom pri výrobe bioetanolu druhej generácie na báze celulózy je kryštalická a pre enzýmy neprístupná štruktúra celulózy v porovnaní so štruktúrou škrobu, ktorá je surovinou pre výrobu bioetanolu prvej generácie, ale aj súčasťou základných potravín a preto v súčasnosti už nie je preferovanou surovinou na výrobu biopalív. Chýba efektívny a lacný spôsob deštrukcie kryštalickej štruktúry a sprístupnenia celulózy hydrolytickým enzýmom.

Kryolýza sa ukazuje ako koncepčné riešenie tohto problému s najvyšším potenciálom implementovateľnosti.

Základom riešenia je sledovanie a charakteristika vplyvu kinetiky zmrazovania na účinnosť deštrukcie kryštalickej štruktúry celulózy. Sledovať by sa mal vplyv intenzity zmrazovania pri rôznych výkonoch chladenia/mrazenia na prístupnosť štruktúry celulózy.

Vedecká hypotéza

Je potrebné potvrdiť alebo vyvrátiť sformulovanú predbežnú vedeckú hypotézu, že pri rýchlom a intenzívnom zmrazení biomasy dokonale impregnovanej vodou, najprv prebehne zmena stavu kvapalnej vody na ľad na povrchu častíc lignocelulózového materiálu, a tá má za následok utesnenie jednotlivých častíc a zvýšenie ich krehkosti. Po následnom postupnom znížení teploty by sa mali vytvárať ostré nano- a mikrokryštáliky ľadu v lúmenoch buniek biomasy smerom dovnútra častíc, pričom súčasne dochádza ku zväčšeniu objemu pri fázovej premene vody na ľad v lúmenoch buniek, čo spôsobuje narušenie kryštalickej štruktúry celulózy a zvyšuje jej prístupnosť v následných procesoch hydrolýzy.

Štruktúra lignocelulózy je hustá a obsahuje kryštalickú oblasť, čo sťažuje, aby molekuly vody do nej prenikli. Objem vody v lignocelulózovej štruktúre sa však po vytvorení ľadu zväčšuje a kapacita zadržiavania vody sa zvyšuje s predlžovaním doby tuhnutia v určitom rozsahu, čo priaznivejšie vedie k zväčšeniu veľkosti medzier vo vzorkách a zväčšeniu plochy pre atak mikroorganizmov (**Chang a kol. 2011**). Počas procesu mrazenia je nižšia povrchová teplota v porovnaní s vnútornou časťou lignocelulózy (**Chang a kol. 2011**). Keď teplota mrazu klesá, objem voľnej vody v povrchových póroch sa najskôr rozširuje a molekula vody v póroch musí prekonať pri pohybe viskóznou odolnosť, výsledné tlakové gradienty vody majú výrazné poškodiť lignocelulózovú štruktúru (**Chang a kol. 2011**). K adsorpcii molekuly vody dochádza iba v amorfnej oblasti celulózy. Viazaná voda vytvára vodíkové väzby s hydroxylovými skupinami v amorfnej oblasti celulózy. Vnútorný objem lignocelulózovej štruktúry sa zvýši v dôsledku zníženia súdržnosti, tuhé látky zmäknú a dôjde k napučaniu. Deštrukcia lignocelulózovej štruktúry nastáva v dôsledku expanzie objemu vody počas zmrazovania.

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-18-0533.

Použitá literatúra

1. Boháček, S., Fišerová, M., Gigac, J., Pažitný, A., Russ, A., Letko, M., Mikulášik, R., Ihnát, V., 2014: "Metóda zvýšenia prístupnosti lignocelulózových materiálov voči hydrolytickým enzýmom počas výroby biopalív ", Výskumný ústav papiera a celulózy a.s., Bratislava. PA 50076-2014 (IPO SR, 12.12.2014).
2. Pažitný, A., Russ, A., Kuňa, V., Balberčák, J., Ihnát, V., Stankovská, M., Boháček, S., Gigac, J., Medo, P., Schwartz, J., 2016: "Metóda zvýšenia výťažku monosacharidov

počas výroby biopalív z lignocelulóзовých materiálov ", Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Bratislava. PA 50083 – 2016 (IPO SR, 06.12.2016).

3. Dale, B.E.; Moreira, M.J., 1982: Freeze-explosion technique for increasing cellulose hydrolysis. In: Journal Volume: 12; Conference: 4. symposium on biotechnology in energy production and conservation, Gatlinburg, TN, USA.
4. Deng, Y., Qiu, L., Yao, Y., Qin, M., 2018: A technology for strongly improving methane production from rice straw: freeze-thaw pretreatment. RSC Adv. (8): 22643-22651.
5. Echeverria, C., Bazan, G., Gonzalez, J.S., Lescano, L., Pagador, S., Linares, G., 2018: Pre-treatment by Acidification and Freezing on Corn cob Polymers and its Enzymatic Hydrolysis. Asian Journal of Scientific 11 (2): 222-231.
6. Chang, K.L., Thitikorn-amorn, J., Hsieh, J.F., Ou, B.M., Chen, S.H., Ratanakhanokchai, K., Huang, P.J., Chen, S.T., 2011: Enhanced enzymatic conversion with freeze pretreatment of rice straw. Biomass and Bioenergy 35(1): 90-95.
7. Jeong, H.S., Jang, S.K., Kim, H.Y., Yeo, H., Choi, J.W., Choi, I.G., 2016: Effect of freeze storage on hemicellulose degradation and enzymatic hydrolysis by dilute-acid pretreatment of Mongolian oak. Fuel Volume 165: 145-151.
8. Li, J., Wachemo, A.Ch., Yuan, H., Zuo, X., Li, X., 2019a: Natural freezing-thawing pretreatment of corn stalk for enhancing anaerobic digestion performance. Bioresource Technology 288: 121518.
9. Li, J., Wachemo, A.Ch., Yu, G., Li, X., 2019b: Enhanced anaerobic digestion performance of corn stalk pretreated with freezing-thawing and ammonia: An experimental and theoretical study. Journal of Cleaner Production, Available online 2 November 2019, 119112.
10. Rooni, V., Raud, M., Kikas, T., 2017: The freezing pre-treatment of lignocellulosic material: A cheap alternative for Nordic countries. Energy 139: 1-7.
11. Smichi, N., Messaoudi, Y., Moujahed, N., Gargouri, M., 2016: Ethanol production from halophyte *Juncus maritimus* using freezing and thawing biomass pretreatment. Renewable Energy 85: 1357-1361.
12. Su, T.C.H., Fang, Z., 2017: One-pot microwave-assisted hydrolysis of cellulose and hemicellulose in selected tropical plant wastes by NaOH-freeze pretreatment. ACS Sustainable Chem. Eng. 2017, 5, 6: 5166-5174.
13. Wang, X.M., Wang, L.J., Yu, M., Chen, H., 2013: Freeze-thaw and sulfuric acid pretreatment of wheat straw for fermentable sugar release. Advanced Materials Research (724-725) : 257-260.
14. Yang, Y., Sharma-Shivappa, R.R., Burns, J.C., Cheng, J., 2009: Saccharification and fermentation of dilute-acid-pretreated freeze-dried switchgrass. Energy Fuels 23, 11: 5626-5635.
15. Yuan, H., Lan, Y., Zhu, J., Wachemo, A.Ch., Li, X., Yu, L., 2019: Effect on anaerobic digestion performance of corn stover by freezing-thawing with ammonia pretreatment. Chinese Journal of Chemical Engineering 27(1): 200-207.

Efektívnejšie zhodnocovanie drevnej hmoty z výrezov menších priemerov.

*Vladimír Ihnát, Alois Vojta, Maroš Kováč
Slovenský drevársky výskumný ústav, Bratislava
ihnát@vupc.sk

Marián Slamka
Národné lesnícke centrum, Zvolen

Abstrakt

Efektívnejšie zhodnotenie výrezov nižších kvalitatívnych stupňov je možné dosiahnuť sortimentáciou surového dreva na krátke výrezy menších priemerov. Zatried'ovanie podľa vonkajších vizuálnych znakov a rozmerov guľatiny nemusí práve najvernejšie zohľadňovať úžitkové a technické vlastnosti budúceho reziva, hlavne jeho hustotu, mechanickú pevnosť a modul pružnosti. Správne nastavená spracovateľská kapacita a odbytové podmienky môžu výrazne zvýšiť pridanú hodnotu. Článok sa zaoberá implementáciou nových progresívnych technológií do už zabehnutého systému komplexného spracovania hmoty, konkrétne bezhrotovým lúpaním dýh z krátkych výrezov s malým priemerom, netradičnými metódami porezu guľatiny do priemeru 160 mm na výrobu lepených polotovarov a plnoautomatizovanými linkami na porez guľatiny malých priemerov za účelom zvýšenia efektivity a výťažnosti. Technológia porezu guľatiny pozdĺž jej prirodzenej osi (curve sawing) významne zvyšuje objemovú výťažnosť hotových sortimentov reziva a má svoje opodstatnenie pri výrezoch malých priemerov.

Kľúčové slová: Krátke výrezy, výrezy malých priemerov, guľatina, surové drevo, porez.

Úvod

Myšlienka kaskádového zhodnocovania dreva s cieľom dosiahnuť jeho maximálne zhodnotenie sa nie vždy stotožňuje so zavedenou sortimentáciou surového dreva a následne často aj pevnostných a kvalitatívnych tried reziva. Problém vzniká už pri vizuálnom zatried'ovaní výrezov do kvalitatívnych stupňov podľa tried. Krátkymi výrezmi alebo výrezmi malých priemerov a ich kombináciami je možné u suroviny zatriedenej do nižšieho kvalitatívneho stupňa dosiahnuť jej efektívnejšie využitie. To si však vyžaduje dodatočné investičné náklady a aj zmenu filozofie spracovania a odbytu.

Potreba neustále prehodnocovať využívanie drevnej suroviny nižšej kvality vyplýva z trendu neustále sa znižujúcich zásob dreva vyšších kvalitatívnych stupňov. Jedná sa o skutočnosť, či je na základe disponibilných zásob nastavené spracovanie v drevospracujúcich a celulózo-papierenských podnikoch správne. Pri rastúcich zásobách dreva sa zvyšuje aj podiel suroviny nižšej kvality, na ktorej spracovanie pravdepodobne nie je na Slovensku dostatok kapacít

(Ihnát a kol., 2019). Zo Zelenej správy o lesnom hospodárstve SR za rok 2017 vyplýva, že odhadovaný stav slovenských zásob ihličnatej hmoty v roku 2017 dosahoval cca 200 mil. kubíkov a 280 mil. kubíkov hmoty listnatej, pričom dodávky surového dreva na trh predstavujú pre IV. a V. kvalitatívnu triedu v sumáre cca 1,6 mil kubíkov ihličnatého dreva a cca 2 mil kubíkov dreva listnatého (Tab.1).

Tab.1 Vývoj štruktúry dodávok surového dreva nižšej kvality z lesov SR za posledné roky podľa Zelených správ o lesnom hospodárstve SR (Ihnát a kol., 2019).

Kvalitatívna trieda	roky				
	2013	2014	2015	2016	2017
Ihličnaté drevo (m³)					
IV.	14 115	26 029	19 027	25 648	36 070
V.	897 373	1 207 336	1 202 511	1 428 408	1 593 810
Listnaté drevo (m³)					
IV.	2 934	3 206	3 681	6 169	10 310
V.	2 072 237	2 115 698	2 447 618	2 288 719	2 040 390

Ak podľa Zelených správ za predchádzajúce roky zohľadníme aj dovozy a vývozy zistíme, že sa v roku 2016 na Slovensku nespracovalo ale vyviezlo disponibilných **340 tis. m³** ihličnatej vlákničky kvalitatívnej triedy V. V nasledujúcom roku 2017, kedy sa už štatistiky dovozu a vývozu uvádzali kumulovane pre IV. aj V. kvalitatívnu triedu, disponibilných bolo spolu **380 tis. m³** ihličnatých výrezov (Ihnát a kol., 2019). Zaujímavý vývoj bol zaznamenaný pri listnatej vlákničke, kde sa za rok 2017 výrazne znížil vývoz (Zelená správa, 2018).

Nastavenie systému v spracovateľskom reťazci

Súčasný obdobia progresívneho rastu ekonomiky a zároveň avizovaný začiatok zmien dodávateľsko-odberateľských vzťahov je dobrým štartovacím bodom pre posudzovanie výkonnosti drevospracujúceho priemyslu na Slovensku, ktorý prekonal turbulentné deväťdesiate roky s výraznými zmenami. Snaha o zastavenie vývozu nespracovaného dreva je evidentná. Uvidíme, či nasledujúce obdobie prinesie zmeny aj v oblasti kontroly nielen pohybu, ale aj kvalitatívneho zatriedenia surového dreva. Na druhej strane je potrebné rešpektovať princípy voľného trhu. Slovenská ekonomika je otvorená a v roku 2018 bolo Slovensko dokonca krajinou, ktorá podľa Eurostatu najviac obchodovala s inými členskými štátmi EÚ. Voľný pohyb tovaru a služieb poskytuje pre slovenskú ekonomiku značný profit. Aj preto legislatívne obmedzenia nie sú veľmi žiadatel'né z celospoločenského pohľadu. Riešením je skôr konsolidovať vzájomné vzťahy naprieč priemyslom spracujúcim drevo a dodržiavanie kódexu spracovateľa obnoviteľnej suroviny tak, aby bola deklarovaná jej obnoviteľnosť.

Okrem toho výrazne pokročila doba automatizácie spracovateľských procesov a aj v drevospracujúcom priemysle sa objavuje robotizácia a aplikácia princípov Industry 4.0. Objavujú sa prvky integrovanej výroby, ktorá dokáže efektívnejšie spracovať drevnú hmotu. Je preukázateľné, že modernizované piliarske závody s automatizovanou prevádzkou dokážu

drevnú hmotu spracovávať efektívnejšie a ekonomickejšie. Do úvahy je potrebné brať aj environmentálnu záťaž, ktorej kumulovaný účinok na jednotku spracovanej hmoty je nižší.

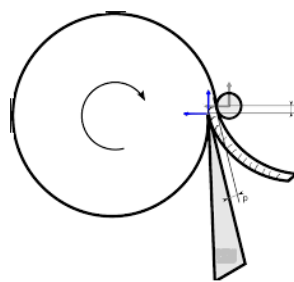
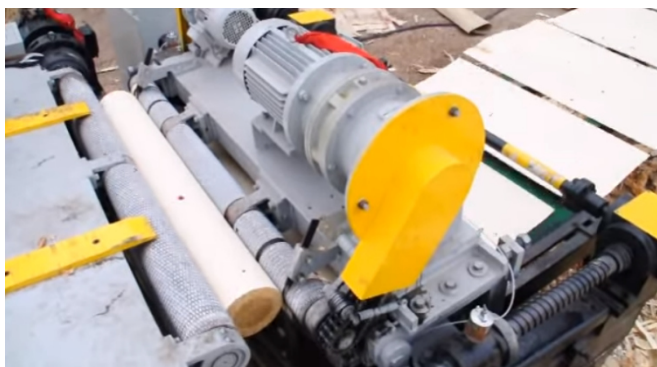
Význam kaskádového využívania drevnej hmoty

Najnovšie trendy v oblasti využívania drevnej hmoty presadzujú myšlienku tzv. kaskádového využívania drevnej hmoty. Hlavnou ideou je nepoužívať drevo iba jednorázovo, keďže jeho obnova predstavuje v ľudskom ponímaní veľké časové obdobie. To, čo dopestuje jedna generácia ľudí, zužitkuje pre svoju potrebu až ďalšia. Preto kaskádové využívanie je spôsob efektívneho viacnásobného zužitkovania, ktoré by sa malo riadiť vždy maximálnym zhodnotením. Jedná sa o akúsi formu viacnásobnej recyklácie až do konečnej likvidácie premenou na využiteľnú energiu, zväčša tepelnú.

Istá forma kaskádového využívania drevnej hmoty sa aplikovala spolu so zavedením triedenia surovej guľatiny na kvalitatívne stupne. Každý kvalitatívny stupeň má určenú trhovú cenu, a to je dôležitý faktor, ktorý má zabráňovať ne hospodárnemu nakladaniu s drevom v tom ktorom kvalitatívnom stupni. Toto rámcové triedenie však nijako nepodporuje úsilie ešte efektívnejšie zužitkovať drevnú hmotu, t.j. nad rámec zavedených kvalitatívnych stupňov. Zatriedovanie podľa vonkajších vizuálnych znakov a rozmerov guľatiny nemusí práve najvernejšie zohľadňovať úžitkové a technické vlastnosti budúceho reziva, hlavne jeho hustotu, mechanickú pevnosť a modul pružnosti.

Spracovanie krátkych výrezov od 120 cm malých priemerov

Súčasný trh s krátkymi výrezmi malých priemerov sú značne obmedzené. Výsledkom toho je, že väčšina tohto zdroja je nedostatočne využívaná a je považovaná za menej výhodnú z hľadiska kvality a nízkej hodnoty. Tieto časti surového dreva sa bez zvláštnej objednávky samostatne na krátke výrezy nesortimentujú a sú združované s inými časťami kmeňov, napriek tomu, že vlastnosti dreva sú priaznivé pre širokú škálu hodnotných výrobkov. Jedná sa o krátke výrezy o dĺžke od 120 cm do 200 cm, s hrúbkou na čape 9 -15 cm, s priemerom strednej hrúbky okolo 20 až 30 cm. Tradičné spôsoby spracovania buď nie sú schopné vyhovieť krátkym výrezom s malým priemerom, alebo výsledná bilancia produktu je príliš nízka na to, aby bola výroba zisková. Na efektívne využitie dreva z tohto zdroja vo forme, ktorá je použiteľná na výrobu vysokohodnotných výrobkov, sú potrebné alternatívne prístupy spracovania napr. technológia bezhrotovej výroby lúpaných dýh (Obr. 1).



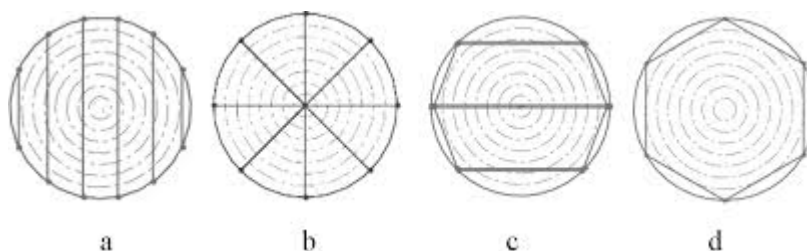
Obr.1 Bezhrotové rotačné lúpanie dýh.

Základ technológie tvorí odkôrňovač a zariadenie na lúpanie dyhy s jej automatickým stohovaním. Táto technológia je vhodná aj pre menšiu prevádzku. Z našich drevín by sa takýmto spôsobom mohol efektívne využívať nielen buk. Vzhľadom na minulé skúsenosti v rámci preglejkárskej výroby sa Slovensko pripravilo o jeden celý segment produktov.

Prípadová štúdia na porovnanie efektívnosti procesov spracovania krátkych výrezov malých priemerov rezaním a lúpaním bola vykonaná v Queenslande na 240 výrezoch dĺžky 2.7 m na mäkkom aj tvrdom austrálskom dreve s priemerom 19, 24 a 28 cm (McGavin a Leggate, 2019). V princípe sa porovnávala pridaná hodnota výsledných produktov, keďže v jednom prípade je výstupom rezivo a v druhom dyha (napr. na výrobu preglejky). Spracovanie bezhrotovým lúpaním v tomto porovnávaní bolo hodnotené veľmi pozitívne.

Spracovanie výrezov do priemeru 160mm

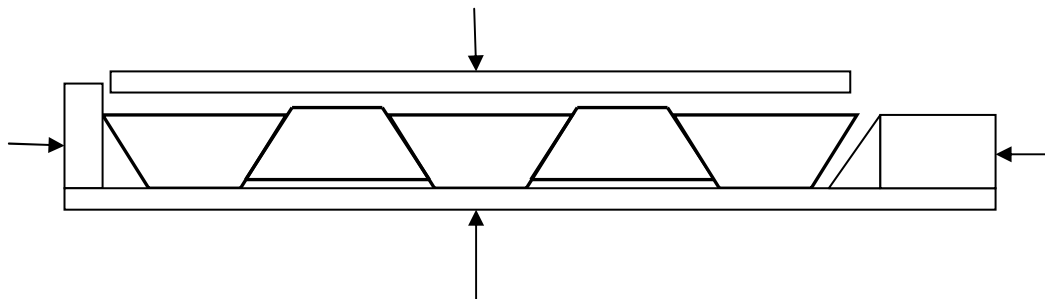
Postupné znižovanie pričného rozmeru spracovanej guľatiny, ktorá vyplýva zo zmeny rozmerovej sortimentácie smerom k nižším priemerom vyplýva potreba venovať sa efektívnemu spracovaniu malých alebo aj malých aj krátkych výrezov na úrovni automatizovaných liniek. Väčšina prípadových štúdií je zameraná na zvyšovanie výťažnosti bez ohľadu na kvalitatívnu stránku. Z tohto dôvodu sa čínski autori, ktorí za výrezy malých priemerov označujú výrezy do 160 mm, sa dokonca venujú aj pre nás netradičným metódam akými je porez trojuholníkový, trapezoidálny a hexagonálny (Rongrong a kol., 2015).



Obr.2 Porezové plány na malorozmerové výrezy (Rongrong a kol., 2015).

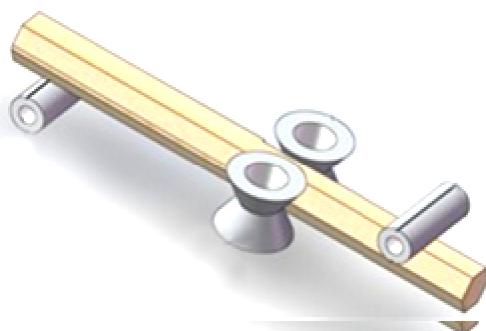
a) porez na ostro b) porez trojuholníkový c) porez trapezoidný d) porez hexagonálny.

Výťažnosť zisťovali pre priemery 80, 100 a 120 mm, pričom pre trojuholníkový porez dosahovali cca 56 % , trapezoidný 62% a hexagonálny cca 82%. Rezivo je určené pre ďalšie lepenie lamelovaním. Rezivo (hlavne profily) trojuholníkového tvaru sa už začína objavovať v predaji napr. pri rýchlorastúcich stromoch, ako je napr. paulovnia. Trapezoidný profil je z pohľadu prípravy plošných prvkov realizovateľný avšak relatívne nízka výťažnosť a náročnosť prípravy (Obr.3) oproti pravouhlým profilom ho značne znevýhodňujú.

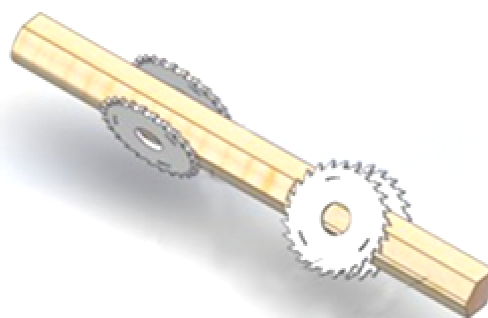


Obr.3 Príprava plošných lamelovaných dosiek z trapezoidných profilov.

Využitie hlavne žrd'oviny na účely napríklad stavebných stojín je možné riešiť hexagonálnym opracovaním. V našich podmienkach na výrobu drevených stĺpov sa však najčastejšie využíva okružovanie. Hranaté plochy však môžu predstavovať istú výhodu pri tvorbe prípadných spojov, nadpájaní resp. kotvení dodatočných prvkov. Pre žiadané efektívnejšie spracovanie drevnej suroviny v tomto prípade je potrebné do výrobného cyklu zaradiť odkôrnenie a zvoliť spôsob opracovania priamo štiepkovaním/trieskovaním (Obr.4a) s dodatočným využitím aj kôry aj štiepky. Veľmi podobné riešenie predstavuje profilovanie za účelom tvorby stavebných prvkov zrubových konštrukcií.



a) štiepkovacie/trieskovacie profilovacie agregáty



b) agregované orezávanie

Obr.4 Varianty technického riešenia spracovania výrezov malých priemerov hexagonálnym porezom (Rongrong a kol., 2015).

Spracovanie výrezov priemeru 20-28 cm

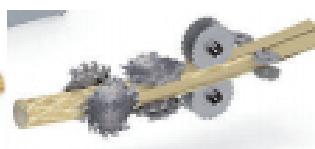
V poslednej dobe je možné si všimnúť, že pribudlo výrobcov porezových liniek na piliarske výrezy s malým priemerom. Je zrejme, že zariadenia už majú vychytené nedostatky z čias počiatku agregovaných plnoautomatizovaných liniek, ktoré väčšinou vyplývali z toho, že neboli schopné zabezpečovať maximálnu kvalitu porezu pri niekoľko hodinových kontinuálnych porezoch bez prestávky. Prejavovalo sa to nadmernými vibráciami a postupným opotrebovaním úložných mechanizmov, rezných nástrojov a pod. Aj keď plnoautomatizované systémy na porez výrezov sú už vytvorené aj pre kotúčové aj pásové píly, predsa len, hlavne kvôli svojej rýchlosti sa javí, že pílenie dvojicami kotúčov (v spojení so štiepkovacími agregátmi) má akoby navrch. Používanie rámových píl v tomto smere samozrejme ustúpilo do úzadia.



a) Skenovanie



b) Polohovanie a centrovanie



c) Agregované opracovanie



d) Rozmietanie reziva

Obr.5 Plnoautomatický porez výrezov malých priemerov.

Technológia porezu guľatiny pozdĺž jej prirodzenej osi (Curve sawing)

Obr.6 Porez guľatiny pozdĺž jej prirodzenej rastovej osi (curve sawing).

Záver

27

úrovne a s tým spojený aj väčší záujem o ochranu životného prostredia a lesov. Spracovateľský trh pre menej kvalitné drevo je na Slovensku vo svojej podstate definovaný. Väčšina použiteľného sortimentu je klasifikovaná ako vláknina, ktorú si podelí drevospracujúci priemysel na výrobu drevotrieskových dosiek v prípade ihličnatej vlákny a papierenský priemysel na výrobu buničiny v prípade listnatej vlákny. Rezerva na zníženie vývozu pri vlákne už existuje pri ihličnatej surovine. Ďalšia štatisticky vznikajúca rezerva predstavuje drevo, ktoré sa využíva na energetické účely. Spotreba lesných palivových štiepok sa znížila o 30 tis. ton na úroveň 580 tis. ton. Dôvodmi poklesu sú stagnácia spotreby v centrálnych zdrojoch tepla a energetike, dostatočná ponuka štiepok z nelesných zdrojov a vyššie náklady na výrobu a dopravu štiepok z lesných pozemkov (Zelená správa, 2018).

Dôležitým faktorom je, že momentálne nevieme, či proces zatried'ovania surového dreva do kvalitatívnych tried je dostatočne kontrolovaný a či nedochádza k netransparentnému podhodnocovaniu kvality drevnej suroviny.

Vytvorenie nového segmentu na spracovanie krátkych výrezov s malými priemermi vytvára technické predpoklady na efektívnejšie zhodnocovanie drevnej hmoty hlavne nižšej kvality popri už zavedeným veľkokapacitným spracovateľským štruktúram. Je potrebné poznamenať, že modely na takéto spracovanie už vo svete existujú a že výrobcovia technických zariadení tento trend neopomínajú.

„Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na Základe Zmluvy č. APVV-16-0487“.

Literatúra

1. Celulózo-papierenský priemysel SR v roku 2018. ZCPP SR, Apríl 2019.
2. Hamner, P., White, M., Araman, P., 2006: The effect of curve sawing two-sided cants from small-diameter hardwood sawlogs on lumber and pallet part yields. Forest product journal 56(10): 80-85.
3. Ihnát, V., Slamka, M., Boháček, Š., Russ, A., Opálená, E., 2019: Využitie drevnej suroviny nižšej kvality zo Slovenska. In: Zborník výskumných prác. Január 2019. Centrum pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu. Bratislava. Str. 4-11. Dostupné online: www.centrumdp.sk.
4. McGavin, R. L., Leggate, W., 2019: Comparison of Processing Methods for Small-diameter Logs: Sawing versus Rotary Peeling. BioResources 14(1):1545-1563.
5. Rongrong, L., Pingxiang, C., Xiaolei, G., Futang, J., Ekevad, M., Wang, X. A. 2015: Novel sawing method for small-diameter log. Wood research 60(2):293-300.
6. <http://www.hewsaw.com/en>
7. Správa o lesnom hospodárstve v Slovenskej republike za rok 2017. ZELENÁ SPRÁVA. MPaRV SR, Národné lesnícke centrum. Bratislava 2018.
8. Správa o lesnom hospodárstve v Slovenskej republike za rok 2016. ZELENÁ SPRÁVA. MPaRV SR, Národné lesnícke centrum. Bratislava 2017.

Vplyv flotácie na obsah lepiivých nečistôt v zberovom papieri

*Kuňa Vladimír, Jozef Balberčák, Monika Stankovská,
Andrej Pažitný, Albert Russ
Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Bratislava
kuna@vupc.sk

Abstrakt

V predkladanom článku sú uvedené výsledky eliminácie lepiivých nečistôt z rôznych druhov zberového papiera procesom flotácie. Pri procese flotácie, bola použitá kombinácia prostriedku pre uvoľňovanie nežiaducich látok zo zberového papiera Prodeink Extra, prostriedku na reguláciu a stabilizáciu peny Prodeink AS10 a modifikovaných mikromletých bentonitov Hydrocol OT a B4. Pri flotačnom čistení vodolátky VL5 s belosťou 53%, bolo kombináciou chemikálií Prodeink Extra, Prodeink AS10 a Hydrocolu OT dosiahnuté zníženie obsahu makrostickies o 58%, obsah popola klesol z 18,5% na 4,5%, belosť sa zvýšila z 53% na 56,4% a znížil sa obsah zvyškovej farby z 385 ppm na 294 ppm. U vodolátky VL1 s belosťou 64% bolo dosiahnuté zníženie obsahu makrostickies o 66%, zníženie obsahu popola o 23,2%, zvýšenie belosti o 1,4% a zníženie obsahu zvyškovej farby z 245 ppm na 194 ppm. U vodolátky VL0 s belosťou 68,3% bol dosiahnutý pokles obsahu makrostickies o 58,1% obsah popola sa znížil z 35,7% na 6,3%, belosť sa zvýšila o 1,1% a obsah zvyškovej farby poklesol zo 157 ppm na 117 ppm.

Kľúčové slová: Makrostickies, flotácia, belosť, plnivo, zvyšková farba.

Úvod

V literatúre sú opísané početné prístupy vytvorenia použiteľného modelu flotácie. Jeden všeobecný model flotácie je označovaný ako „Pravdepodobnostný model“, pri ktorom je flotačný proces rozdelený na jednoduché základné kroky. Schumann (1942) založil svoju teóriu pravdepodobnosti na hypotéze (Gaudina 1932), že flotačný proces môže byť rozdelený na tri hlavné kroky. Schumann vyslovil pravdepodobnosť úspešnej flotácie častice ako výsledok troch hlavných flotačných krokov. Bolo zistené, že jednotlivé pravdepodobnosti pre danú časticu nie sú korelované:

$$P_{\text{flotation}} = P_{(C)}P_{(A)}P_{(R)} \quad (1)$$

kde $P_{(C)}$ je pravdepodobnosť úspešnej kolízie bublín a atramentových častíc, $P_{(A)}$ je pravdepodobnosť adhézie častice atramentu a bubliny a $P_{(R)}$ je pravdepodobnosť stabilizácie a odstránenia komplexu atramentovej častice a bubliny z buničiny. Počas úspešnej kolízie medzi časticou atramentu a vzduchovou bublinou je medzi nimi vytvorený tenký film. Aby došlo k prílepeniu, tenký film sa musí pretrhnúť a trojfázový kontakt rozšíriť v *kontaktnej*

dobe. Vzniká teda *doba indukcie*, ktorá je súčtom *doby pretrhnutia* a prípadne doby trojfázovej expanzie kontaktov. Musí byť ale menšia, ako kontaktná doba (Schulze 1983). Flotačný model podľa Tomlinsona (Tomlinson 1972) predefinoval poslednú pravdepodobnosť v rovnici (1), čo vedie k celkovej pravdepodobnosti v nasledujúcej forme:

$$P_{\text{flotation}} = P_{(C)}P_{(A)}P_{(E)}P_{(F)} \quad (2)$$

kde $P_{(E)}$ je pravdepodobnosť retencie a stúpania častice atramentu cez kvapalinu a $P_{(F)}$ je pravdepodobnosť, že častica je zadržaná v pene.

Niektoré modely jednoducho $P_{(E)}$ definujú ako:

$$P_{(E)} = 1 - P_{(D)}$$

kde $P_{(D)}$ je miera oddelenia (Dorris 1993)

Ostatné flotačné modely sú označované ako „Chemical Kintetic Models“. Tieto modely sú založené na analógii medzi kinetikou chemickej reakcie a flotáciou v dôsledku toho, že agregátové formy bubliniek a častíc sú výsledkom kolízií. Podobne, v chemickom priemysle reakčná kinetika elementárnej akcie je kolízia medzi dvoma sférami. Príklady „Chemical Kintetic Models“ možno nájsť v literatúre (Jancarek 1964 a 1968, Lengler 1972 a Schultze 1991)

Zmiešané modely flotačného procesu sa pokúšajú skombinovať predstavy použité v „Chemical Kintetic Models“ s modelmi v pravdepodobnostných modeloch. Jeden, všeobecne akceptovaný model môže opisovať schopnosť atramentu flotovať, ako zmenu častice atramentu za jednotku času v danom objeme. Takáto zmena závisí od počtu kolízií medzi časticou a bublinou v jednotkovom objeme za jednotku času (reprezentovaný z_c , n_p , n_b , kde z_c je rýchlostná konštanta a n_p a n_b je počet častíc a bublín) a na už spomenutých individuálnych pravdepodobnostiach interakcie $P_{(C)}$, $P_{(A)}$, a $P_{(R)}$:

$$dn_p / dt = - z_c n_p n_b P_{(C)} P_{(A)} P_{(R)} \quad (3)$$

$P_{(C)}$ závisí od veľkosti častíc a veľkosti bublín, ako aj od hydrodynamických pomerov; $P_{(A)}$ od pomeru veľkostí farebných častíc a veľkosti bublín, hydrofóbnosti a doby kontaktu; a $P_{(R)}$ od hmotnosti častíc, kontaktného uhla, konzistencie a hydrodynamiky prietoku (Dorris 1989). Výsledkom takýchto závislostí je, že na účinnosť flotačného procesu vplyva povrchová a koloidná chémia systému, ako aj typy použitých zariadení pre dispergáciu vzduchu, miešanie a separáciu peny. Vynikajúce práce existujú, ktoré detailne opisujú pravdepodobnosť každého elementárneho kroku [Schulze 1983 a 1991, Pan 1996, 1994 a 1992).

Flotácia v deinking procese

Vo flotácii sa rozdelí veľká škála častíc na základe ich povrchových vlastností (Engstrand 2005). Flotácia poskytuje vysoký výťažok vlákien, ale slabé fyzikálne vlastnosti vlákieniny v dôsledku obsahu jemného podielu vlákien (Shammas 2010).

Počas flotácie sa vzduch zavádza do buničiny s nízkou konzistenciou (0,8 - 1,5%) a hydrofóbne častice sú po pripojení k vzduchovým bublinám vynášané na hladinu. Pena obsahujúca pigmenty, ktorá sa vytvorila v procese, sa mechanicky odstráni na vrchu flotačnej bunky, prepadosť alebo vákuom (Lassus 2000). Ako bolo spomenuté, flotácia je založená na povrchových vlastnostiach častíc. Odstraňuje väčšie hydrofóbne častice na rozdiel od prania, pri ktorom sa odstraňujú hydrofilné častice.

Niekoľko čiastkových povrchových chemických procesov prebieha pri flotačnom odfarbovaní. Hlavnými krokmi sú oddelenie atramentu od vlákien, aglomerácia atramentu, flotácia a tvorba peny. Opätovné viazanie sa atramentu na vlákno je nežiaduce, ale nastane a je obzvlášť problémom pre atramenty na báze vody. Aglomerácia častíc atramentu je potrebná na dosiahnutie flotácie, pretože malé častice sa neviažu na bubliny kvôli hydrodynamickým silám. Hybnosť malých častíc je príliš nízka a budú nasledovať prúdovú líniu okolo bubliny, zatiaľ čo väčšie častice sa s ňou zrazia a za priaznivých podmienok sa navzájom ovplyvňujú a pripájajú. Na dosiahnutie aglomerácie a ďalšie zlepšenie chemických interakcií medzi časticami atramentu a vzduchovými bublinami sa používajú kolektory, často vápenaté mydlá mastných kyselín (Engstrand 2005).

Teoreticky by flotácia mala prispieť k účinnému odstraňovaniu mikro stickies, kvôli ich hydrofóbnosti, čo uľahčuje pripojenie lepivých častíc k vzduchovým bublinám podobným spôsobom, ako častíc atramentu. Navyše škodlivé častice, ktoré vstupujú do flotačného stupňa, sú v rozsahu veľkosti, ktorý je pri tejto operácii priaznivý (10-100 μm) vďaka pred triedeniu, kde sa odstráni väčšina veľkých stickies (Engstrand 2005). Výskumníci z Paper Technology Center (CTP) v Grenoble zistili, že 81% mikro stickies sa odstráni v štádiu prvej flotácie. Pozorovali tiež, že stupeň post-flotácie je schopný odstrániť makro aj mikro stickies (Lassus 2000 a Delagoutte 2008).

Väčšina mikro stickies, ktoré boli zavedené do procesu v riediacom kroku po disperzii, sú odstránené v post-flotácii (Delagoutte 2008). Avšak určité podmienky počas flotácie môžu mať za následok zníženie hydrofóbnosti lepivých častíc, čo vedie k nižšej separačnej účinnosti. To môže byť spôsobené tým, že povrchové napätie lepivých častíc je závislé od času, čo vedie k zníženiu povrchového napätia stickies po pridaní chemikálií používaných pri odfarbovaní vo flotačnom stupni. Ďalším dôvodom môže byť adsorpcia povrchovo aktívnych látok na povrchu stickies (Holik 2000). Slabé odstránenie stickies v priaznivom rozsahu veľkostí môže tiež nastať v dôsledku diskovej štruktúry prilnutých častíc, ktoré nie sú odstránené vzduchovými bublinami (Holik 2000).

Laboratórna flotácia

Vplyv rôznych druhov chemikálií a ich kombinácií, bol v laboratórnych podmienkach, aplikovaný na tri typy vodolátok :

- vodolátku VL5 – pozostávajúcu zo zanášky 92,5% zmes novín a časopisov + 7,5% výmet PS2
- vodolátku VL1 – pozostávajúcu zo zanášky 13% zmes novín a časopisov + 79,5% biely kancelársky odpad + 7,5 % výmet PS2
- vodolátku VL0 – pozostávajúcu z 2,5% zmes novín a časopisov + 90% biely kancelársky odpad + 7,5% výmet PS2.

V priebehu laboratórnych testov, boli použité nasledovné chemikálie:

Prodeink Extra – zmes povrchovo aktívnych látok na uvoľnenie nežiadúcich látok zo zberového papiera

Prodeink AS10 – zmes povrchovo aktívnych látok na reguláciu peny pri flotácii

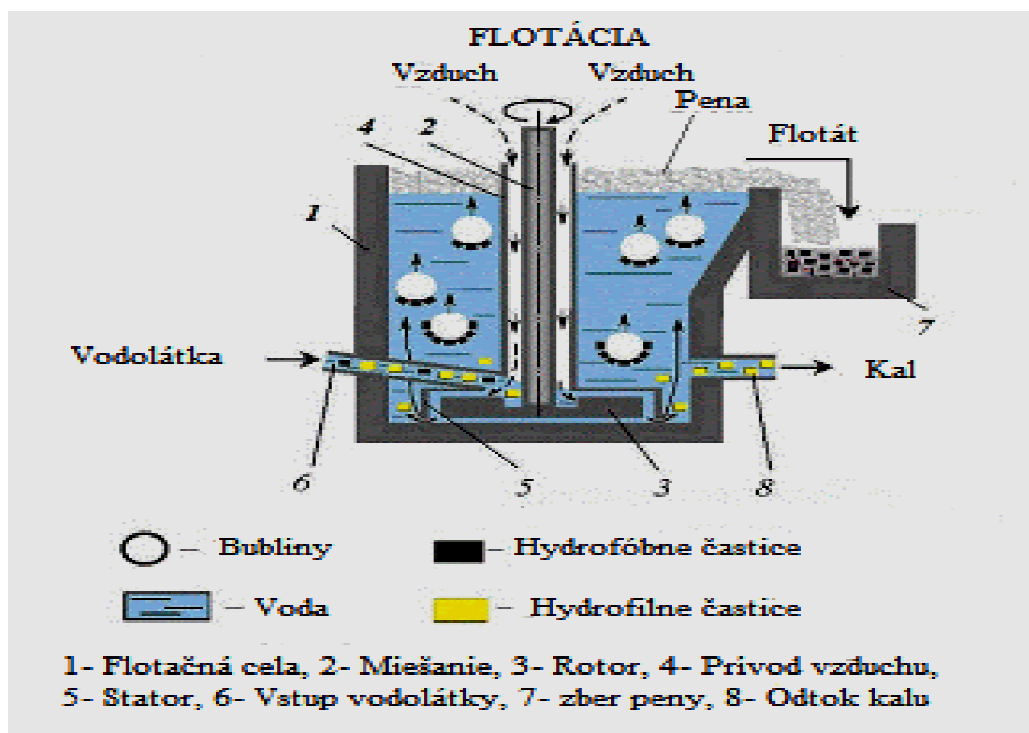
Hydrocol OT – alkalizovaný mikromletý bentonit s priemernou veľkosťou častíc 4 μm (Clariant), HOT

Bentonit 4 – alkalizovaný mikromletý bentonit s priem. veľkosťou častíc 6 μm (POL), B4

Laboratórne skúšky flotácie boli robené vo flotačnej cele, ktorá je znázornená na obr. 1, podľa nižšie uvedeného pracovného postupu.

Postup eliminácie makrostiek pri laboratórnej flotácii

1. Príprava suspenzie ZP o koncentrácii 1,2% a homogenizácia miešaním – 1 min
2. Prídavok chemikálie 1 Prodeink EXTRA
3. Vzorku zamiešať a nechať pôsobiť 30 min
4. Pridať potrebné množstvo chemikálie 2 Prodeink AS10
5. Vzorku zamiešať a nechať pôsobiť 10 minút
6. Pridať potrebné množstvo chem. 3 Hydrocol OT, zamiešať a nechať pôsobiť 10 min
7. Odobrať vzorku v množstve 2,6 litra a preniesť do flotačného zariadenia. Zapnúť miešanie a prívod vzduchu (množstvo vzduchu nastaviť tak, aby jemne bublinkovalo)
8. Priebežne odoberať vyflotovanú penu (čas flotácie 10 min)
9. Po 10 min odstaviť miešanie a vzduch
10. Pripraviť hárky a stanoviť požadované parametre.



Obr.1 Schematický obrázok laboratórnej flotačnej cely.

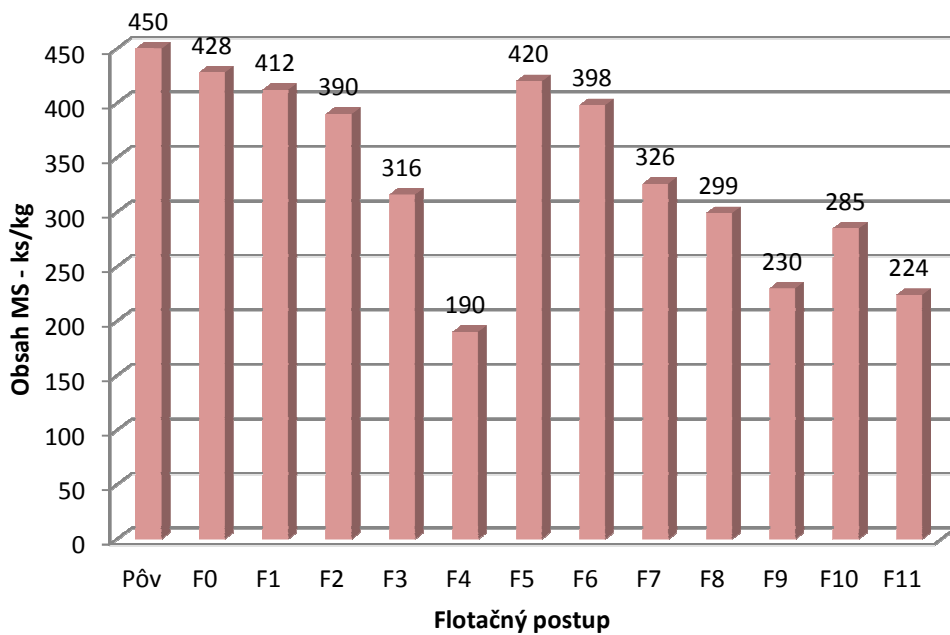
Vodolátka VL5

Výsledky laboratórnych výskumov, aplikácie flotácie pri eliminácii makrostickies z vodolátky VL5, uvádzame v tab. 1 a na obr. 2 až 5.

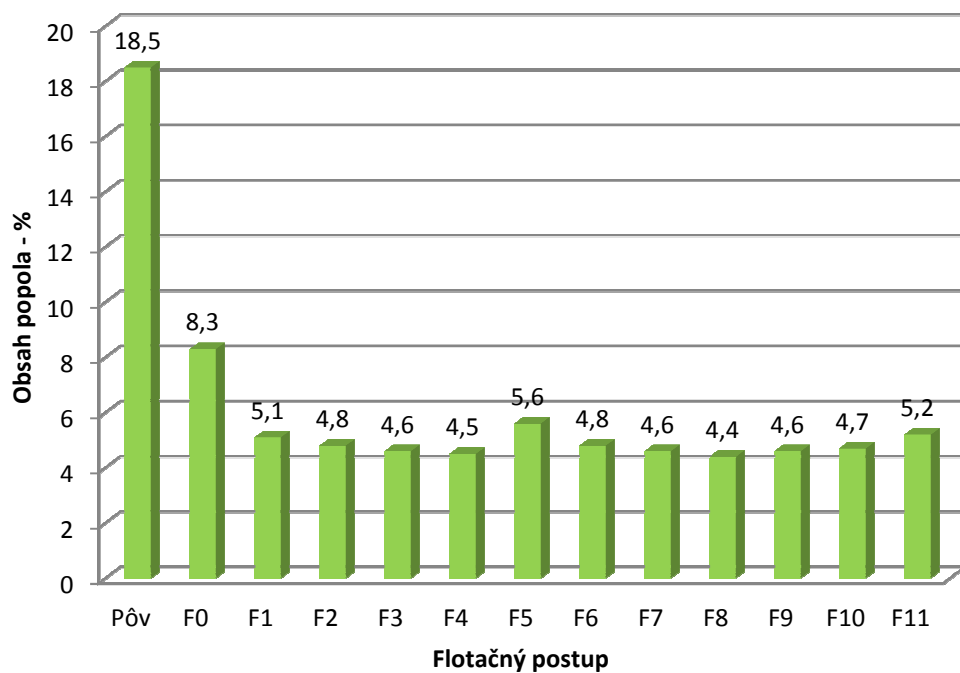
Tab. 1 Vplyv flotácie na vlastnosti vodolátky VL5, belosť 53%.

Vzorka	Prodeink Extra kg/t	Prodeink AS10 kg/t	Hydrocol OT kg/t	Makrostickies ks/kg	Popol %	Belosť ISO %	Zvyšková farba ppm
Pôvodná *	0	0	0	450	18,5	53	385
F0	0	0	0	428	8,3	54,8	369
F1	2	0	0	412	5,1	55,2	351
F2	2	0,5	0	390	4,8	56	318
F3	2	1	0	316	4,6	56,1	306
F4	2	0,5	2	190	4,5	56,4	294
F5	1	0	0	420	5,6	54,8	369
F6	1	0,5	0	398	4,8	55,5	345
F7	1	1	0	326	4,6	56,3	307
F8	1	0,5	2	299	4,4	56	313
F9	1	0,5	4	230	4,6	56,5	287
F10	1	1	2	285	4,7	56,3	295
F11	1	1	4	224	5,2	55,8	321

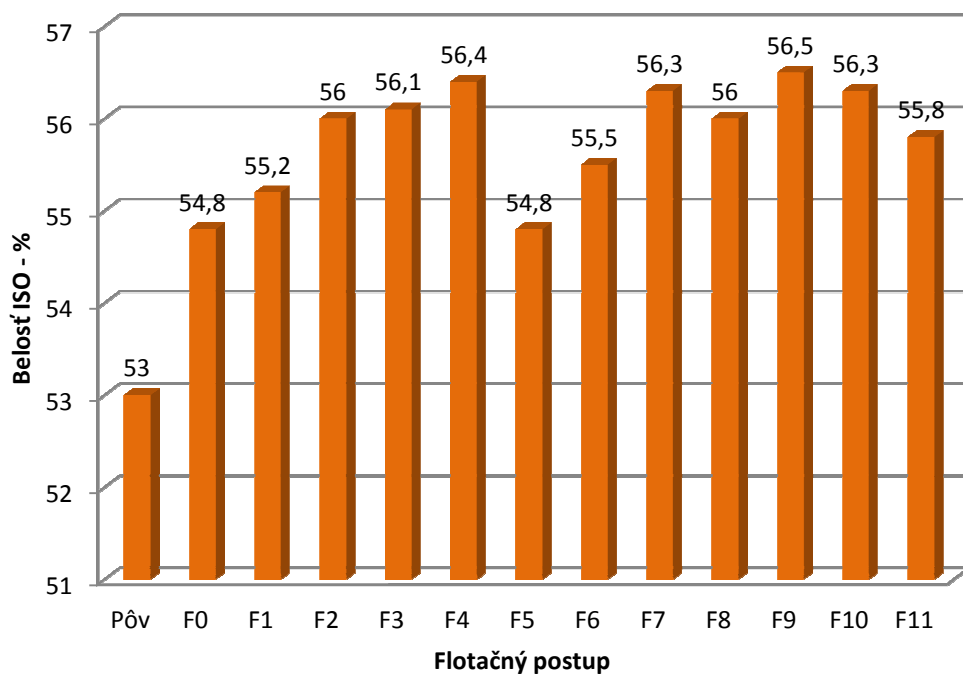
Obr. 2 Vplyv flotácie na obsah makrostickies, vodolátka VL5.

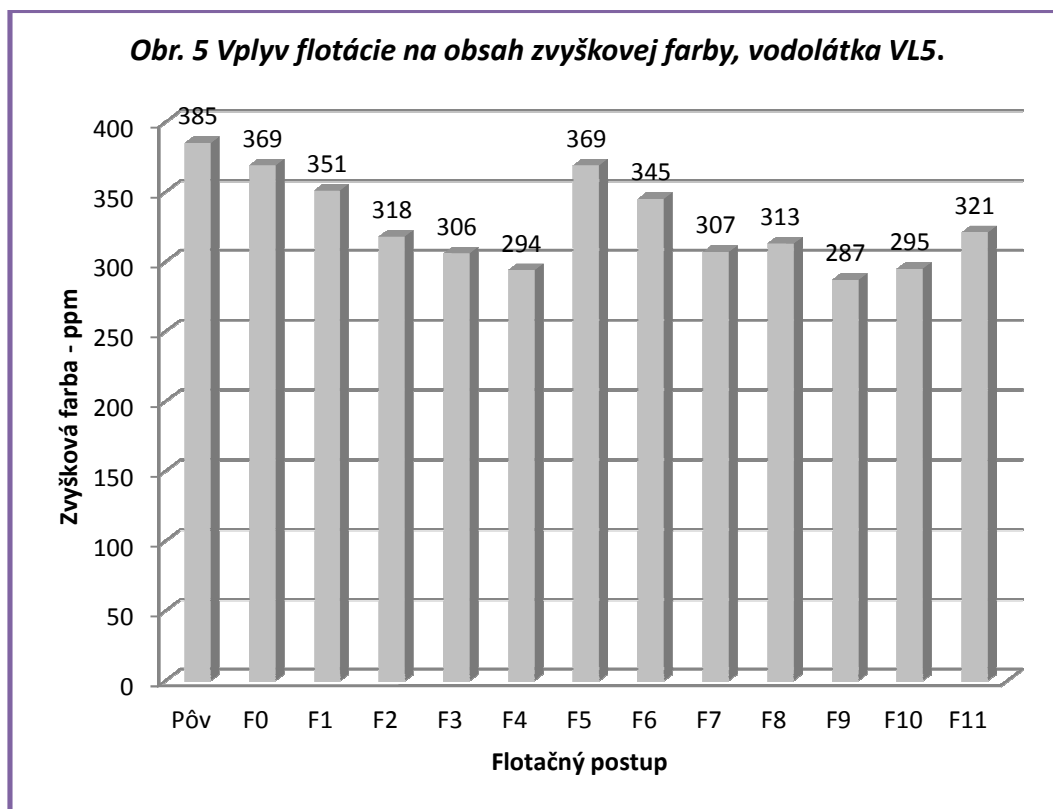


Obr. 3 Vplyv flotácie na obsah popola, vodolátka VL5.



Obr. 4 Vplyv flotácie na belosť, vodolátka VL5.





Vyhodnotenie

Z flotačných postupov boli najlepšie výsledky dosiahnuté pri aplikácii kombinácie chemikálií Prodeink Extra 2 kg/t a.s. vodolátky + Prodeink AS10 0,5 kg/t a.s. vodolátky + Hydrocol OT 2 kg/t a.s. vodolátky. Aplikáciou tohto postupu bolo dosiahnuté :

- zníženie obsahu makrostickies zo 450 na 190 ks/kg, čo predstavuje pokles o 58%,
- zníženie obsahu popola z 18,5% na 4,5%,
- zvýšenie belosti z 53% na 56,4%,
- zníženie obsahu zvyškovej farby z 385 ppm na 294 ppm.

Vodolátka VL1

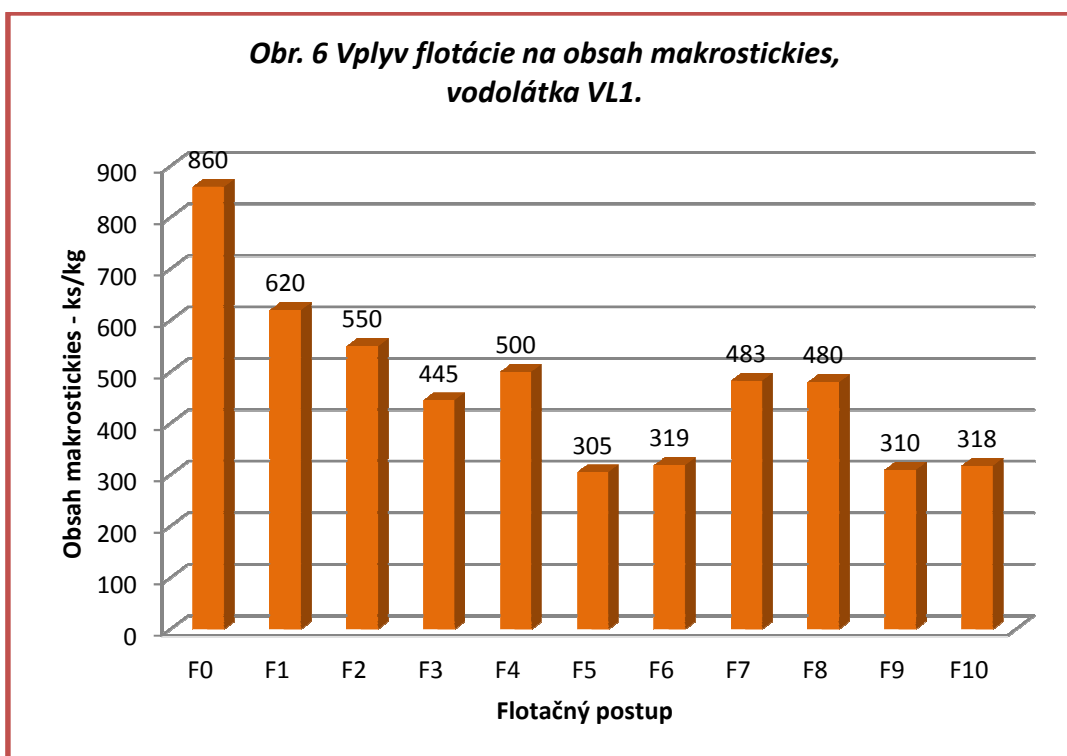
Výsledky laboratórnych skúšok, aplikácie flotácie pri eliminácii makrostickies z vodolátky VL1, uvádzame v tab. 2 a na obr. 6 až 9.

Tab. 2 Vplyv flotácie na vlastnosti vodolátky VL1, belosť 64%.

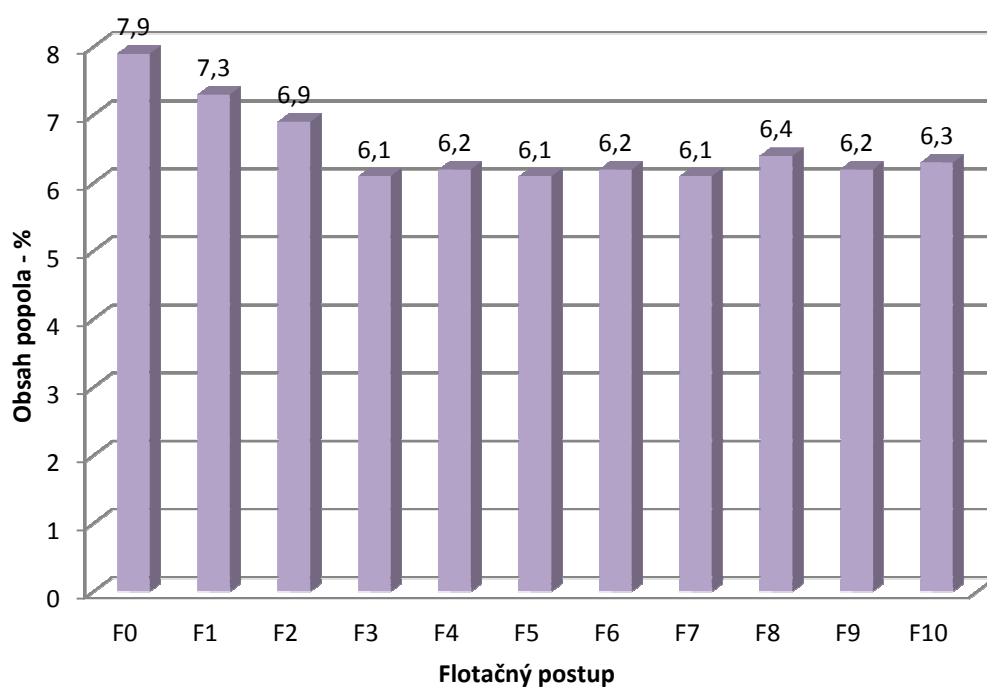
Vzorka	Pro Extra kg/t	Pro AS10 kg/t	Bentonit kg/t	Makrostickies ks/kg	Popol %	Belosť ISO %	Zvyšková farba ppm
Pôvodná *	0	0	0	900	29,3	64	245
F0	1	0	0	860	7,9	64,1	242
F1	1	0,5	0	620	7,3	64,1	227

F2	1	1	0	550	6,9	64,5	225
F3	1	0,5	2 HOT	445	6,1	64,6	223
F4	1	0,5	4 HOT	500	6,2	64,6	225
F5	1	1	2 HOT	305	6,1	65,3	194
F6	1	1	4 HOT	319	6,2	65,2	197
F7	1	0,5	2 B4	483	6,1	64,7	223
F8	1	0,5	4 B4	480	6,4	64,7	224
F9	1	1	2 B4	310	6,2	65,1	195
F10	1	1	4 B4	318	6,3	65	198

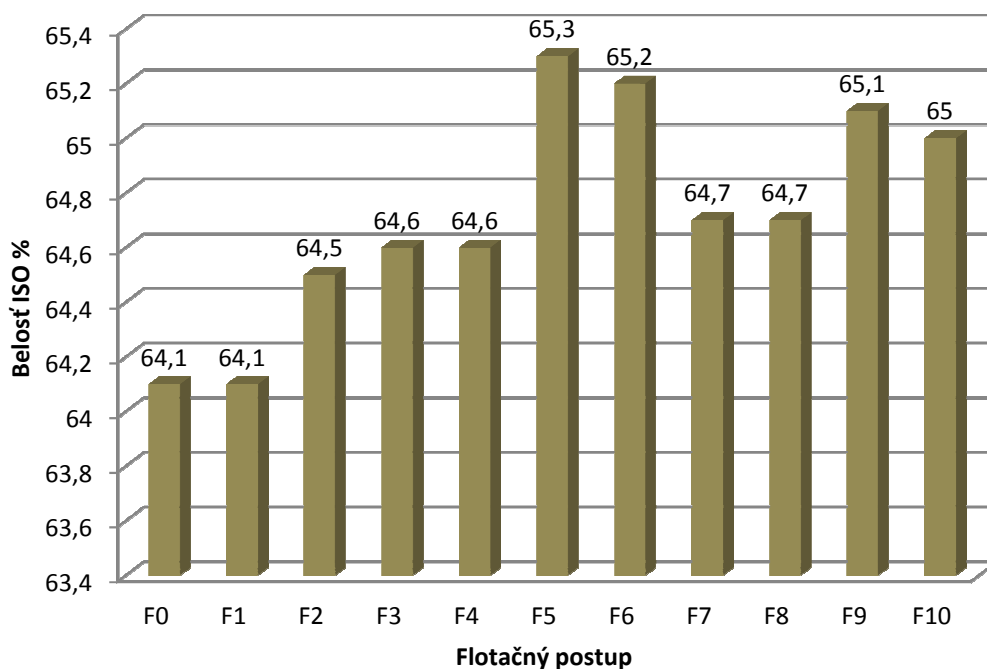
* vzorka bez flotácie

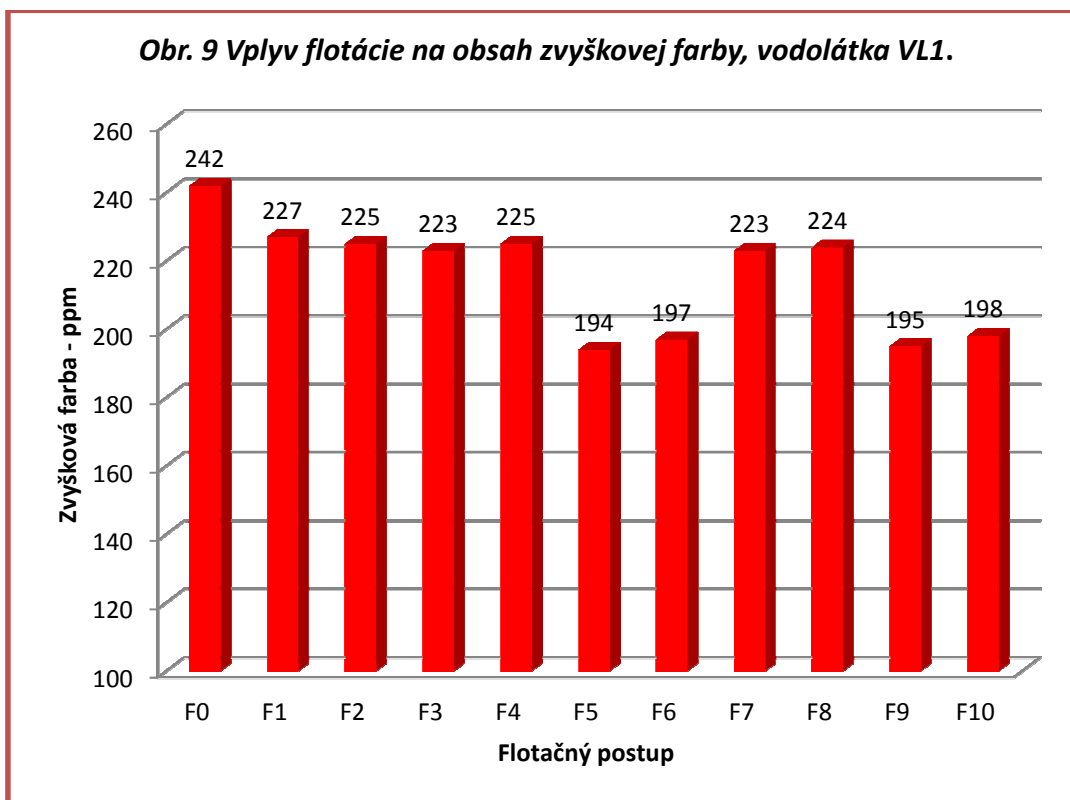


Obr. 7 Vplyv flotácie na obsah popola, vodolátka VL1.



Obr. 8 Vplyv flotácie na belosť, vodolátka VL1.





Vyhodnotenie

Najlepšie výsledky pri eliminácii makrostickies boli dosiahnuté pri trojkombinácii chemikálií: 1kg/t Prodeink Extra + 1kg/t Prodeink AS10 +2 kg/t Hydrocol OT. Touto kombináciou chemikálií bolo dosiahnuté :

- zníženie obsahu makrostickies o 66% (pokles z 900 ks/kg na 305 ks/kg),
- znížil sa obsah popola v suspenzii zberového papiera z 29,3% na 6,1%,
- zvýšila sa belosť zberového papiera zo 64% ISO na 65,3% ISO,
- znížil sa obsah zvyškovej farby z 245 ppm na 194 ppm.

Vodolátka VL0

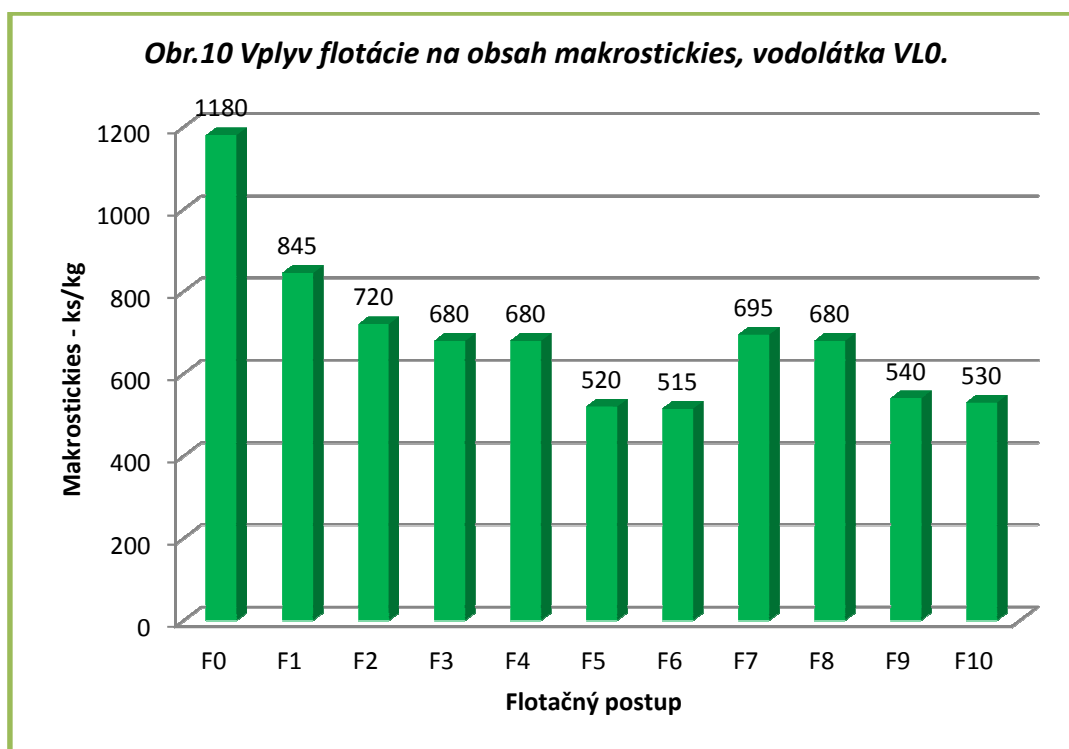
Výsledky laboratórnych skúšok, aplikácie flotácie pri eliminácii makrostickies z vodolátky VL0, uvádzame v tab. 3 a na obr. 10 až 13.

Tab. 3 Vplyv flotácie na vlastnosti vodolátky VL0, belosť 68,3%.

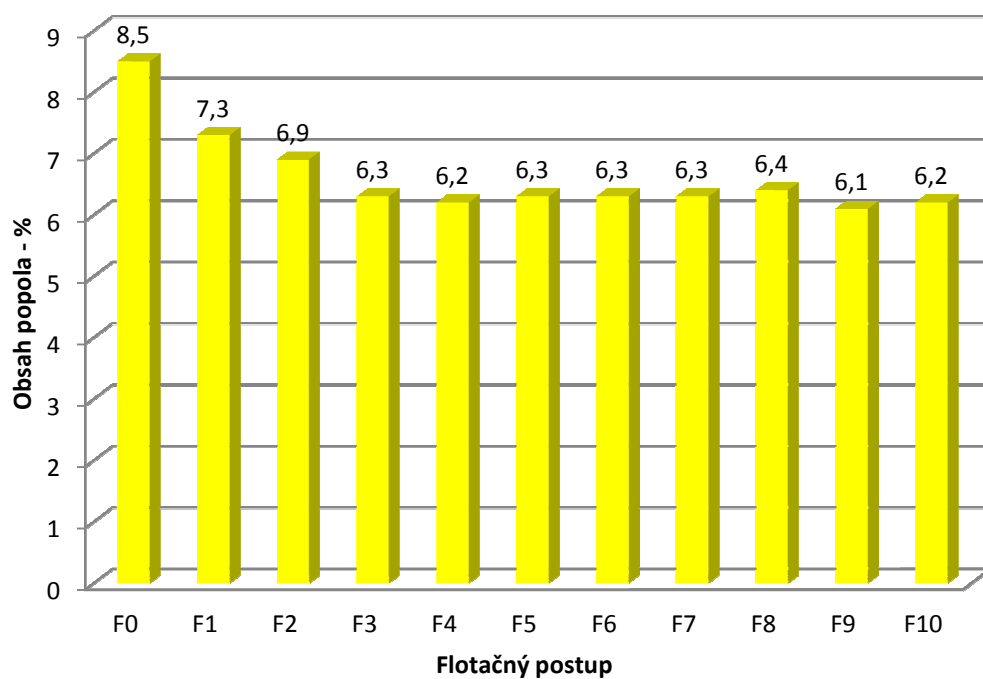
Vzorka	Pro Extra kg/t	Pro AS10 kg/t	Bentonit kg/t	Makrostickies ks/kg	Popol %	Belosť ISO %	Zvyšková farba ppm
Pôvodná *	0	0	0	1230	35,7	68,3	157
F0	1	0	0	1180	8,5	68,5	153
F1	1	0,5	0	845	7,3	68,8	137
F2	1	1	0	720	6,9	69	132

F3	1	0,5	2 HOT	680	6,3	69,3	127
F4	1	0,5	4 HOT	680	6,2	69,3	130
F5	1	1	2 HOT	520	6,3	69,5	117
F6	1	1	4 HOT	515	6,3	69,4	117
F7	1	0,5	2 B4	695	6,3	69,2	120
F8	1	0,5	4 B4	680	6,4	69,2	121
F9	1	1	2 B4	540	6,1	69,2	119
F10	1	1	4 B4	530	6,2	69,2	120

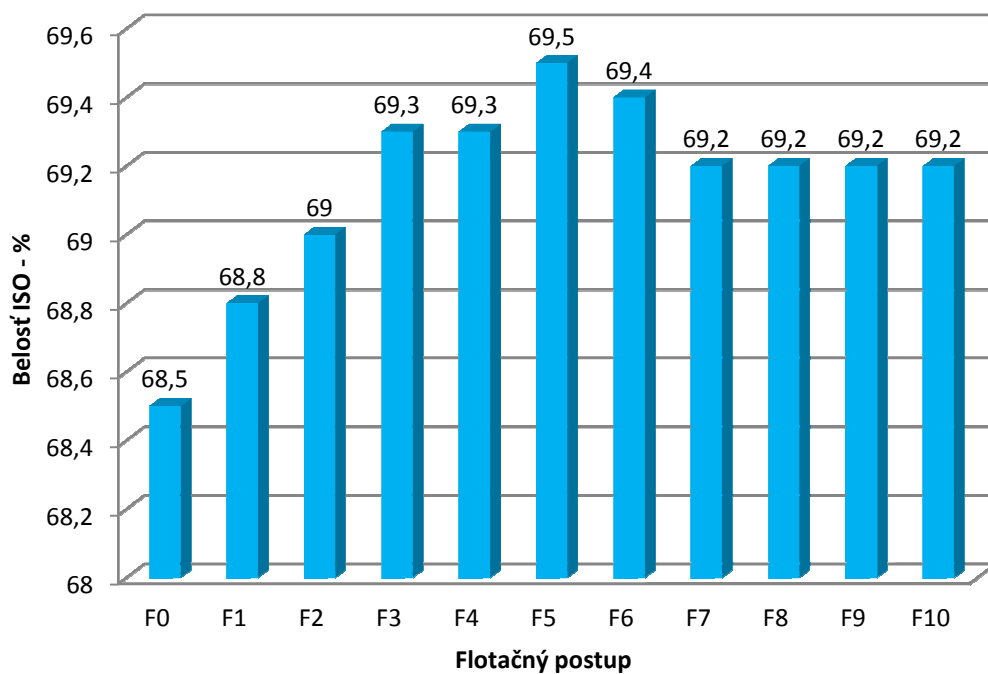
* vzorka bez flotácie



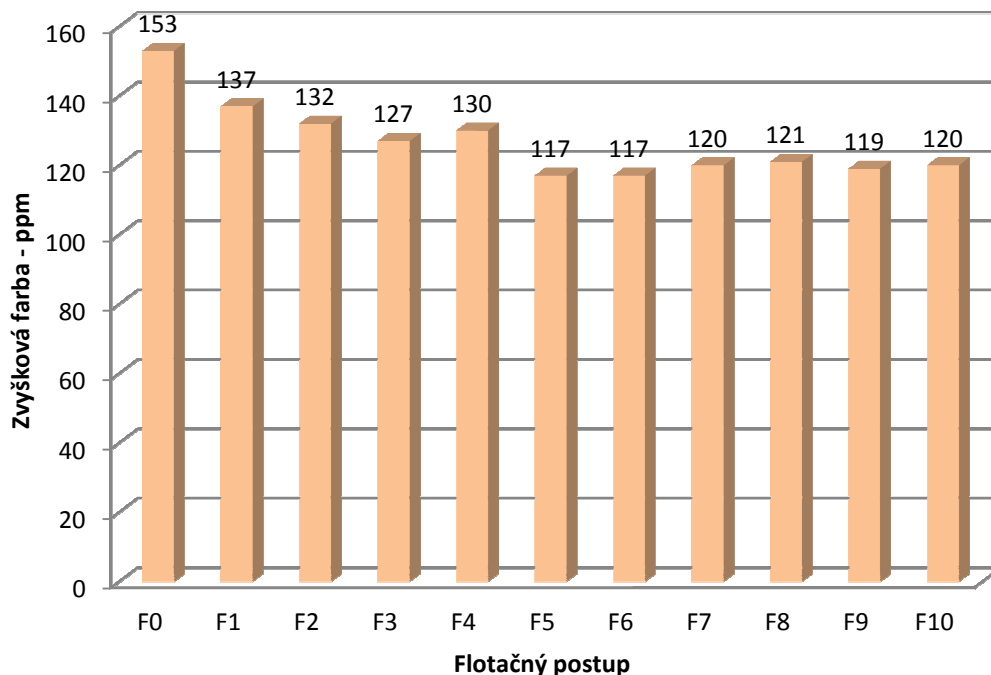
Obr. 11 Vplyv flotácie na obsah popola, vodolátka VL0.



Obr. 12 Vplyv flotácie na belosť, vodolátka VL0.



Obr.13 Vplyv flotácie na obsah zvyškovej farby, vodolátka VL0.



Vyhodnotenie

Najlepšie výsledky pri eliminácii makrostickies procesom flotácie boli dosiahnuté pri kombinácii chemikálií: 1kg/t Prodeink Extra + 1kg/t Prodeink AS10 + 4 kg/t Hydrocol OT. Touto kombináciou chemikálií bolo dosiahnuté :

- zníženie obsahu makrostickies o 58,1% (pokles z 1230 ks/kg na 515 ks/kg),
- znížil sa obsah popola v suspenzii zberového papiera z 35,7% na 6,3%,
- zvýšila sa belosť zberového papiera zo 68,3% ISO na 69,4% ISO,
- znížil sa obsah zvyškovej farby z 157 ppm na 117 ppm.

Použitá literatúra

1. Schumann, R., 1942: Flotation Kinetics. J. phys. Chem., 46: 891.
2. Gaudin, A.M., 1932: Flotation, Chapter 6, McGraw Hill Book Company, New York.
3. Schulze, H.J., 1983: Physio-Chernical Elementary Processes Ln Flotation. VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin.
4. Tomlinson, K.I., Dolotova, I.A., Litovka, KG., 1972: Promyslennom vnedrenii masiny instituts gasgorchimproekt margancevych obogatitel'nyh fabrikach. - Obogascenie nid (Mechanobr.) 17: 19.
5. Dorris, G.M., Nguyen, N., 1993: Flotation of Model Inks. Part 2. Flexo ink Dispersions Without Fibres. T~ Research Forum On Recycling Proceedings: 13-22.

6. Jancarek, J., 1968: Der Einflu der Flotationsmaschinen verschiedener Bauart auf die Magnesitflotation. - Freiburger Forschungsh. A. 446:39.
7. Jancarek, J., 1964: Ein Beitrag ZUT Theorie der Flotationsgeschwindigkeit - Bergakademie 16 46: p.257.
8. Lengler, P., Hofmann, H., 1972: Eine neue Modellvorstellung zur Kinetik der Flotation. Entwicklung der Grundgleichungen. - VDI-Ber. 182: p. 123.
9. Schulze, H.J., 1991: The Fundamentals of Flotation Deinking In Comparison To Mineral Flotation, 1st Research Forum on Recycling Proceedings: 161 - 167, October, 29-31.
10. Dorris, G. et al., 1989: Deinking and Wet End Chemistry. Recycling and the Canadian Pulp and Paper Industry. Research Program Committee of Paprican Report: 1-42.
11. Pan, R., Paulsen, F.G., Johnson, D.A., Bousfield, D.W., 1996: A Global Model For Predicting Flotation Efficiency. Part 1: Model Results and Experimental Studies. Tappi J., 79(4): 177- 185.
12. Pan, R., Paulsen, F.G., Kocer, H., Nerez, R., Johnson, D.A., Bousfield, D. W., 1994: A Global Model For Predicting Flotation Efficiency. Part II: Particle Size and Flotation Rate Predictions, and Experimental Studies and Comparisons. Recycling Symposium Proceedings: 291-301, 15- 18 May.
13. Pan, R., Bousfield, D.W., Johnson, D.A., 1992: Modelling Particle-Bubble Dynamics and Adhesion in Air Bubble-Solid Particle/ Liquid Systems. Pulping Conference Proceedings: 941-956, 1-5 November.
14. Engstrand, P., Johansson, B., 2005: Paper recycling, in The Ljungberg Textbook, KTH Stockholm, Sweden.
15. Shammass, N.K., Wang L.K., Selke, W.A., 2010: Completely closed water systems in paper mills. Flotation Technology, Humana Press: New York. p. 401-427.
16. Lassus, A., 2000: Recycled fiber and deinking. In: Recycled Fiber and deinking. Fapet Oy: Jyväskylä. p. 241-264.
17. Delagoutte, T., 2008: Stickies characterization along the deinking lines of the SCA tissue mills. Grenoble. p. 68.
18. Holik, H., 2000: Unit operations and equipment in recycled fiber processing. Recycled Fiber and Deinking, L. Götsching, Pakarinen, H., Editor 2000, Fapet Oy: Helsinki, Finland. p. 91-201.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy číslo APVV-16-0409.

Procesy mechanického rozvlákňovania drevnej hmoty pri recyklácii menej hodnotného dreveného materiálu.

Vladimír Ihnát, *Henrich Lübke, Maroš Kováč
Slovenský drevársky výskumný ústav, Bratislava
lubke.sdvu@vupc.sk

Jozef Balberčák, Jiří Schwartz
Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Bratislava

Abstrakt

Procesy výroby mechanickej buničiny pre výrobu menej náročného papiera a termo-mechanickej vlákny na výrobu drevovláknitých dosiek sú založené na využití mechanickej energie na separáciu vlákien dreva. Rozdielnosť v jednotlivých spôsoboch je potrebné hľadať v spôsobe prípravy materiálu a v technologických podmienkach rozvlákňovania, hlavne v rozsahu využívaných teplôt. Dosiahnuté parametre mechanických buničín a termo-mechanických vlákien značne závisia od technologického postupu a použitého technického zariadenia, avšak tiež majú svoje hranice, ktoré už nie je možné prekročiť z hľadiska anatomickej štruktúry rozvlákňovaných drevín. Lignifikácia vlákien je dôležitý faktor, ktorý naberá na vážnosti pri ich druhotnej recyklácii. Mechanické rozvlákňovanie sa pri procesoch druhotnej recyklácie aglomerovaných materiálov na báze dreva môže stať prostriedkom ako zmeniť pôvodné využitie drevnej hmoty (up-cycling).

Kľúčové slová: mechanická buničina, termo- mechanická buničina, chemicko- termo-mechanická buničina, termo- mechanická vlákna

Úvod

Proces výroby mechanickej buničiny bol známy podstatne skôr ako výroba chemickej, či polochemickej buničiny. Proces spočíva vo využití mechanickej energie na oddeľovanie vlákien dreva pri jeho mletí. Takýto proces má podstatne vyšší výťažok buničiny 85%- 96% (Vena 2005). V priebehu procesu sa nerozpúšťa lignín, vlákna sú pevnostne slabé, krátke a aj ich životnosť je nižšia. Mechanická buničina má využitie pre menej náročné novinové papiere a pod.

Existujú štyri základné typy výroby mechanickej buničiny: (1) brúsny proces (2) rafinérový mechanický proces (3) termo-mechanický proces a (4) chemicko-termo-mechanický proces (Kramer et al. 2009). Pri prvom spôsobe sa rozvlákňovanie prevádza z výrezov dreva, ostatné tri spôsoby využívajú prvotné štiepkovanie.

(1) **SGW** (Stone Groundwood Pulping) je energeticky náročný proces mechanického rozvlákňovania malých guľatín (brúsne drevo) medzi kameňmi silicon carbide alebo aluminum oxide grits (Martin et al. 2000). Proces je chladený vodou a má vysokú výťažnosť.

Vlákná vyrábané spôsobom SGW však môžu byť veľmi krátke a často je nutná kombinácia s chemickými vláknami. Výrezy určené pre brúsne drevo sú delené na SGW (Stone ground wood), TGW (Temperature ground wood) a PGW (Pressure ground wood).

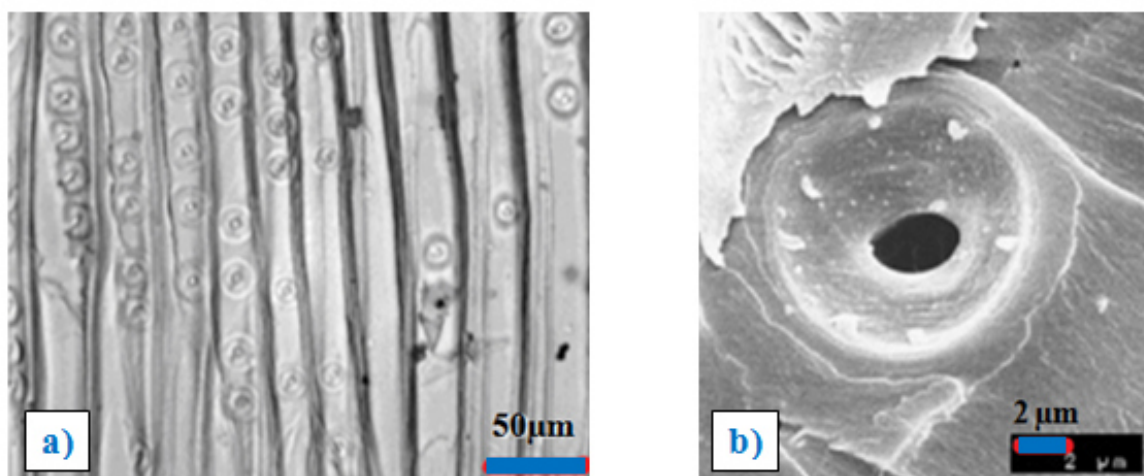
(2) **RMP** (Refiner Mechanical Pulping) predstavuje rozvlákňovanie medzi dvoma drážkovanými diskami so stále vysokým výťažkom. Vlákná je o niečo dlhšie, má vyššiu pevnosť pre ľahšie papiere pre tlač.

(3) **TMP** (thermomechanical pulping) predstavuje diskové rozvlákňovanie predtým naparených zmäknutých drevných štiepok. Produkuje tmavšiu mechanickú buničinu vysokej kvality avšak pri vyšších nákladoch.

(4) **(CTMP)** Chemi-thermomechanical pulping využíva na impregnáciu štiepok siričitan sodný a chelatačné činidlá pri 120-130 °C a mletie v refinéri. Chemická predúprava uľahčuje oddeľovanie vlákna, ktoré sú tak dlhšie a znižuje tvorbu zhlukov. Vlákná sú flexibilnejšie a jasnejšie. Proces je energeticky náročný.

Anatómia dreva vo vzťahu k jeho rozvlákňovaniu

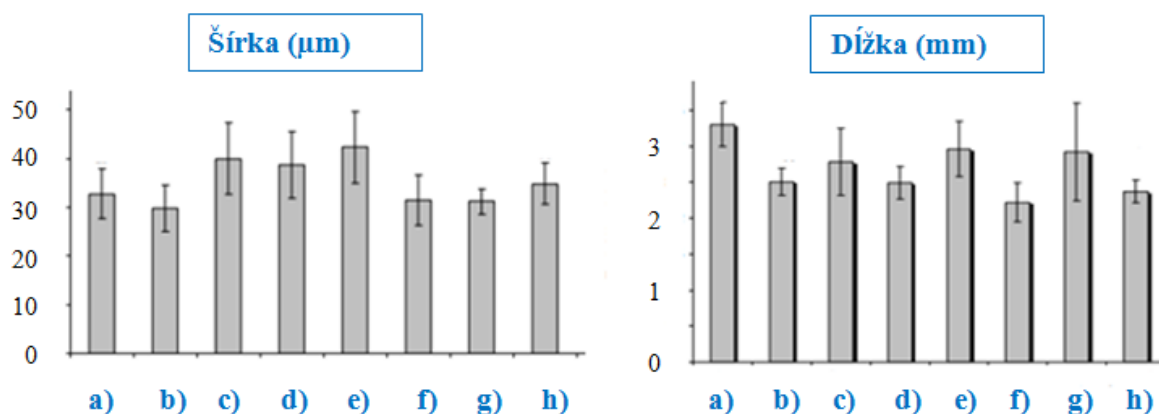
Dnes už dostatočné poznatky anatomickej stavby dreva pomáhajú pochopiť, kde sú hranice možností pri mechanickom rozvlákňovaní. Základné anatomické elementy dreva je možné pozorovať svetelným mikroskopom po predchádzajúcej príprave vzorky macerovanej napr. v zmesi kyseliny octovej a peroxidu, upravenej vhodným farbivom. Pozorovanie detailov akými sú tórusy a pórusy dvojbodiek alebo jednotlivé vrstvy bunkovej steny si vyžaduje skenovaciu elektrónovú mikroskopiu (SEM) (obr. 1).



Obr. 1: a) Snímka pozdĺžnych tracheíd *Picea Abies* získaná svetelným mikroskopom. b) SEM snímka ohraničenej bodky v tlakovom dreve *Picea Abies* (upravené, zdroj: Zamil a Geitmann 2017).

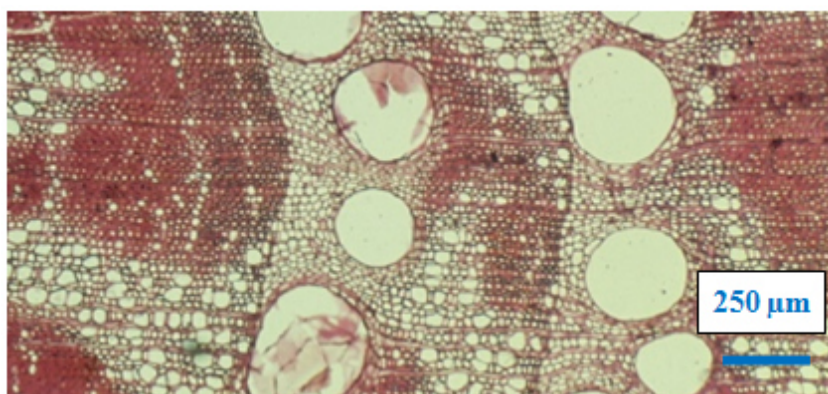
Prevládajúce anatomické elementy ihličnatého dreva sú cievice (87% - 95%) (Požgaj a kol. 1993). Jarné tenkostenné cievice (tracheidy), široké do 40 µm, sú rúrkovitého pozdĺžneho tvaru, v priečnom reze štvoruholníkového alebo viacuholníkového tvaru, a ich priemerná dĺžka je pre smrek 2900 µm, pre borovicu 3100 µm a pre jedľu 4300 µm. Hrúbka ich bunkovej steny je 2-3 µm. Letné tracheidy sú cca 10% dlhšie, hrúbka bunkovej steny je 3-7 µm. Štíhlostný pomer (pomer dĺžky k šírke) vlákna pri ihličnatých drevinách je významný

a má vplyv na vytváranie vzájomných väzieb medzi vláknami. Požgaj a kol. (1997) uvádza štíhlostný pomer 100-300. Variabilitu v rámci jedného druhu dobre popisujú Farsi a Kiaei (2014) (obr. 2).



Obr. 2: Priemerná šírka a dĺžka tracheíd u borovice (Farsi a Kiaei 2014): a) *Pinus sylvestris*, b) *P. ponderosa*, c) *P. sylvestris* Arménia, d) *P. nigra*, e) *P. Sylvestris* Jugoslavia, f) *Picea abies* Jugoslavia, g) *P. abies* Lajim h) *P. abies* Keladashat.

Anatomická skladba listnatých drevín je podstatne zložitejšia. Rozmerové rozdiely medzi cievami v jarnom a letnom dreve sú značné (obr. 3). Cievky (trachey) predstavujú pri topoli a buku 22-37%, pri hrabe 10-15% a pri javore iba 4-8,4%. Tenkostenná rúrkovitá cieva je zložená z cievnych článkov, ktorých jednotlivé dĺžky sú od 200-800 μm s hrúbkou bunečnej steny 1-2 μm. Najdlhšie cievne články majú dreveny jelša, hrab, breza 700-1000 μm, buk a topoľ iba 4-500 μm. Libriformné vlákna majú vretencovitý až rúrkovitý tvar. Majú významné zastúpenie v anatómii listnatých drevín (buk 37-44%, hrab, breza až 65%) a ich rozmery majú značnú variabilitu.



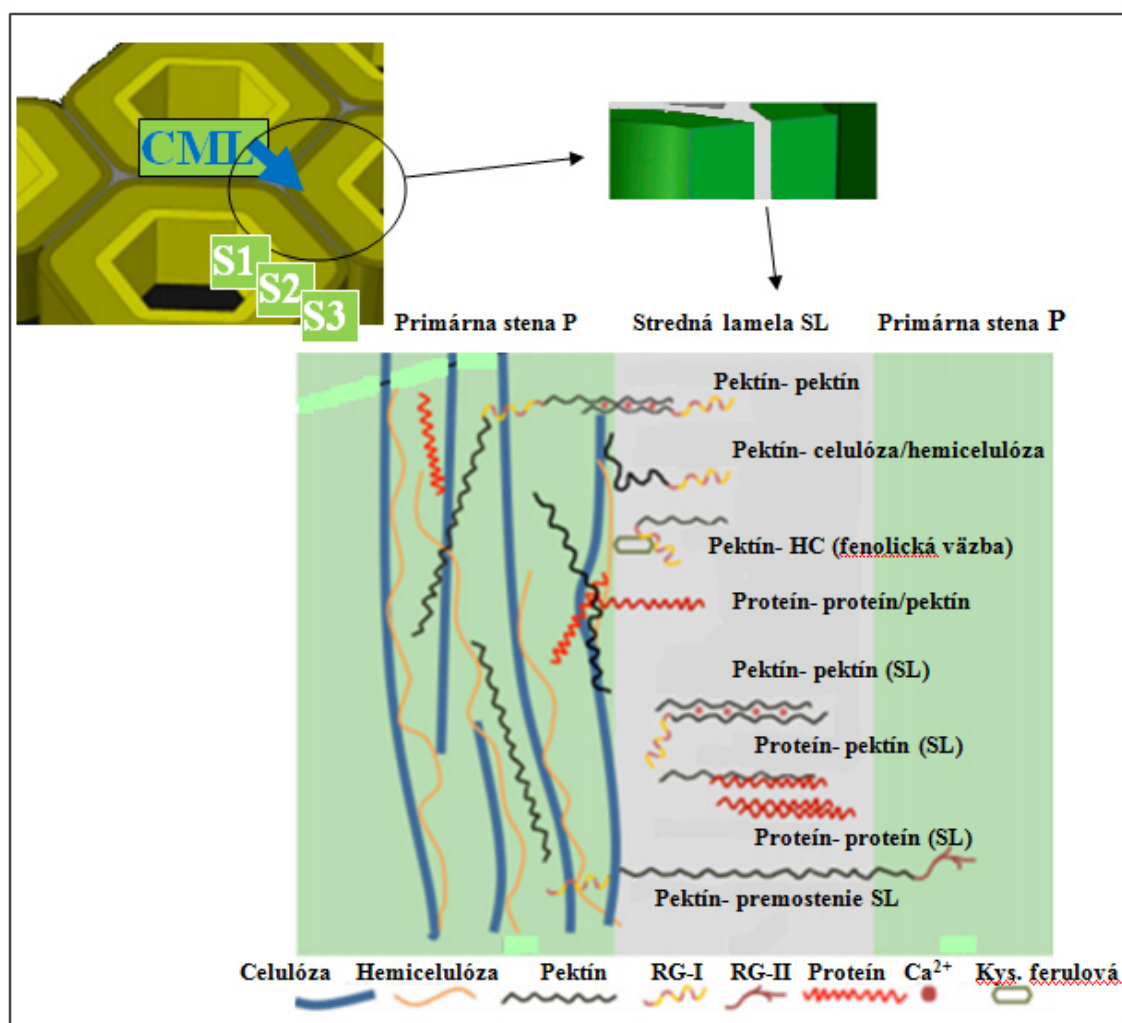
Obr. 3: Pričný rez dreveniny *Quercus Robur*. Jeden z najvýraznejších rozdielov v rozmeroch lúmenov jarných a letných tracheí.

Stredná lamela a mikroskopická stavba bunečnej steny

Mikroskopická stavba bunečnej steny rozoznáva vrstvy primárnej steny **P** a tri vrstvy sekundárnej steny **S1**, **S2** a **S3**. Bunky sú navzájom zlepené materiálom bohatým na pektický polysacharid známy ako stredná lamela (**SL**). Stredná lamela má kľúčovú úlohu pri

udržiavanie štruktúrnej integrity rastlinných tkanív a orgánov, pretože bráni bunkám v separácii alebo klzaní proti sebe. Makromolekulárna organizácia a materiálne vlastnosti SL sú odlišné od buniek susedných primárnych bunkových stien, ktoré obklopujú všetky rastlinné bunky a zabezpečujú im tuhú plášť (Zamil a Geitmann 2017).

V bunkách so sekundárnou stenou je v zásade nemožné rozlíšiť tenkú primárnu stenu od SL. V takýchto prípadoch fyzikálna parametrizácia typicky používa spoločný rozmer (CML) t. j. vrstvu, ktorá obsahuje všetky tri vrstvy - SL a dve vrstvy primárnej bunkovej steny (Obr. 4). V smrekovom xyleme bola zmeraná hrúbka CML v plochách 200 - 400 nm; zatiaľ čo v rohoch to bolo až 1200 nm (Gao et al. 2014)



Obr. 4: Rozličné typy molekulárnych interakcií na rozhraní P-SL a v rámci SL (Zamil a Geitmann 2017). CML - spoločný rozmer primárnej steny (P) a strednej lamely (SL), kedy nie je možné tieto od seba odlíšiť. S1, S2 a S3 sú vrstvy sekundárnej bunkovej steny.

Princíp a mechanizmus rafinácie

Termomechanické rozvlákňovanie je proces výroby drevnej buničiny v rafinérii z predparenej drevnej štiepky. Drevné štiepky sa spracujú nasýtenou parou pri teplote asi 125°C. Šutý (1982) uvádza teplotné rozpätie 100 -145°C, kedy sa mení charakter a vlastnosti izolovaných

vlákien. Toto rozpätie platí všeobecne a pre každú drevinu je špecifické. Lignín v strednej lamele je ešte dostatočne kompaktný a najslabšie miesto vzniká medzi primárnou stenou P a vonkajšou vrstvou sekundárnej steny S1. samozrejme je potrebná vyššie energia na oddelenie vlákien, ale výhody v kvalite vlákna sú viditeľné. Pri tejto nižšej teplote lignín až tak nekondenzuje a netmavne a vlákna sú mäkkšie a svetlejšie. Dôležité je, že povrch nie je pokrytý lignínom úplne (amorfný lignínový obal), ale je pokrytý spleťou celulóзовých fibríl s možnosťou na vznik –OH väzieb.

Lignín a bod skleného prechodu

Lignín je amorfný polymér a podlieha zmenám fyzikálnych vlastností pri zahrievaní, čo vedie k jeho prechodu do sklovitého a gumovitého stavu. Teplota, v ktorej k tomu dôjde, sa označuje ako teplota skleného prechodu T_g (glass transition point). Túto teplotu ovplyvňuje množstvo faktorov, ako je prítomnosť kontaminantov s nízkou molekulovou hmotnosťou (vrátane vody a rozpúšťadiel), molekulová hmotnosť, tepelná história, zosieťovanie atď.

Asplundová vlákna

Všeobecne platí, že v prípade aj tvrdého aj mäkkého dreva pri teplote nad 130°C sa prekročí bod skleného prechodu lignínu. Pri teplote $165\text{--}200^{\circ}\text{C}$ pri torznom namáhaní medzi diskami rafinéra k oddelovaniu vlákien dochádza hlavne v strednej lamele. Výsledný povrch vlákien sa potom stáva hladkým, nefibrilovaným a obklopeným hydrofóbnym lignínom a je ťažké ho solubilizovať. Od vynálezu TMP od Asplunda bolo známe, že defibračná energia klesala so zvyšujúcou sa teplotou. Najmä pri teplotách vyšších ako 150°C (tvrdé drevo) a 160°C (mäkké drevo) dochádza k prudkému poklesu potreby energie. Výsledky testov vykonaných pre vláknité dosky (MDF) odhalili, že teplota rozvlákňovania má významný vplyv na napučiavanie hrúbky dosiek a absorpciu vody doskami. Zistili, že MDF pripravené z vlákien vyrobených pri vysokej teplote buničiny (180°C) vykazovali menšie napučiavanie a absorpciu vody ako MDF vyrobené z vlákien vyrobených pri nízkych teplotách buničiny ($140\text{--}160^{\circ}\text{C}$). Vlákna rafinované nad teplotou skleného prechodu lignínu sú silne kalené pri chladení a sú odolné proti ďalšiemu rozkladu počas následného rafinovania.

Chemicko-termo-mechanické rozvlákňovanie

Konvenčný spôsob výroby CTMP je založený na impregnácii drevnej štiepky chemikáliami pred miernym varením a tlakovým rafinovaním. Najbežnejšou prísadou je siričitan sodný (Na_2SO_3) a hydroxid sodný (NaOH). Takto je možné CTMP vyrobiť s vyššou pevnosťou a svetlosťou pri relatívne nízkych nákladoch. Vysoko výťažkové buničiny sa môžu vyrábať niekoľkými spôsobmi podľa toho, kedy sa sulfonácia za pomoci Na_2SO_3 do procesu zaradi. Výsledkom sulfitovej úpravy drevných štiepok je sulfonácia lignínu, ktorá spôsobuje napučanie a oslabenie lignínovej matrice a následne ovplyvňuje rovinu pretrhnutia vláknitej steny. Ošetrenie siričitanom ovplyvňuje defibráciu drevnej štiepky, čo vedie k buničine s vyšším obsahom vlákna a lepšími pevnostnými vlastnosťami ako TMP.

V primárnej stene je menej celulózy ako v sekundárnej stene. Chemické zloženie, kde dochádza k oddeleniu, ovplyvňuje povrchy vlákien vytvorené pri mechanickom rozvlákňovaní. Druhé chemické činidlo (NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3) podporuje napučiavanie a zmäkčovanie vlákien a zlepšuje rafináciu (vyšší obsah iónov, lepšia regulácia pH). Aj

krátkodobá impregnácia pri vysokej teplote a tlaku podporuje trvalé zmäkčenie lignínu, mimoriadne vysoké výťažky a vynikajúce vlastnosti papiera.

Biomechanické rozvlákňovanie

Pri biomechanickom rozvlákňovaní sa fungálne ošetrí drevná štiepka pred jej mechanickým rozvlákňovaním. Cieľom je znižovanie spotreby energie počas rozvlákňovania. Biomechanická buničina má podobné vlastnosti ako chemicko-termo-mechanická buničina.

Ako najúčinnjšia huba pre mäkké aj tvrdé drevo bola identifikovaná *Ceriporiopsis subvermispota* (Coriolaceae). Americký patent aplikácie *C. subvermispota* na drevinu rodu *pinus* viedol k 42% úspore energie, 32% zlepšeniu burst indexu a 67% zlepšeniu tear indexu. Prekážkou bola neschopnosť tejto huby kolonizovať nesterilizované drevné štiepky. Riešením bolo parenie drevnej štiepky pri atmosférickom tlaku. Iná huba, *Phanerochaete chrysosporium* (Meruliaceae), bola schopná kolonizovať nesterilizované triesky pri svojej optimálnej rastovej teplote 39°C. Na účinné biopulповanie bola potrebná veľmi vysoká dávka inokula 3 kg/tonu suchého dreva. Po pridaní corn steep liquor (CSL) ako lacného zdroja živín na zlepšenie kolonizácie sa potreba inokula znížila na 0,25 kg/tonu suchého dreva.

Huba *Phlebiopsis gigantea* (Meruliaceae) bola identifikovaná ako huba schopná rásť na rôznych tvrdých a mäkkých drevinách a pretože je primárnym kolonizátorom čerstvého dreva, môže účinne konkurovať kontaminujúcim mikroorganizmom. Huba môže dobre rásť pri teplotách až 37°C. Huba sa môže aplikovať na guľatinu bezprostredne po výrube, čím sa umožní začatie biologickej degradácie v lesoch.

Vlastný experiment

Uskutočnili sme recykláciu drevného materiálu po uplynutí doby jeho využívania, ktorý bol pôvodne pripravený **termo-mechanickým** postupom podľa Asplunda a bol použitý na výrobu izolačných drevovláknitých dosiek (DVDN).

Recykláciu sme uskutočnili s jednoduchým zámerom uskutočniť ekologickú prípravu papiera z odpadovej drevovláknitej dosky. Vypočítané množstvo (35 kg) izolačných drevovláknitých dosiek sa v miešacom zariadení zmiešalo so zberovým kartónom (OCC) v pomere 1:1 vo vode o teplote 80°C. Po vzájomnom rozmiešaní zložiek sa uskutočnilo mletie vlákničky na strmokúžeľovom mlyne Jylha 0 s onožením KU-25 so 14° rezným uhlom a zaťaženie motora 36 kW pri 950 ot/min, so sekundovou dĺžkou rezných hrán $L_s = 13,53 \text{ km/s}$. Vyrobené vlákno z odpadového veľkoplošného materiálu na báze dreva bolo charakterizované frakcionáciou. Frakcionácia vlákna sa uskutočnila na frakčnom zariadení podľa Brecht Holla metódami podľa STN 500289. Vlákno bolo charakterizované dobou odvodnenia, množstvom zadržanej vody, bol stanovený stupeň Schopper-Rieglera ($^{\circ}\text{SR}$) a defibrátorové stupne (DS). Defibrátorové stupne vyjadrujú čas v sekundách odvodnenia 128 g vlákničky v 10 litroch vody v príslušnom zariadení. Stanovenia na charakterizáciu vlákna sa uskutočnili trikrát (Tab. 1), uvádzané hodnoty predstavujú priemer týchto stanovení.

Experimentálna výroba papiera

Experimentálna výroba papiera sa uskutočnila na experimentálnej linke VÚPC. Pripravená suspenzia vlákničky o sušine 0,8% tiekla na sito, po odfiltrovaní vody vznikol vlákninový koberec, ktorý však nemal dostatočnú pevnosť na prechod na sušiacie valce. Pridali sme preto

10% buničiny na sušinu vlákniinovej zmesi. Po rozmiešaní sa vytvoril dostatočne pevný vlákniinový koberec na sušenie. Sušenie prebiehalo na sušiacich valcoch o teplote 90 °C – 120°C. Po vysušení a následnom chladení na chladiacich valcoch bola teplota pripraveného papiera 30 °C - 40°C.

Tab. 1: Vlastnosti surovín použitých na výrobu papiera na linke VUPC.

Vzorka		Zber. papier (OCC)	DVDN vlákno DS- 38	Zmes po mletí DVDN a OCC 1:1
Stupne SR		50	13	37
Odvodniteľnosť (sec.)	500 ml	40,91	6,0	22,0
	700ml	95,41	13,8	59,5
	800ml	142,62	23,27	92,3
	triesky	0	7,76	0
Brecht Holl	16	37,375	52,41	45,3
	50	22,330	19,47	20,92
	100	6,410	5,41	9,57
	-100	33,885	12,95	24,21
WRV (%)		130,9	95,7	114,8
Odchýlka WRV		0,94	1,4	1,22

Na takto pripravenom papieri bolo vykonané zisťovanie pevnostných vlastností (Tab. 2).

Tab. 2: Pevnostné vlastnosti vyrobeného papiera na výrobnéj linke VÚPC.

Por. č.	Vlastnosť	Označenie vzorky
		L 2
1.	Plošná hmotnosť (g/m ²)	164
2.	Hrúbka (μm)	459
3.	Objemová hmotnosť (g/cm ³)	0,36
4.	Šírka hárka (mm)	480
5.	Pevnosť v ťahu ¹⁾ (N)	44,7 / 24,0
6.	Index pretrhnutia ¹⁾ (N.m/g)	18,1 / 9,7
7.	Pevnosť v prietlaku (kPa)	147
8.	Index prietlaku (kPam ² /g)	0,9
9.	Odpor proti prieniku vzduchu Gurley (s)	3,3
10.	Odolnosť proti ohnutiu 15°25 mm ¹⁾ (mN)	127 / 87
11.	Vnútna väzbová pevnosť (J/m ²)	74
12.	Pevnosť v dotrhávaní ¹⁾ (mN)	620 / 920
13.	Index dotrhávania ¹⁾ (mNm ² /g)	3,8 / 5,6

¹⁾ výsledná hodnota uvedená v tvare smer pozdĺž / naprieč.

Podmienky skúšania pevnosti v ťahu: šírka vzorky 15 mm, upínacia dĺžka 100 mm, rýchlosť 10 mm/min.

Pevnostné vlastnosti pripraveného papiera sú v porovnaní s vlastnosťami baliaceho papiera nižšie. Pripravený papier je konzistentný a pre praktické využitie je vhodnejší pri vyššej plošnej hmotnosti. Je vhodný napr. ako prekladový papier pre oddelenie vrstiev materiálu/tovaru vzájomne od seba, napr. na oddelenie jednotlivých plechov alebo dosiek s ukončenou povrchovou úpravou.

Experiment s chemicko-termo-mechanickým rozvlákňovaním

Recykláciu drevného doskového materiálu po dobe použitia sme uskutočnili chemicko-termo-mechanickým rozvlákňovaním. Odpadovú drevotrieskovú dosku zo starého nábytku sme upravili dezintegráciou (rozdrvením) na triesky s cieľom zlepšiť prístupnosť varných chemikálií pre ich impregnáciu pri varení. Pri rozdrvení odpadu z DTD dochádza aj ku odseparovaniu uvoľnených vytvrdnutých častíc lepidiel. V prvej fáze laboratórných várok bol simulovaný mierne alkalický bezsírny postup prípravy polobuničiny. Okrem tohto postupu bol pri chemickom spracovaní dezintegrovaného odpadu z DTD použitý i klasický nátronový varný postup. Laboratórne várky sa uskutočnili v 750 ml bombičkách v laboratórnom autokláve. Pre mierne alkalický bezsírny postup prípravy polobuničiny bol použitý roztok pripravený v laboratóriu z čistých chemikálií a jeho zloženie je uvedené v Tab. 3

Tab. 3: Základné charakteristiky varného roztoku.

	Varný roztok
pH	12,1
NaOH (g/l)	25,8
Na ₂ CO ₃ (g/l)	136,8
NaOH, ako (g/l Na ₂ O)	20,00
Na ₂ CO ₃ , ako (g/l Na ₂ O)	80,00
Na ₂ O (g/l)	100,0

Pre dosiahnutie lepšej impregnácie bola predĺžená doba impregnácie, celková doba várky i teplota várky. Várky mierne alkalickým bezsírnym varným postupom prípravy polobuničiny sa uskutočnili za nasledovných podmienok :

Zanáška dezintegrovaného odpadu do bomby	100 g a.s.
Zanáška varného roztoku	7 – 20 % ako Na ₂ O / a.s. drevo
Pomer NaOH/Na ₂ CO ₃ , g/l Na ₂ O	20/80
Hydromodul (úprava výluhom)	4 : 1
Čas impregnácie	20 – 60 min
Teplota impregnácie	125 °C
Celková doba várky	45 – 120 min
Teplota várky	170 °C

Po várke bol uvarený materiál odseparovaný od výluhu, niekoľkonásobne práný horúcou vodou, bol stanovený výťažok a následne bol defibrovaný v laboratórnom mixéri. Po rozvláknení boli jednotlivé vzorky mleté v laboratórnom mlyne Jokro po dobu 30 min

a následne vytriedené v laboratórnom triediči Wewerk na štrbinovom site so štrbinami 0,25 mm. Dobrá látka z triediča bola znovu vymletá na laboratórnom mlyne Jokro na 35°SR. Zo vzoriek buničiny, vymletých na 30 °SR boli pripravené hárky o plošnej hmotnosti 127 g/m², z ktorých boli stanovené: hrúbka, objemová hmotnosť, Gurley, tržné zaťaženie, index pretrhnutia, index dotrhávania, index prietlaku, CMT₃₀ a SCT. Vo výluhu po várke boli stanovené: pH a zvyškové NaOH a Na₂CO₃.

Vyhodnotenie mierne alkalických bezsírnych laboratórnych várok DTD

Z vyhodnotenia podmienok várok dezintegrovaného DTD drevného odpadu mierne alkalickou bezsírnu technológiou a vlastností pripravenej polobuničiny vyplynulo, že pri varení odpadu z DTD značne záleží na hrúbke dezintegrovanej frakcie, kedy pri nižšej dochádza k selektívnejšiemu odbúravaniu lignínu. Nižší podiel neprevarov v polobuničine z dezintegrovaného DTD odpadu tiež svedčí o lepšej impregnácii pri jeho varení. Predlžovaním varnej doby a zvyšovaním zanášky varných chemikálií sa dosiahlo hlbšie odvarenie, čo potvrdzujú nižšie výťažky v prípade varenia DTD dezintegrovaného odpadu, ako aj mierny pokles obsahu zvyškového lignínu v polobuničine.

Z vyhodnotenia mechanických vlastností pre polobuničiny pripravené z dezintegrovaného DTD odpadu stanovených na laboratórnych hárkoch s plošnou hmotnosťou 127 g/m² (Tab. 4.) vyplýva, že pripravená vzorka vyhovuje na výrobu LWM – Light weight medium fluting.

Tab. 4: Laboratórna várka odpadového DTD mierne alkalickou bezsírnu technológiou.

Várka č.	A4/6
Impregnácia pri 125°C (min)	60
Doba várky pri 170°C (min)	60
Zanáška A.A., % Na ₂ O (%)	20
Výťažok (%)	73,2
Obsah neprevarov (%)	13,9
Zvyškový lignín (%)	13,3
pH	8,1
Zvyškový NaOH (g/l)	0
Zvyškový Na ₂ CO ₃ (g/l)	58,1
Plošná hmotnosť (g/m ²)	127
Hrúbka (μm)	267
Objemová hmotnosť (g/cm ³)	0,49
Tržné zaťaženie (kN/m)	2,63
Index pretrhnutia (N.m/g)	20,1
Tržná dĺžka (km)	2,60
Index prietlaku (kPam ² /g)	0,8
CMT ₃₀ (N)	109,0
SCT (kN/m)	1,3
Gurley (sek)	1,9

Záver

Mechanické rozvlákňovanie drevnej hmoty je spôsob prípravy vláknitých materiálov, pri ktorom teplota skleného prechodu lignínu do značnej miery ovplyvňuje vlastnosti vyrobeného vlákna a tým aj jeho použitie buď na výrobu aglomerovaných materiálov na báze dreva alebo na výrobu papierenských výrobkov. Pri procesoch druhej recyklácie aglomerovaných materiálov na báze dreva sa môže stať prostriedkom ako zmeniť pôvodné využitie drevnej hmoty (up-cycling). Pri termo-mechanickom rozvlákňovaní Asplundovej vlákniny je získané vlákno jemnejšie oproti pôvodnému, avšak prekážkou je hydrofóbny lignín a silne kalené vlákna, ktoré bránia ich rafinácii. Dosahované pevnostné vlastnosti takto pripraveného papiera sú tak nižšie. Chemicko-termo-mechanické rozvlákňovanie predstavuje možný spôsob up-cycling recyklácie trieskových, resp. štiepkových aglomerovaných materiálov. Predĺžovaním varnej doby a zvyšovaním zanášky varných chemikálií sa dosiahlo hlbšie odvarenie, čo potvrdzujú nižšie výťažky v prípade varenia DTD, ako aj mierny pokles obsahu zvyškového lignínu v polobuničine. Z vyhodnotenia pevnostných vlastností pre polobuničiny pripravené z dezintegrovaných DTD stanovených na laboratórnych hárkoch s plošnou hmotnosťou 127 g/m² vyplýva, že sú vhodné napr. na výrobu LWM flutingu.

„Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na Základe Zmluvy č. APVV-16-0487“.

Literatúra

1. Farsi, M., Kiaei, M., 2014: Wood physical properties and tracheid dimensions of non-native softwoods in Iran. *Cellulose Chem. Technol.* 48 (5-6): 445-454.
2. Gao, J., Sik, K.J., Nasko, T., Ottaviano, A., Geoffrey, D., 2014 Chemical and ultrastructural changes in compound middle lamella (CML) regions of softwoods thermally modified by the Termovuoto process *Holzforschung* 68 849.
3. Kramer, K.J., Masanet, E., Xu, T., Worrell, E., 2009: Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for the Pulp and Paper Industry. United States Environmental Protection Agency. Pp. 168.
4. Martin, N., Anglani, N., Einstein, D., Khrushch, M., Worrell, E., Price, L.K., 2000: Opportunities to Improve Energy Efficiency and Reduce Greenhouse Gas Emissions in the U.S. Pulp and Paper Industry. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California. Report LBNL-46141.
5. Požgaj, A., Chovanec, D., Kurjatko, S., Babiak, M., 1997: Štruktúra a vlastnosti dreva. *Príroda*, Bratislava, druhé vydanie. 488 s.
6. Šutý, L., 1982: Výroba a vlastností buničín. Alfa, Bratislava 488 s.
7. Vena, P.F., 2005: Thermomechanical pulping (TMP), chemithermomechanical pulping (CTMP) and biothermomechanical pulping (BTMP) of Bugweed (*Solanum Mauritianum*) and *Pinus Patula*. Dissertation thesis. 82 pp.
8. Zamil, M.S., Geitmann, A., 2017: The middle lamella—more than a glue. *Phys. Biol.* 14: 015004.

Vlastnosti palív a popolov v procese energetického využitia lesnej dendromasy

Slávka Tóthová, *Marián Slamka

Národné lesnícke centrum Zvolen

slamka@nlcsk.org

Abstrakt

Hlavnou témou príspevku je hodnotenie vlastností palív a drevných popolov produkovaných v procese energetického využitia lesnej dendromasy na Slovensku.

Vo vzorkách drevných popolov odobraných z lesníckych a drevárskych prevádzok, ktoré používajú kotly na spaľovanie dreva vo forme pilín alebo štiepok najmä zo smrekového a dubového dreva, prípadne s prímесou dreva rýchlorastúcich drevín boli sledované vlastnosti dôležité pri hľadaní možností jeho bezpečnej a ekonomicky efektívnej aplikácie do lesnej pôdy, najmä celkový obsah živín (Ca, K, Mg, P) a hodnoty pH popola. Drevný popol zachytený v roštovom priestore kotlov je alkalický, vápenato-draselný materiál, s priemernou hodnotou pH 11,7, obsahom vápnika 12,6% a draslíka 3,8%.

Kľúčové slová: Drevný popol, hnojivo, živiny.

Abstract

Main topic of this article is the evaluation of properties of fuels and wood ashes being produced in the process of using forest dendromass for energy production in Slovakia. There were studied properties important for possibilities of safe and economically effective use of wood ash as an admixture into forest soils, especially total content of nutrients (Ca, K, Mg, P) and the values of pH for ash in the samples of wood ash. The samples were taken from the plants with forest production and from sawmills, where they use boilers for combustion of wood in form of sawdust or chips, mainly of spruce and oak trees, or eventually from the wood of fast growing trees. Bottom ash is alkaline, lime-potassium material with average value of pH 11.7, content of calcium 12.6% and potassium 3.8%.

Key words: Wood ash, fertilizer, nutrients.

Úvod

Príspevok sa zaoberá vybranými poznatkami o drevných palivách a popoloch, ktoré sme získali pri dlhodobom výskume možností využitia hnojivého potenciálu drevných popolov v rezorte lesného hospodárstva.

Energetický systém pracujúci na báze využívania obnoviteľných zdrojov energie a ich odpadov patrí k ekologicky vhodným systémom. Najvýznamnejším obnoviteľným zdrojom energie na Slovensku je popri slnečnej, vodnej a geotermálnej energii biomasa. Hlavnými producentmi biomasy na energetické využitie sú odvetvia lesného hospodárstva, poľnohospodárstva a drevospracujúceho priemyslu.

Pozitívnych aspektov využívania lesnej biomasy na získanie energie je viac, je to predovšetkým obnoviteľnosť zdroja energie, zníženie emisií látok znečisťujúcich ovzdušie oproti použitiu fosílnych palív, ale aj možnosť využitia vzniknutého tuhého odpadu po spaľovaní dreva - popola ako hnojiva v lesnom ekosystéme. Recykláciou popola z lesnej biomasy formou hnojenia lesných pôd by sa čiastočne uzatvoril kolobeh látok a energie.

Vlastnosti drevného popola, ktoré sú dôležité pri hľadaní možností jeho bezpečnej a ekonomicky efektívnej aplikácie do pôdy, najmä celkový obsah živín, obsah ťažkých kovov, zlúčeniny v ktorých sa vyskytujú a s tým súvisiace hodnoty pH popola závisia od mnohých faktorov. Kvalita drevného popola závisí najmä od druhu, časti a veku spaľovanej dreviny, stanovišťa na ktorom vyrástla, od druhu použitého paliva (štiepky a piliny z odkôrného dreva, kôra (Obr. 1), od technológie spaľovania (typ kotla, výška teploty horenia) a od miesta zachytu popola.



Obr. 1 Palivové štiepky ihličnatých drevín v zásobníku spaľovacieho zariadenia.

Vo všeobecnosti možno drevný popol rozdeliť na popol z roštového priestoru a popol z filtrov tuhých znečisťujúcich látok.

V súčasnosti sú kotle na spaľovanie drevnej biomasy vybavené kvalitnými filtrami, ktoré zabezpečujú kvalitu emitovaných splodín v súlade s náročnými požiadavkami európskej legislatívy v oblasti ochrany ovzdušia.

Najväčšie množstvo predstavuje popol zo spaľovacieho priestoru (Obr. 2), ktorý prepadá cez rošt do zásobníkov na popol, ďalšia časť popola sa zachytáva vo filtroch a časť zostáva usadená na vnútorných stenách kotla, kde zohráva významnú negatívnu úlohu pri korózii vnútorných častí spaľovacích systémov. Pri kotloch s vysoko účinnými odľučovačmi je pomer týchto dvoch chemicky a fyzikálne odlišných druhov popola až 1:1.



Obr. 2 Najväčšie množstvo popola sa získava zo spaľovacieho priestoru kotlov.

Vzorky za účelom získania chemických charakteristík drevných popolov sa odoberali v rokoch 2000 až 2017 najmä z lesníckych a drevárskych prevádzok, ktoré používajú kotly na spaľovanie dreva vo forme pilín alebo štiepok – Quercus Lučenec, Drevosklad Veľké Kozmálovce, Škôlkárske stredisko Jochy a zo SES Tlmače. Čiastkové vzorky sa odoberali náhodne z celej dostupnej partie popola. Údaje o vlastnostiach drevných popolov boli v rokoch 2004 a 2010 doplnené o analýzy vzoriek drevných popolov z nového kotla na spaľovanie biomasy na vykurovanie mesta Dubnica nad Váhom a z kotla na spaľovanie vlastných drevných odpadov, hlavne kôry, v areáli Mondi SCP Ružomberok. V poslednom období bola databáza poznatkov doplnená o vlastnosti popolov z veľkých biomasových kotolní spoločnosti Intech (Hriňová, Hnúšť'a).

V začiatkoch výskumu sme nedisponovali takmer žiadnymi vlastnými údajmi o kvalite drevných popolov z kotlov na spaľovanie biomasy. Prístupné boli pomerne rozsiahle databázy údajov o chemických vlastnostiach asimilačných orgánov, dreva a kôry. Všetky údaje však boli získané v laboratórnych podmienkach, kde popol z lesnej biomasy bol pripravený pri podstatne nižších teplotách (550° C).

Predpokladali sme, že obsah živín a ťažkých kovov v spaľovanej biomase sa proporcionálne odrazí v chemických vlastnostiach drevného popola. Už po prvých analýzach a nemožnosti nájsť štatisticky preukazné jednoznačné súvislosti medzi kvalitou paliva a následne vzniknutého popola z kotlov na biomasu, sme zamerali pozornosť najmä na analýzy popolov z prevádzok. Uvedené skutočnosti sú spôsobené najmä vplyvom meniacej sa spaľovacej teploty a zmenami v celkovej technológii spaľovacieho procesu v porovnaní s laboratórnymi podmienkami.

Metodika odberov a analýz vzoriek

Výskum vlastností palív a dreveného popola je náročný na správne odbery a korektné chemické analýzy. V období 2000 až 2017 boli priebežne odoberané a analyzované vzorky drevených popolov a používaných palív. Najmä z finančných dôvodov bolo nevyhnutné pristúpiť k tvorbe kumulatívnych vzoriek.

Chemické analýzy vzoriek dreva a popolov realizovalo Centrálné lesnícke laboratórium NLC, ktoré pracuje v systéme AQA –Analytical Quality Assurance (systém zabezpečenia spoľahlivosti výsledkov analýz produkovaných a interpretovaných pri výkone čiastkového monitorovacieho systému „LESY“), ktorý pre rezort pôdohospodárstva zabezpečuje už od roku 1994. Kvalita prác je zabezpečená internou a externou kontrolou kvality práce podľa zásad správnej laboratórnej praxe. Meradlá a všetky meracie zariadenia boli overené a kalibrované podľa platných metrologických predpisov. Laboratórium bolo neskôr akreditované Slovenskou národnou akreditačnou službou (SNAS), podľa normy ISO/IEC 17025:2005 pre oblasť: „Chemické a fyzikálnochemické skúšky biomasy a pôdy“. Osvedčenie o akreditácii číslo S-315 bolo udelené 23.6.2015 a platí do 23.6.2020.

Odbery vzoriek dreveného popola a vstupného paliva boli uskutočnené v súlade s Vyhláškou MP SR č. 26/2001 Z. z., ktorou sa ustanovujú typy hnojív, obsah rizikových prvkov, podmienky odberu a metódy skúšania hnojív.

Pomôcky na odber a uchovávanie vzoriek boli z inertného materiálu, ktorý neovplyvnil kvalitu vzorky. Čiastkové vzorky sa odoberali náhodne z celej partie popola. Hmotnosť odobraných čiastkových vzoriek bola približne rovnaká, najmenej 200 g. Najmenší počet čiastkových vzoriek je uvedený v tabuľke 1. Z čiastkových vzoriek sa vytvorila jedna zmiešaná súhrnná vzorka, z ktorej sa odobrala konečná vzorka o minimálnej hmotnosti 1 kilogram.

Analytické postupy pre stanovenie obsahu prvkov vo vzorkách dreveného popola a paliva vychádzali z Vyhlášky MP SR č. 26/2001. V prílohe č.6 citovanej vyhlášky je uvedené, že po mineralizácii vzorky zmesou kyseliny dusičnej a chlór vodíkovej sa v získanom mineralizáte stanovujú požadované prvky metódou atómovej absorpčnej spektroskopie (AAS), alebo metódou atómovej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (AES-ICP).

Tab. 1 Najmenší počet čiastkových vzoriek pre tuhé voľne uložené hnojivá (Vyhláška MP SR 595/2002 Z.z.).

Voľné uskladnenie hnojiva o veľkosti:	Počet vzoriek:
Partia do 2,5 ton	7
Partia od 2,5 do 80 ton	Druhá odmocnina z 20-násobku hmotnosti partie v tonách
Partia nad 80 ton	40

VÝSLEDKY

Vlastnosti palív

Chemická charakteristika spaľovanej biomasy z územia Slovenska je uvedená tabuľke 2. (TÓTHOVÁ 2012 a). Koncentrácie živín a rizikových prvkov boli stanovené priamo v dreve. Kôra obsahovala viac celkových živín – vápnika, draslíka, horčíka, ale zároveň aj viac ťažkých kovov - ortute a kadmia, ako drevo z príslušnej dreviny, čo je v súlade s výsledkami viacerých autorov (BUBLINEC, 1992, VESTERINEN 2003, PITMAN 2002). Na obsah živín je pomerne bohaté vrbové drevo, ktoré aj po odkôrnení malo celkový obsah draslíka a horčíka porovnateľný s dubovou kôrou. Koncentrácie ostatných rizikových prvkov (Pb, Cr, As) boli pod detekčným limitom metódy stanovenia obsahu prvkov v dreve. Okrem identifikovaných druhov drevín boli analyzované vzorky štiepky, odobrané z pripravenej zásoby na spaľovanie v zimnom období v biomasovej kotolni v Hriňovej. Vzhľadom na lokalitu kotolne v oblasti so zmiešanými lesmi, ktorá odoberá štiepky najmä z blízkeho okolia, možno predpokladať, že boli pripravené ako zmes z ihličnatých a listnatých stromov. Ani po podrobnejšom zisťovaní v mieste kotolne nebolo možné úplne presne zistiť druh drevín, ktoré práve vstupovali do spaľovacieho procesu. V porovnaní s výsledkami chemických analýz známych druhov drevín, však možno predpokladať, že štiepky pochádzali z neodkôrneného dreva. Obsah základných makroživín (Ca, Mg, K) je vyšší, ako v hodnotenom dreve ihličnatých aj listnatých drevín, s výnimkou rýchlorastúcich (topoľ, vrba, agát), ktoré však v oblasti Hriňovej nie sú súčasťou bežnej dodávky palív do kotolne.

Tab. 2 Priemerná koncentrácia živín a rizikových prvkov v dreve [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$].

	Ca	Mg	K	Hg	Cd	Pb	Cr	As
Dub	1 792	216	1 107	0,006	0,01	< 0,5	< 5	< 0,5
Dub kôra	23 461	763	3 174	0,010	0,2	< 0,5	< 5	< 0,5
Smrek	2 063	482	673	0,005	0,01	< 0,5	< 5	< 0,5
Topoľ	2 615	436	2 615	0,004	0,3	< 0,5	< 5	< 0,5
Topoľ kôra	11 467	3 445	5 670	0,005	0,6	< 0,5	< 5	< 0,5
Agát	2 682	413	1 344	0,002	0,3	< 0,5	< 5	< 0,5
Vrba	3 625	1 073	3 708	0,005	0,6	< 0,5	< 5	< 0,5
Štiepka	9 215	1 095	2 000	0,010	0,11	< 0,5	< 5	< 0,5

V jednotlivých druhoch najčastejšie používaných palív v SR boli stanovené množstvá popola, ako orientačný údaj, z hľadiska očakávanej celkovej produkcie dreveného popola. Pomerne vysoký obsah popola má kôra, čo ovplyvní celkové vyprodukované množstvo po energetickom využití neodkôrneného dreva. Výsledky uvedené v tab. 3 boli získané po spálení vzoriek palív pri laboratórnej teplote 550°C . Prevádzková spaľovacia teplota v kotloch na biomasu je však podstatne vyššia a pohybuje sa v intervale 800 až 1200°C . Aktuálne sa uprednostňujú skôr nižšie teploty, z dôvodu minimalizácie vzniku zlúčenín spôsobujúcich alkalické nánosy na vnútorných stenách kotlov, ktoré vedú k predčasnej korózii kotlov. Uvedený jav vzniká najmä pri spaľovaní rýchlorastúcich drevín, ktoré sú

bohaté na vysoký obsah sodíka. Pri spaľovacej teplote 1000 až 1300°C z dôvodu disociácie uhličitanov, síranov a prechodu draslíka, medi, bóru, ortute, ale aj sodíka do zlúčenín, ktoré sú pri uvedených teplotách v plynnom stave a vyprchávajú, nastáva výrazný pokles hmotnosti popola (MISRA *et al.* 1993). V závislosti od druhu spaľovanej dreveniny dochádza k zníženiu hmotnosti popola o 23 až 48% v porovnaní s hmotnosťou popola získaného pri teplote 500°C. Preto konečné vyprodukované množstvo popola zo spaľovacieho procesu prebiehajúceho v kotloch na biomasu bude značne nižšie, než indikujú výsledky uvedené v tab. 3.

Napríklad v prevádzke zásobovanej teplom z kotla na biomasu (Škôlkárske stredisko Jochy), po spálení približne 250 ton smrekového paliva počas sledovaného 1-ročného obdobia bolo vyprodukovaných menej ako 1 000 kg popola. Produkcia popola predstavovala len 0,4% z celkovej hmotnosti spálenej biomasy. Pri spaľovaní paliva zloženého z 80% podielu dubových štiepok s 10 až 20% prímесou agátu, topol'a a vrbý (SES Tlmače) sme zistili, že pri ročnej spotrebe paliva cca 20 000 ton vzniklo približne 200 ton popola, čo zodpovedá 1% hmotnosti spaľovanej biomasy. V tomto prípade sa spaľovali hlavne štiepky z neodkôrneného dubového dreva a vysoký obsah popola v kôre zapríčinil zvýšenie celkového množstva zostávajúceho popola.

Tab. 3 Množstvo popola v palive [%].

Palivo	Dub	Smrek	Topoľ	Agát	Vrba
Drevo ^{a)}	1,3	1,6	1,5	1,2	1,6
Kôra ^{b)}	9,6	-	6,4	-	4,6

Vlastnosti drevného popola z roštového priestoru kotlov

Výsledky uvedené v tabuľkách 4 a 5 charakterizujú drevný popol zo spaľovania čistého, chemicky neošetreného dreva, odobraného z roštového priestoru kotlov. Ako palivo boli použité štiepky a piliny zo smrekového dreva, dubového, prevažne odkôrneného dreva a zmesi dubového dreva s 10 až 20% prímесou mäkkých listnáčov. Pri spaľovaní unikajú z dreva prchavé látky organické a anorganické, ktoré pri teplotách nad 1 000° C existujú ako plyny a v popole zostáva nakoncentrovaná zmes uhličitanov, oxidov, hydroxidov a solí širokého spektra prvkov.

Tab. 4 Štatistické charakteristiky chemického zloženia drevných popolov z roštových priestorov kotlov – hodnoty pH, obsah uhličitanov[%], uhlika[%], vápnika, horčíka a draslíka [mg.kg⁻¹].

	pH-H ₂ O	Ekv. karb.	C _{ox}	Ca	Mg	K
Priemer	11,71	20,71	6,59	125 727	10 360	38 298
Medián	11,83	21,00	5,67	110 085	8 200	32 387
Sm. odchýlka	0,97	8,66	5,74	48 294	6 412	21 660
Minimum	10,17	6,51	0,63	43 654	3 312	13 694
Maximum	12,93	37,00	25,90	239 000	32 109	129 500
Počet vzoriek	21	20	21	26	26	26

Tab. 5 Štatistické charakteristiky chemického zloženia drevných popolov z roštových priestorov kotlov – obsah fosforu, sodíka, mangánu, železa a hliníka [mg.kg^{-1}].

	P	Na	Mn	Fe	Al
Priemer	4 157	2 661	4 034	15 303	17 950
Medián	3 460	2 010	3 800	15 512	18 675
Sm. odchýlka	3 490	1 576	1 507	6 822	5 694
Minimum	1 539	1 378	1 276	6 325	2 236
Maximum	19 600	7 208	7 838	43 767	26 480
Počet vzoriek	26	15	26	26	26

Vo vzorkách je najvýraznejšie zastúpený vápnik (do 23%) a draslík (maximum po spálení smrekového paliva okolo 5%). Zistili sme aj 13% obsah draslíka po spálení smrekového paliva obohateného o šišky. Množstvo horčíka je pomerne nízke a pohybovalo sa okolo 1%. Najchudobnejšie na vápnik a horčík bolo odkôrnené dubové drevo a následne vzniknutý drevný popol. Dôležitou charakteristikou pri zámere využitia drevného popola ako hnojiva je obsah uhličitanov. Ich množstvo v popole závisí hlavne od spaľovacej teploty. Čím je spaľovacia teplota vyššia, tým je obsah uhličitanov nižší. Všetky vzorky mali zásaditú reakciu, pričom hodnoty pH boli najvyššie po spálení dubového dreva s prímiesou mäkkých listnáčov. Vyššie množstvo celkového uhlíka poukazuje na menej účinný spaľovací proces. Vyšší obsah železa v popole sa viazal na spaľovanie neodkôrneného dreva. Najvyššie obsahy mangánu a hliníka boli zistené po spálení smrekového paliva, ktoré pochádzalo z oblasti Tatier a Liptova. Obsah sodíka bol stanovený len po spálení čistého, odkôrneného dubového a smrekového paliva, pričom vyššie hodnoty boli zistené po spálení smreka. Na základe vlastností dendromasy z rýchlorastúcich drevín však možno očakávať riziko zvýšeného obsahu sodíka v drevných popoloch pochádzajúcich z týchto palív. Misra *et al.* (1993) upozorňujú na zvýšený obsah sodíka v popoloch z topoľového dreva. Pri plánovanom rozvoji využitia obnoviteľných zdrojov energie v SR na báze dendromasy a cielenom pestovaní rýchlorastúcich drevín je pravdepodobné, že v blízkej budúcnosti možno očakávať zvýšenú produkciu práve týchto druhov popolov.

V tabuľke 6 je uvedené porovnanie priemerných vlastností drevných popolov z roštového priestoru kotlov a mletého vápenca, ktorý sa používa na hnojenie poľnohospodárskych pôd na Slovensku. Významný je vyšší obsah draslíka v drevnom popole (v priemere okolo 4%), vápenec ho takmer vôbec neobsahuje. Na strane druhej, obsah ťažkých kovov je v prírodnom vápenci v porovnaní s popolom zanedbateľný.

Tab.6 Porovnanie chemických vlastností drevného popola a vápenca.

		Drevný popol	Vápenec
pH _{H2O}		11,71	12,72
ekv.CaCO ₃	%	20,7	88,6
Ca	%	12,6	35,4
K	%	3,8	0,04
Mg	%	1,0	0,8

Na	%	0,2	0,0075
As	mg.kg ⁻¹	14,45	<1.0
Hg	mg.kg ⁻¹	0,02	0,02
Cd	mg.kg ⁻¹	2,65	1,0
Pb	mg.kg ⁻¹	9,86	3,06
Cr	mg.kg ⁻¹	31,95	8,74
Cu	mg.kg ⁻¹	83,61	8,23
Zn	mg.kg ⁻¹	236,89	8,33
Ni	mg.kg ⁻¹	22,07	1,26

Drevný popol - priemerné hodnoty z 26 vzoriek roštových popolov.

Vápenec – mletý vápenec, ktorý sa predáva ako hnojivo, producent Vápenka Margecany.

Záver

V súčasnosti na Slovensku neexistuje žiaden špeciálny legislatívny predpis, ktorý by priamo upravoval recykláciu drevného popola. Drevný popol je podľa Zákona o odpadoch hodnotený a registrovaný ako odpad. Podľa Zákona o hnojivách je potrebné posudzovať jeho kvalitu podľa kritérií určených pre vápenaté minerálne hnojivá, alebo pôdne pomocné látky.

Tendencie využitia drevného popola sú rôzne, priama aplikácia do pôdy je často v zahraničí považovaná za najrozumnejší spôsob využitia uvedeného odpadu.

Na základe zistených chemických vlastností drevného popola možno konštatovať, že sa jedná o vápenato – draselný, silne zásaditý odpad, vznikajúci po energetickom využití biomasy, podľa legislatívnych predpisov zaradený do skupiny ostatných odpadov a preto je vhodné a žiaduce jeho ďalšie zhodnotenie. Obsahuje množstvo makroživín a mikroživín dôležitých pre výživu rastlín, na strane druhej sú v ňom prítomné rizikové ťažké kovy, čo si vyžaduje dôkladné preskúmanie a poznanie dlhodobých dôsledkov jeho aplikácie do pôdy.

Aplikácia zásaditého, vápenato-draselného materiálu, akým je drevný popol, je vhodná na neutralizáciu kyslých pôd, zvýšenie obsahu živinových bázických kationov, zníženie mobility ťažkých kovov a zlepšenie kvality a kvantity produkcie.

Drevný popol vzhľadom na jeho vlastnosti je možné využiť ako doplnkové minerálne hnojenie aj v intenzívne obhospodarovovaných porastoch energetických drevín, s krátkou rubnou dobou, kde dochádza k rýchlemu odčerpávaniu prvkov minerálnej výživy. Odčerpávaním živín sa znižujú ich zásoby v pôde. Čiastočnou kompenzáciou môže byť minerálne viaczložkové hnojenie, čomu drevný popol s obsahom širokého spektra makroelementov a mikroelementov vyhovuje.

Literatúra

1. Bublinec, E., 1992: The content of biogenic elements in forest tree species. Lesnícky časopis – Forestry Journal, 38, p. 365 – 375.
2. Misra, M.K., Ragland K.W., Baker, A.J., 1994: Wood ash composition as a function of furnace temperature. Biomass and Bioenergy, 4(2), p. 103-116.
3. Pitman, R., 2002: Wood ash in forestry. A review of the Environmental Impacts, 30 pp.

4. Tóthová, S. a kol., 2012 (a): Využitie drevného popola v lesnom hospodárstve. Záverečná správa, NLC, TUZVO Zvolen, 2012, 156 p.
5. Tóthová, S. 2012 (b): Drevný popol. Užívateľská príručka o aplikácii drevného popola. NLC, 2012, 20pp. ISBN: 978-80-971104-1-3.
6. Vesterinen, P., 2003: Wood ash recycling state of the art in Finland and Sweden. Research report PRO2/6107/03. VTT Processes, Energy Production. Jyväskylä, Finland, 52 pp.

Táto práca je podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy k projektu č. APVV 16-04-87 „Optimalizácia využitia drevnej suroviny nižšej kvality na Slovensku“.

Kontakt

RNDr. Slávka Tóthová PhD.

Ing. Marian Slamka, PhD.

NLC-LVÚ Zvolen

T. G. Masaryka 22, 960 92 Zvolen

e-mail: tothova@nlcsk.org, slamka@nlcsk.org

Chemická záťaž v starých výrobkoch z dreva.

*Alois Vojta, Milan Smolár, Vladimír Ihnát, Dávid Havlín, Radoslav Mikulášik
Slovenský drevársky výskumný ústav, Bratislava
vojta.sdvu@vupc.sk

Balberčák Jozef, Kuňa Vladimír, Opálená Elena
Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s.

Abstrakt

Najnovšie zistenia potvrdzujú, že chemická záťaž v starých odpadových výrobkoch z dreva, ktorá pôvodne slúžila na jeho biocidnú alebo atmosferickú ochranu, zanechala významnú environmentálnu stopu. Likvidácia drevených prvkov s PCB (polychlorované byfenilov resp. CCA (Chromated Copper Arsenate) je dnes realizovateľná prakticky len incineráciou resp. na laboratórnej úrovni. Recyklácia menej znehodnoteného dreva je uplatniteľná v priemyselnom meradle, je však veľmi obtiažne sledovať stupeň jeho zaťaženia počas cyklu samotnej recyklácie. Zjednodušené a pre priemysel akceptovateľné riešenie predstavuje sortimentizácia starých odpadových výrobkov z dreva do štyroch kategórii podľa predpokladanej chemickej záťaže a sledovanie limitných hodnôt vybraných nebezpečných substancií hneď na vstupnom materiáli.

Kľúčové slová: Odpadové drevo, incinerácia, chemická záťaž, kategória odpadu, PCB, CCA.

Úvod

Odpadové drevo sa produkuje v mnohých oblastiach súkromného a verejného života, v priemysle aj v obchode. Jeho opakované použitie predstavuje čoraz väčšie problémy, napr. stavebný sektor produkuje veľké množstvo odpadového dreva. Na posilnenie legislatívneho rámca bolo vydané európske nariadenie the Commission Decision 2000/532/EC, na ktoré jednotlivé štáty EU reagovali posilnením vnútroštátnych právnych predpisov, ako napríklad Nemecký zákon o odpadovom kruhu (KrW- / AbfG). Na Slovensku sa odpadové drevo zatrieduje podľa katalógu odpadov na základe Vyhlášky č. 365/2015 Z.z.

Všeobecná klasifikácia odpadového dreva vo vzťahu k chemickej záťaži

Z hľadiska environmentálnej záťaže sa odpadové drevo zatrieduje do kategórii:

A I - Odpadové drevo v prírodnom stave alebo iba mechanicky opracované, ktoré bolo pri používaní zanedbateľne znečistené látkami škodlivými pre drevo,

A II -Lepené, natierané, natierané, lakované alebo inak upravené odpadové drevo bez halogénovaných organických zlúčenín a bez konzervačných látok na drevo,

A III - Odpadové drevo s halogénovanými organickými zlúčeninami v nátere bez konzervačných látok na drevo,

A IV - Odpadové drevo ošetrované prostriedkami na ochranu dreva, ako sú železničné podvaly, telefónne stožiare, chmeľové stĺpy, stĺpy pre vinič a drevo, ktoré v dôsledku kontaminácie nemôžu byť zaradené do kategórií A I, A II alebo A III, s výnimkou dreva obsahujúceho PCB/PCT.

V tab. 1 je prehľad všeobecného delenia najbežnejších produktov z dreva a ich kategorizácia.

Tab. 1: Sortimentácia odpadových drevených výrobkov a prvkov kategórii ich chemického zaťaženia.

Drevený produkt /Sortiment odpadového dreveného výrobku (materiálov)			Kategória odpadového dreva
Odpadové drevo z drevárskeho spracovania		odrezky a hobliny z rastlého dreva	A I
		odrezky a hobliny z aglomerovaných materiálov a ostatného upravovaného dreva (bez nebezpečných substancií)	A II
Obaly	palety	palety z rastlého dreva (Euro a pod.)	A I
		palety z aglomerovaných materiálov	A II
		ostatné palety z kompozitných materiálov	A III
	transportné debny z rastlého dreva		A I
	boxy a debničky na ovocie a zeleninu z rastlého dreva		A I
	debničky na strelivo		A IV
	káblové bubny bez (bez chemickej kontaminácie- obyčajne po roku 1989)		A I
	káblové bubny konzervované		A IV
Odpadové drevo zo stavieb	odpadové drevo zo staveniska	rastlé drevo v prírodnom stave	A I
		aglomerované materiály na báze dreva, drevo s kôrou, rastlé drevo impregnované (bez nebezpečných substancií)	A II
	odpadové drevo z demolácií a rekonštrukcií	dosky, falošné debnenia, dosky z interiérov (bez nebezpečných substancií)	A II
		drevné krídla a zárubne (bez nebezpečných substancií)	A II
		profilované dosky a lišty z obloženia miestností, podhľadové dosky, ornamentálne trámy a pod. (bez nebezpečných substancií)	A II
		tepelno a zvukovo izolačné dosky obsahujúce PCB	incinerácia
		drevotrieskové dosky používané v konštrukciách	A II
		drevo používané v konštrukciách na nosné prvky	A IV
		drevo z rámových konštrukcií a krovov	A IV
		rámy okien a vonkajších dverí	A IV
		impregnované drevo z exteriérových stavieb	A IV
	odpadové drevo z demolácií obsahujúce nebezpečné		A IV

	substancie	
Impregnované odpadové drevo z exteriérových konštrukcií	železničné podvaly	A IV
	telefónne stĺpy	A IV
	drevo používané v záhradníctve a krajinkárstve, impregnovaný záhradný nábytok	A IV
	drevo používané v pôdohospodárstve	A IV
Nábytok	drevený nábytok z masívneho dreva v pôvodnom stave	A I
	drevený nábytok z dreva bez halogénových organických substancií	A II
	drevený nábytok z dreva s halogénovými organickými substanciami	A III
Drevený dezintegrovaný zmiešaný odpad (mix)		A III
Odpadové drevo z priemyselného použitia (priemyselné podlahy, chladiace veže, ...)		A IV
Odpadové drevo z hydraulického priemyslu		
Odpadové drevo z demontovaných plavidiel a vagónov (podlahy)		
Odpadové drevo zo stavieb poškodených požiarom (obhorené drevo)		
Jemná frakcia z výroby a spracovania aglomerovaných materiálov		

Priradenie odpadového dreva do kategórie A IV môže byť zložité. Odpadové drevo môže byť v rôznom rozsahu kontaminované farbou, lakom, nátermi a ochrannými prostriedkami. Niektoré účinné látky môžu predstavovať zvláštny rizikový potenciál napr. pentachlórfenol, ortuť, arzén a/alebo zlúčeniny chrómu a kreozoty (Tab. 2).

Tab. 2: Chemická záťaž pre definované drevené produkty (zdroj: Voss, A., Willeitner, H. 1994; Bucki, C., Willeitner, H. 1994).

Produkt	Predpokladaná (možná) chemická záťaž	Predpokladané množstvo implikované do produktu počas výroby
Železničné podvaly	Krezoly, CKB	45 kg/m ³ – 175 kg/m ³
Drevené stožiare, stĺpy, piloty	CKB, CKF, CKA, krezoly, HgCl ₂	6-12 kg/m ³ cca. 90 kg/m ³ 0,6-1,0 kg/m ³
Impregnované prvky záhradnej architektúry, drevené prvky určené pre krajinkárstvo	CKB, CKF, Cu-HDO-soli, krezoly, deriváty dechtového oleja	6-8 kg/m ³ 3-4 kg/m ³ cca. 80 kg/m ³ 250-400 g/m³
Koly pre chmeľ	CKB, CKF, CKA, krezoly, HgCl ₂	cca. 6-8 kg/m ³ cca. 90 kg/m ³ cca. 0,4-0,8 kg/m ³
Vinohradnícke koly	CKA, CKF, CKB, krezoly, HgCl ₂ ,	5-6 kg/m ³ cca. 10 kg/m ³ 50-100 kg/m ³ cca. 0,6-1,0 kg/m ³

	CFA	5-6 kg/m ³
Drevo zo stavebných demolácií	všetky WPs okrem krezolov, chlornaftalenu a HgCl ₂ , nátery, impregnácie....	neznáme
Drevo z obalov/palety	zriedkavo	-
Drevené káblové bubny	CKB, CKF, CK (CKA?)	6-8 kg/m ³
Nábytok	nátery, lepidlá, napúšťadlá	-
Odpady z drevovýroby	zriedkavo	-

Analýza výskytu chemických záťaží v starých výrobkoch z dreva

Táto štúdia bola vypracovaná ako podkladový materiál pre riešenie analytických metód zisťovania chemickej záťaže v starých výrobkoch z dreva v reálnom čase, ktorá bola v podobe rôznych chemických materiálov – náterových látok, napúšťadiel, moridiel, impregnačných látok, lepidiel a lepiacich zmesí a pod. – inkorporovaná do týchto drevených výrobkov v priebehu posledných 50 rokov. Pri vypracovaní tejto štúdie bola použitá rôzne stará dochovaná firemná literatúra, výrobkové a firemné prospekty, dochované učebnice z odborných drevárskych a nábytkárskych učňovských a priemyselných škôl, odborných časopisov v Československu, najmä však bohatých informácií z časopisu Drevo, ktorý bol vydávaný od 50-tych rokov 20. storočia Štátnym drevárskym výskumným ústavom v Bratislave, dochované firemné a výrobkové prospekty a technické informácie zo zahraničia, najmä z SRN a Rakúska.

Tab. 3: Analýza výskytu chemických záťaží v starých výrobkoch z dreva.

a) Drevený nábytok

Materiál	Spôsob úpravy	Pôvod komponentov	Báza
Drevo-masív	Povrchová úprava náterovými látkami	1-Prírodné	1-Šelak 2-Vosky, 3-Rastlinné vysychavé oleje
		2-Prírodné modifikované	1-Nitrocelulóza a jej deriváty, 2-Rastlinné oleje modifikované aduktami kolofónie ¹ 3-Nasýtené polyesterové živice modifikované vegetatívnymi olejmi ² , 4-Nasýtené polyesterové živice modifikované vegetatívnymi olejmi ³
		3-Syntetické	1-Nenasýtené polyesterové živice ⁴ , 2-Polyester polyólové živice ⁵ , 3-Polyakrylátové, akryl –epoxidové a akryl - uretanové živice ⁶ 4-Epoxidové živice ⁷
Laťovka, DTD, MDF	Dyhovanie	Prírodné	Dyhy z exotických a domácich drevín
	Lepidlá na dyhovanie	Prírodné	Glej /kostný a kožný glutín, albumín a pod./
		Syntetické	1-Aminoformaldehydové polykondenzáty ⁸

			2-Polyuretanové adukty ⁹
			3-Disperzie polyméry ¹⁰
	Povrchová úprava náterovými látkami	Detto drevo masív	Detto drevo masív
DTD, MDF	Tmelenie		
	Tmely	Syntetické	Polyakrylátové, akryl –epoxidové a akryl - uretanové živice ⁶
	Povrchová úprava náterovými látkami - pigmentová	Syntetické	1-Nitrocelulóza a jej deriváty, 2-Nasýtené polyesterové živice modifikované vegetatívnymi olejmi ² , 3-Nasýtené polyesterové živice modifikované vegetatívnymi olejmi ³ , 4-Polyester polyólové živice ⁵ , 5-Polyakrylátové, akryl –epoxidové a akryl - uretanové živice ⁶
DTD, MDF a DVD	Povrchová úprava laminovaním	Syntetické	Fólie z termoplastov a reaktoplastov
	Fólie na laminovanie	Syntetické	Aminoformaldehydové živice ¹¹ Nasýtený polyester – polyetyléntereftalát (PET) ¹²
DTD, MDF a DVD	Povrchová úprava kaširovaním	Prírodné	celulóza ¹³
	Lepidlo	Syntetické	PVAC disperzie
		2-Prírodné modifikované	1-Nitrocelulóza a jej deriváty, 3-Nasýtené polyesterové živice modifikované vegetatívnymi olejmi ¹⁴ , 4-Nasýtené polyesterové živice modifikované vegetatívnymi olejmi ¹⁵
		3-Syntetické	1-Nenasýtené polyesterové živice ¹⁶ , 2-Polyester polyólové živice ¹⁷ , 3- Polyakrylátové, akryl –epoxidové a akryl - uretanové živice ¹⁸
	Povrchová úprava kaširovaním	Syntetické	Termoplastické polyméry ¹⁹
	Lepidlo	2-Prírodné modifikované	1-Kaučuky ²⁰
		3-Syntetické	1-Polyuretanové adukty ²¹

b) Drevené konštrukčné prvky stavieb (strešné konštrukcie, podlahy, obklady, drevené stropné konštrukcie, drevené prístavby a nadstavby)

Materiál	Spôsob úpravy	Báza	Charakteristika
Drevo- masív	Povrchové napúšťanie	Syntetické	výskyt prvkov s povrchom ošetrovaným insekticídnymi a fungicídnymi prípravkami
Lepené drevo	Nanášanie	Syntetické	vodovzdorné lepidlá bezfarebné sú na báze

	lepidla		melamínformaldehydových polykondenzátov, polyuretanových aduktov a zafarbené sú na báze fenol- formaldehydových a zmesných fenol – rezorcín - formaldehydových polykondenzátov
Podlahy	Povrchová úprava náterovými látkami	Syntetické	palubovky, masívne parkety, lamelové parkety bez a s povrchovou úpravou na báze a panelové parkety s povrchovou úpravou lakmi vytvrdzujúcimi UV žiarením na báze
Obklady exteriérových stien	1-Povrchové napúšťanie 2- Vákuovo- tlaková impregnácia	Syntetické	Dosky z dreveného masívu s ochranou proti účinkom poveternosti bezbariérovými prostriedkami, v závislosti na čase aplikácie môže drevo obsahovať polychlórované zlúčeniny, anorganické soli ťažkých kovov ako aj chloridov kovov, výskyt polychlorovaných aromatických zlúčenín nemožno vylúčiť ani v povlakoch na báze roztokov uskutočnených v tom období. V súčasnosti sa na ochranu dreva v exteriéri používajú vodné disperzie termoplastov.
Drevené stropné konštrukcie, drevené prístavby a nadstavby	1-Povrchová úprava náterovými látkami 2-Povrchové napúšťanie	Syntetické	Z pohľadu ochrany drevených segmentov platia už uvedené poznatky ochrany s tým, že na pohľadové časti sa prednostne využívajú disperzné NL s minimálnym obsahom fungicídnych, baktericídnych a insekticídnych prostriedkov.
Drevené stavebno – stolárske výrobky	1-Povrchová úprava náterovými látkami 2-Lepenie 3-Povrchové napúšťanie alebo vákuovo tlaková impregnácia	Syntetické	Okná drevený masív alebo nekonečný vlys z dreva , spojovací ozub je lepený bezfarebnými vodovzdornými lepidlami na báze. Hydrofobizácia a ochrana proti hubám a drevokaznému hmyzu sa uskutočňovala vákuovo-tlakovou impregnáciou, alebo povrchovou aplikáciou napúšťadiel. Na povrchovú úpravu sa v súčasnosti prednostne používajú disperzné náterové látky
Drevostavby a drevené záhradné stavby (chaty, pergoly, altánky, karpoty, prvky záhradnej architektúry)	1-Povrchové napúšťanie 2- Povrchová úprava náterovými látkami	Syntetické	Drevo tejto skupiny výrobkov je po celý čas životnosti vystavené účinkom poveternostných vplyvov a je predpoklad, že bolo pre tento účel patrične ošetrené a v pravidelných intervaloch sa vykonávalo čistenie povrchu a renovácia povrchových úprav filmotvornými náterovými látkami a rozpúšťadlovými, disperznými alebo bezbariérovými hydrofobizačnými prostriedkami.

Drevené pomocné konštrukcie pre stavby (výstuže, debnenie, lešenie a lešenárske podlažky)	1-Povrchové napúšťanie 2- Máčanie	Syntetické	Z pohľadu chemickej záťaže ide o drevo najmenej znečistené aditívami, upravujúcimi fungicídnu a insekticídnu rezistenciu výstuží, debnenia a lešenárskych podlažok. Chemická báza povrchovej úpravy dielcov na debnenie, odolávajúca vysokej alkalite a abrazívite prostredia, nie je nám dostatočne známa.
Drevené športové potreby	Povrchová úprava náterovými látkami	Syntetické	Táto skupina je z pohľadu chemickej záťaže i povrchových úprav ťažko definovateľná.

c) Veľkoplošné materiály na báze dreva (preglejky, drevotrieskové a drevovláknité dosky, laťovky a pod.)

Materiál	Spôsob úpravy	Báza	Charakteristika
Veľkoplošné materiály na báze dreva (preglejky, DTD, DVD, laťovky a pod.)	Nanášanie lepidla vo výrobe	Syntetické	Chemickú záťaž v tejto skupine výrobkov predstavujú adhezíva. 1-exteriérové lepidlá na báze fenolformaldehydových, zmesných fenol - rezorcín -formaldehydových, melamín-formaldehydových polykondenzátov a polyuretánových aduktov 2- interiérové lepidlá na báze močovinoformaldehydových polykondenzátov

¹ Olejové náterové látky

² Alkydové živice - syntetické

³ Nasýtené polyesterové živice v kombinácii s butoxylovanými aminoformaldehydovými (lakárskymi) živcami - kyselinou vytvrdzujúce

⁴ Nenasýtené polyesterové živice v kombinácii so styénom - polyesterové, vytvrdzujúce radikálovou polymerizáciou

⁵ Polyester polyólové živice v kombinácii s diizokyanátmi - polyuretánové

⁶ Polyakrylátové, akryl -epoxidové a akryl - uretanové živice v kombinácii s di- a tri- funkčnými monomérmi kyseliny akrylovéj a metakrylovéj – vytvrdzujúce UV žiarením

⁷ Epoxidové živice v kombinácii s amínmi - epoxidové, vytvrdzujú polyadične

⁸ Močovínové, melamínové a melamínmočovínové živice

⁹ Jednozložkové – vytvrdzujúce vlhkosťou lepených komponentov

¹⁰ Polyvinylacetát (PVAc)

¹¹ Papiere s potlačou dezénu dreva a inými vzormi impregnované močovino a melamino formaldehydovými polykondenzátmi

¹² PET fólia s potlačou dezénu dreva a inými vzormi sa aplikujú na nábytkové dielce

- ¹³ Papiere s rôznou gramážou bez potlače substituujú nános základnej farby s potlačou dezénov drevín imitujú dyhy z drevín
- ¹⁴ Alkydové živice - syntetické
- ¹⁵ Nasýtené polyesterové živice v kombinácii s butoxylovanými aminoformaldehydovými (lakárskymi) živícami - kyselinou vytvrdzujúce NL
- ¹⁶ Nenasýtené polyesterové v kombinácii so styénom - polyesterové NL vytvrdzujúce radikálovou polymerizáciou
- ¹⁷ Polyester polyólové v kombinácii s diizokyanátmi - polyuretánové
- ¹⁸ Polyakrylátové, akryl -epoxidové a akryl - uretanové živice v kombinácii s di a tri funkčnými monomérmi kyseliny akrylovej a metakrylovej – vytvrdzujúce UV žiarením
- ¹⁹ Fólie z mäččeného polyvinylchloridu s potlačou dezénu dreva
- ²⁰ Roztoky prírodných a syntetických kaučukov v organických rozpúšťadlách
- ²¹ Roztoky vytvrdzujúce vzdušnou vlhkosťou a vlhkosťou podkladového materiálu
- ²² Syntetizované organické zlúčeniny, prípadne ich zmesi s anorganickými soľami
- ²³ Adukty voskov, rastlinných olejov, nitrocelulózy, epoxidových živíc, polyuretánových lakov, polyakrylátových vodných disperzií
- ²⁴ Polyakrylátových, akryl –epoxidových a akryl - uretánových živíc
- ²⁵ Pentachlór fenol, ktorý sa nachádzal takmer vo všetkých formuláciách prípravkov pre ochranu dreva v exteriéri
- ²⁶ Ortuti, olova a chrómu
- ²⁷ Rastlinných olejov a alkydových živíc
- ²⁸ Kopolymérov esterov kyseliny acrylovej a metakrylovej
- ²⁹ Melamínformaldehydových polykondenzátov, polyuretánových aduktov a PVAC disperzií
- ³⁰ Na hĺbkovú impregnáciu sa používajú roztoky alkydových živíc v organických rozpúšťadlách a aditív na povrchovú aplikáciu sa uprednostňujú vodou riediteľné prípravky
- ³¹ Lepšia odolnosť proti degradácii povlakov UV žiarením ako u klasických alkydových systémov
- ³² Kopolymérov esterov kyseliny akrylovej a metakrylovej
- ³³ Vákuovo tlakovou impregnáciou hydrofóbizačným napúšťadlom s fungicídnym, insekticídnym a bakteriocídnym účinkom, alebo vodnými roztokmi solí s fungicídnym, insekticídnym a bakteriocídnym účinkom

Podmienky recyklácie produktov z dreva z pohľadu ich pôvodnej chemickej zát'aže

Z pohľadu odbornej ale aj laickej verejnosti prijímané opatrenia v konečnom dôsledku zadefinujú prípustné limity nebezpečných látok a ich dodržiavanie. Z hľadiska kvality nášho života je dôležité, aby obsah škodlivých látok vo vode (mg/L), v pôde (mg/m³) alebo v ovzduší (ppm) neprevyšoval prípustný limit, a preto sa pri recyklácii prijímajú opatrenia aj v drevospracujúcom priemysle, napr. limitné množstvá nebezpečných substancií v aglomerovaných materiáloch na báze dreva vyrobených s obsahom recyklovaného dreva (Tab. 4). Podobné opatrenia sa prijímajú aj v iných oblastiach, kde figuruje odpadové drevo

napr. obsah ťažkých kovov v drevnom popole, obsah vybraných chemických látok v TAP (tuhých alternatívnych palivách) a pod.

Tab. 4: Limitné hodnoty kontaminantov pre aglomerované materiály na báze dreva.

Chemický kontaminant	Limitná hodnota (g/kg a.s.)
Arzén	0,025
Kadmium	0,050
Chróm	0,025
Meď	0,04
Olovo	0,09
Ortuť	0,025
Fluór	0,1
Chlór	1,0
Pentachlórfenol (PCP)	0,005
Kreozot (Benzo(a)pyrén)	0,0005

Prijaté hodnoty v Tab. 4 sú odporúčané hodnoty pre členov EPF (European Panel Federation), hlavne pre výrobcov DTD a MDF. Tieto limity majú výrobcovia kontrolovať pre nové produkty, ktoré obsahujú drevný recyklát. Stanovenie týchto hodnôt je založené na limitných hodnotách z noriem pre výrobky pre deti, kde sa predpokladá, že deti tieto produkty aj berú do úst alebo inak s nimi prichádzajú do styku.

Aby boli výrobcovia schopní tieto požiadavky splniť sú nútení prijímať opatrenia na obmedzovanie množstva chemických kontaminantov už pri nákupe drevného odpadu, z ktorého sa recyklát vyrába. Dnes sa za takýto drevný odpad, ktorý sú výrobcovia ochotní akceptovať, považujú odpady z prvovýroby a z mechanického opracovania vo forme drevnej frakcie (piliny, hobliny, štiepky, odrezky a pod.) a drevené výrobky po ukončení ich životnosti. Úplne vylúčené sú výrobky obsahujúce PCB (železničné podvaly, tegrifné a telefónne stĺpy a pod.) a drevo s hodnotami chemickej kontaminácie prevyšujúcimi limitné hodnoty (Tab. 5).

Tab. 5: Limitné hodnoty kontaminantov pre recyklované drevo.

Chemický kontaminant	Limitná hodnota (mg/kg a.s.) v recyklovanom dreve	Limitná hodnota pre drevné štiepky (Nemecko) (mg/kg a.s.)	TAP EN 15359:2011 (-)
Arzén	25	2	
Kadmium	50	2	
Chróm	25	30	
Meď	40	20	
Olovo	90	30	

Ortuť	25	0,4	(0,02 – 1,00) mg/MJ (ar)
Fluór	100	100	
Chlór	1000	600	0,2% - 3%
Pentachlórfenol (PCP)	5	3	
Kreozot (Benzo(a)pyrén)	0,5	-	
Polychlorované bisfenyly	-	5	

Známe nebezpečné chemické substancie v odpadovom dreve

Osobitný problém predstavuje zistenie prítomnosti polychlórovaných zlúčenín, aditív pôvodne zabezpečujúcich ochranu proti účinkom biologickej korózie (hubám, plesniam a drevokaznému hmyzu) ako aj solí ťažkých kovov v použitom dreve. Jedná sa hlavne o drevené prvky obsahujúce CCA (chróm, meď, arzén), PCB (polychlorované bifenyly) a kreozoly.

CCA bolo patentovaná vo Veľkej Británii a používalo sa v rokoch 1930 až 2000. Hlavným problémom, prečo boli tieto produkty zakázané, je vylúhovateľnosť nebezpečných látok do spodných vôd na skládkach komunálneho odpadu. Štúdie priniesli protichodné údaje týkajúce sa bioakumulácie a toxicity výluhov z dreva ošetrovaného týmito konzervačnými látkami. Diskutuje sa o mnohých faktoroch ovplyvňujúcich vylúhovateľnosť vrátane pH, slanosti, ošetrovania a protokolov o testoch vylúhovania. Náhradu za tieto látky predstavujú: ACC (acid copper chromate), ACQ (alkaline copper quat), CBA-A a CA-B (copper azole), CC (copper citrate), CDDC (copper dimethyldithiocarbamate) a CAX (copper HDO). Všetky tieto alternatívy CCA sa spoliehajú na meď ako svoj primárny biocíd a majú nižšiu toxicitu pre cicavce (Hingston et al., 2001). V Európe bolo používanie dreva ošetrovaného CCA prísne obmedzené v roku 2004 zmenou a doplnením smernice Komisie Európskej únie 76/769/EHS. V tomto pozmeňujúcom a doplňujúcom návrhu sa uvádza, že zlúčeniny arzenu sa nemôžu používať na konzerváciu dreva. Okrem toho sa takto ošetrované drevo nesmie uvádzať na trh.

PCB (polychlorované bifenyly) je skupina toxických organických látok s benzénovým jadrom, ktoré vznikajú chloráciou bifenylov. Vo veľkom sa vyrábali v niekoľkých krajinách sveta (taktiež u nás v Chemku Strážske) v rokoch 1930-1993 za účelom ich využitia ako dielektrických kvapalín, hydraulických a teplonosných kvapalín a ako prídavky do iných chemických výrobkov (plastifikátory, nátery, účinné látky pre pesticídy). V Nemecku boli používané na biocídnu ochranu izolačných a zvukovo-izolačných materiálov na báze dreva. V tab. 6 je uvedené chemické zastúpenie účinných látok známeho nemeckého produktu, vyrábaného v 70.- 80. rokoch 20. storočia. Postupne boli tieto prídavky z produktov stiahnuté.

Tab. 6: Prípravok na ochranu dreva na báze rozpúšťadiel zo 70. a 80. rokov minulého storočia od poprednej spoločnosti na trhu Desowag.

Názov prípravku	Účinné látky (%)
Xylamon-Echtbraun	5,4 PCP / 0,5 Lindan / 10 Chlornaftalín

Krezoly sú organické tekutiny získané frakčionálnou destiláciou čiernouhoľného dechtu. Hlavné zložky predstavujú PAH (Polycyklické aromatické hydrokarbonáty) ako napr. benzo(a)pyrén, dibenzo(a,h)antracén. Krezoly sa používali na tlakovú impregnáciu dreva proti biotickým škodcom hlavne na železničné podvaly, telefónne stĺpy, záhradné koly alebo konštrukčné drevo prichádzajúce do styku so zemou a tiež drevené prvky na detské ihriská, kde by mohlo dôjsť ku priamej kontaminácii. Upravené receptúry krezolových olejov sa stále používajú na vákuovo-tlakovú impregnáciu dreva, ktoré je určené na špeciálne použitie, kde je obmedzená kontaminácia bežných užívateľov za podmienok ustanovených Nariadením EC 2001/90/EC z 26 Októbra 2001. Sleduje sa limitná hodnota zložky benzo(a)pyrén 0.5 mg/kg a.s. a vyluhovateľné fenoly max. 3% na a.s.

„Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na Záklađe Zmluvy č. APVV-17-0330“.

Literatúra

1. Florida Center for Environmental Solutions Gainesville, 2004: ENVIRONMENTAL IMPACTS OF PRESERVATIVE-TREATED WOOD (Post - conference proceedings February 8 – 11, 2004 Orlando, Florida, USA). 427 p.
2. Hingston, J.A., Collins, C.D., Murphy, R. J., Lester, J.N: Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. Environmental Pollution, Volume 111, Issue 1, January 2001, Pages 53-66.
3. Komora, F., 1973: Quantitative and qualitative determination of pentachlorophenol in wood. Holz als Roh- und Werkstoff, Volume 31, Issue 3, pp 106–110.
4. PCB Elimination Network (PEN), 2016: Polychlorinated Biphenyls (PCB) Inventory Guidance. Dostupné online. 53 str.
5. Vojta, A., Smolár, M., Ihnát, V., Mikulášik, R., 2019: Analýza výskytu chemických záťaží v starých výrobkoch z dreva. (Štúdia). VÚPC, a.s. Bratislava 6 str.

Termotransferová tlač hliníkových antén na papier pre pasívne UHF RFID tagy

Juraj Gigac*, Mária Fišerová, Maroš Kováč, Svetozár Hegyi

Výskumný ústav papiera a celulózy, Bratislava

gigac@vupc.sk

Abstrakt

Papierové substráty môžu nahradiť plastové fólie používané pre tlač RFID antén, pretože sú ekologicky a ekonomicky výhodnejšie, avšak vyžadujú zníženie povrchovej drsnosti pod 6%, aby boli antény vodivé. Experimentálnym natieraním a hladením papierových substrátov boli pripravené papiere pre termotransferovú tlač. Povrchová drsnosť a obsah pórov v náteri boli ovplyvnené zložením náteru a podmienkami hladenia. Elektrický odpor a impedancia hliníkových antén vytlačených termotransferovou metódou záviseli od povrchových vlastností papiera a dizajnu antény. Na základe reálnej zložky impedancie UHF RFID antén v rozsahu frekvencií 860-960 MHz bol vybraný dizajn antény a čip, pre zhotovenie pasívnych UHF RFID tagov na papieri a PET fólii. Komunikačná kvalita experimentálnych pasívnych tagov bola hodnotená čítacím dosahom s použitím nami zhotovenej čítacej jednotky. Čítací dosah tagu s tlačenou anténou na hladenom experimentálne natieranom papieri a tagu s chemicky leptanou anténou na PET fólii bol rovnaký (3,5 m). Nami navrhnutá a skonštruovaná anténa čítačky mala o 30-40% väčší čítací dosah ako komerčná anténa ZEBRA AN480-CL66100 WR.

Kľúčové slová: Papier, termotransferová tlač, RFID anténa, elektrický odpor, impedancia, RFID tag.

Úvod

V posledných rokoch sa rádiový frekvenčná identifikačná (RFID) technológia stáva hlavným prúdom v aplikáciách, ktoré umožňujú rýchlejšie a presnejšie spravovanie, kontrolu pozície a prítomnosti rôznych predmetov, prípadne osôb a zvierat. Táto technológia umožňuje identifikáciu predmetov na diaľku a na rozdiel od stále používaných technológií (napríklad optickej technológie čiarových kódov) nevyžaduje priamu viditeľnosť medzi čítacím zariadením a sledovaným objektom. RFID technológia je bezkontaktná, pracuje na princípe identifikácie použitím elektromagnetických vln.

Existuje množstvo rôznych typov RFID systémov, ale na najvyššej úrovni môžeme RFID zariadenia rozdeliť do dvoch hlavných skupín: aktívne a pasívne. Aktívne zariadenia vyžadujú, alebo používajú externý zdroj energie. Buď sú pripojené ku energetickej infraštruktúre, napríklad ku zdroju energie alebo používajú interný zdroj – najčastejšie akumulátor. Pasívne zariadenia RFID sú omnoho zaujímavejšie z pohľadu ich využitia, pretože nevyžadujú externý zdroj energie ani internú batériu, nevyžadujú údržbu a preto majú neobmedzený interval použitia. Sú navyše dostatočne malé a preto je možné ich pripievať bežnými prostriedkami na rôzne objekty. Tieto RFID zariadenia, ktoré slúžia ako nositelia identifikácie rôznych objektov sa všeobecne nazývajú RFID tagy. Pasívny RFID tag sa skladá

z troch hlavných častí: z antény, polovodičového čipu a vhodnej formy ochrany - krytu čipu a antény. RFID tag je aktivovaný časovo závislým elektromagnetickým poľom, ktoré v mieste jeho antény generuje vysielacie zariadenie – čítačka. RFID čítačka je zodpovedná za dodanie energie RFID tagu, ktorú tento nevyhnutne potrebuje na zabezpečenie požadovanej aktivity. Druh tejto aktivity opäť určuje RFID čítačka pomocou povelov, ktoré vysiela RFID tagu.

Práve pre svoj jednoduchý princíp a možnosť činnosti bez údržby sa používajú pasívne RFID systémy mnoho rokov v rozličných rádiových aplikáciách, najmä pri kontrole prítomnosti a pohybu objektov v danom priestore. V posledných rokoch sledujeme dramatický nárast počtu aplikácií, ktoré sú založené na použití pasívnych RFID systémov. Vzdialenosť RFID tagu od antény RFID čítačky, kde je RFID tag schopný spoľahlivo komunikovať s RFID čítačkou sa nazýva čítací dosah. Táto vzdialenosť závisí od mnohých parametrov, ktoré je možné ovplyvňovať dizajnom usporiadania samotného RFID tagu, tvarom a parametrami jeho antény, frekvenciou nosnej vlny vyžarovanej anténou RFID čítačky, frekvenciou prenosu údajov medzi RFID čítačkou a RFID tagom, komunikačným protokolom a samotnou spotrebou polovodičového RFID čipu. V prvých RFID aplikáciách sa používali nízke frekvencie nosnej vlny RFID čítačky (v pásme 125 kHz až 400 kHz), čo bolo prevažne spôsobené dostupnosťou RFID čipov len pre tieto frekvenčné pásma. Typická nosná frekvencia RFID čítačky je dnes vo väčšine aplikácii v rozsahu od 125 kHz po 2,4 GHz.

RFID anténa sa môže vyrábať konvenčným spôsobom - chemickým leptaním alebo tlačou. Konvenčná výroba RFID antén je stále veľmi nákladná a nepriaznivá z hľadiska životného prostredia, preto je snaha vyrábať tlačené RFID antény. Používajú sa rôzne technológie tlače: ofsetová litografia, flexografia, hĺbkotlač, atramentová tlač, elektrografia, sieťotlač a termotransferová tlač. Pre tlač antén sa zvyčajne používajú rôzne plastové fólie (Chin a kol. 2008, Janeczek 2010, Arazna a kol. 2017) alebo papierové substráty (Merilampi a kol. 2007, Rida a kol. 2009, Lakafosis a kol. 2010, Xi a kol. 2011, Zichner a Bauman 2011, Öhlund a Andersson 2012, Bollström a Toivakta 2013, Kavčič a kol. 2014, He a kol. 2016).

Existuje veľa aspektov, vďaka ktorým je papier výborným kandidátom na lacný a ekologický substrát pre tlačenú elektroniku. Rôzne druhy papiera sa odlišujú hrúbkou, štruktúrou, objemovou hmotnosťou, náterom a dielektrickými vlastnosťami. Papier má v porovnaní s plastovou fóliou drsnejší povrch. Nepravidelné povrchy a štruktúrne vlastnosti bežných papierov umožňujú ich použitie len pre hrubé elektronické komponenty s nižšími požiadavkami na rozlíšenie alebo kvalitu tlače. Prioritou je zlepšenie povrchovej hladkosti a absorpčných vlastností papierových substrátov aplikáciou vrchnej vrstvy (Rebros a kol. 2008), ktorá by bola dobre potlačiteľná. Rýchlosť absorpcie atramentu na povrchu papiera môže mať vplyv na kvalitu tlačených funkčných vrstiev a vodivosti (Hrehorova a kol. 2007). Papiere nie sú transparentné a rozmerovo stabilné za nepriaznivých podmienok ako niektoré plastové fólie (Scott a kol. 1995).

Povrch papiera môže byť modifikovaný natieraním a hladením. Hladkosť povrchu papiera závisí od zloženia náterov, od množstva náterových vrstiev a od podmienok hladenia. V závislosti od zloženia náterov možno dosiahnuť zmenu vlastností ako sú hladkosť, pórovitosť, priepustnosť a povrchová energia. Tvar pigmentu, jeho veľkosť a distribúcia majú významný vplyv na pokrytie náterom. Štruktúra pigmentu a tvar častíc sú kľúčové parametre, ktoré regulujú pokrytie, pórovitosť a absorpciu atramentu. Spojivo je dôležitou súčasťou

náterovej kompozície, dodáva pevnosť náterovej vrstve, ovplyvňuje pórovitosť, absorpciu atramentu a optické vlastnosti náteru (Lehtinen 2000).

Vlastnosti papierov môžu byť upravené natieraním tak, aby získali odolnosť proti vode, nízku priepustnosť pary a plynov a odolnosť proti horeniu (Lessard a kol. 1996). Mechanické vlastnosti papiera sa menia s plošnou hmotnosťou, spôsobom spracovania, typom vlákien a prísad použitých vo výrobnom procese. V porovnaní s plastovou fóliou, jednými z najatraktívnejších vlastností papiera sú jeho tuhosť a nízka roztlačnosť. Papier a lepenka sa často používajú pri výrobe obalových materiálov pre smart obaly. S rastúcim trendom integrácie RFID tagov do systému dodávateľských reťazcov, sa spoločnosti začínajú obracať k tlačeným RFID anténam na papierových etiketách alebo priamo na papierových obaloch.

Termotransferová tlač pomocou pásky Metallograph® je jednoduchá, rýchla a hospodárna metóda digitálnej tlače pre elektronické obvody, senzory a RFID antény. Páska Metallograph® (Obr. 1) pozostáva z tepelne odolného náteru, nosnej polyetylén tereftalátovej (PET) fólie, vodivej uvoľňovacej vrstvy, vákuovo metalizovanej kontinuálnej vrstvy a termoplastickej spojovacej vrstvy. PET fólia má vysokú pevnosť v ťahu a pri tepelnej stabilizácii prenáša teplo z hrotov tlačiarne bez nadmerného roztáhovania. Uvoľňovacia vrstva je pripravená z voskovitých látok, ktoré sa zmäkčujú teplom pri tlači a ktoré majú nízku kohéznú pevnosť. Keďže je mäkká, je narušená väčšinou následných činností, vrátane tlače alebo lepenia. Metalizovaná vrstva je kontinuálny vodič nanosený na uvoľňovacej vrstve vákuovým nanášaním. Konečnou vrstvou je termoplastické lepidlo, ktoré viaže metalizovanú vrstvu na substrát pri zahrievaní aby sa vytvoril obraz.



Obr. 1 Metallograph® páska pozostáva z tepelne odolného náteru, PET nosnej fólie, vodivej uvoľňovacej vrstvy, vákuovo metalizovanej kontinuálnej vrstvy a termoplastickej spojovacej vrstvy.

Použitie termotransferovej tlačiarne je veľmi jednoduché, dokončenie dizajnu RFID antény trvá niekoľko sekúnd a tlačенý produkt je okamžite hotový. Nevyžaduje sušenie, sintrovanie (vytvrdzovanie) a vytlačená anténa môže byť ihneď testovaná alebo dodaná priamo do sekundárnej operácie (inkorporácie antény s čipom).

Vodivé pásy Metallograph® sa výrazne odlišujú od pásov používaných na tlač čiarových kódov. Kľúčový krok pri termotransferovej tlači je pripojenie metalizovanej vrstvy - vodivého filmu na substrát a oddelenie potlačených od nepotlačených miest. Primárnymi premennými sú čas, teplota, tlak a vlastnosti materiálu ako sú adhézia a súdržnosť. Papier a plastové fólie sú najbežnejšími substrátmi pre termotransferovú tlač.

V porovnaní s klasickými tlačovými technikami ako sú sieťotlač, flexotlač a hĺbkotlač sa v termotransferovej tlači používa 150 krát lacnejší hliník oproti striebriu a odpadá proces sintrácie nanočastíc striebra. Výhodou termotransferovej tlače je tiež nízka spotreba hliníka, pretože sa aplikuje v hrúbke 260 nm. V Tab. 1 sú porovnané hrúbka vodivého filmu a materiál antény tagu pre jednotlivé techniky tlače a techniku chemického leptania, ktorá sa doteraz najviac využíva pri výrobe RFID tagov. Výhodou väčšej hrúbky Ag a Cu vodivého filmu pri klasických tlačových technikách a horúcej razbe je dobrá potlačiteľnosť substrátov aj s drsnejším povrchom. Hliníkové antény vyrábané technikou chemického leptania majú hrúbku 10-16 µm.

Tab. 1 Hrúbka a materiál vodivého filmu podľa techniky prípravy antény.

Technika	Hrúbka vodivého filmu (µm)	Materiál antény
Sieťotlač	4-16	Ag
Flexotlač	1-2	Ag
Hĺbkotlač	0,5-2	Ag
Inkjetová tlač	0,3-1,5	Ag
Termotransferová tlač	0,26	AL
Horúca razba	0,34	Cu
Chemické leptanie	10 a viac	AL

Cieľom práce bol výber papierového substrátu, dizajnu antény pre termotransferovú tlač a čipu pre zhotovenie výkonného UHF RFID tagu.

Materiál a metódy

Materiál

Papier EXP1 – bezdrevný papier, glejený do hmoty s 0,3% AKD (alkyl ketén dimér), experimentálne vyrobený na papierenskom stroji VÚPC, natieraný zmesou PCC (zrážaný uhličitan vápenatý) pigmentu s 30% PVOH, 2% kationového polyméru PDADMAC a hladený kovovým valcom s dvoma prechodmi pri tlaku 260 kPa a teplote 80°C.

Papier EXP2 – bezdrevný papier, glejený do hmoty s 0,3% AKD (alkyl ketén dimér), experimentálne vyrobený na papierenskom stroji VÚPC, natieraný zmesou PCC pigmentu s 20% PVOH, 2% kationového polyméru PDADMAC a hladený papierovým valcom s dvoma prechodmi pri tlaku 260 kPa.

Papier EXP3 – experimentálne vyrobený termotransferový papier a hladený kovovým valcom s dvoma prechodmi pri tlaku 260 kPa.

PET fólia – polyetylén tereftalátová fólia.

Papier EXP4 – natieraný skladačkový kartón (185 g.m^{-2}), hladený kovovým valcom s dvoma prechodmi pri tlaku 260 kPa.

Papier EXP5 – nenatieraný skladačkový kartón (180 g.m^{-2}), hladený kovovým valcom s dvoma prechodmi pri tlaku 260 kPa.

Papier SP – smart papier, typ 1.

UHF RFID anténa A1 – typ DogBone.

UHF RFID anténa A2.

UHF RFID anténa A3 – typ AD-227m5.

Pasívny UHF RFID tag 1 (tlačená anténa A1 s čipom NXP UCODE G2iL na papieri EXP3).

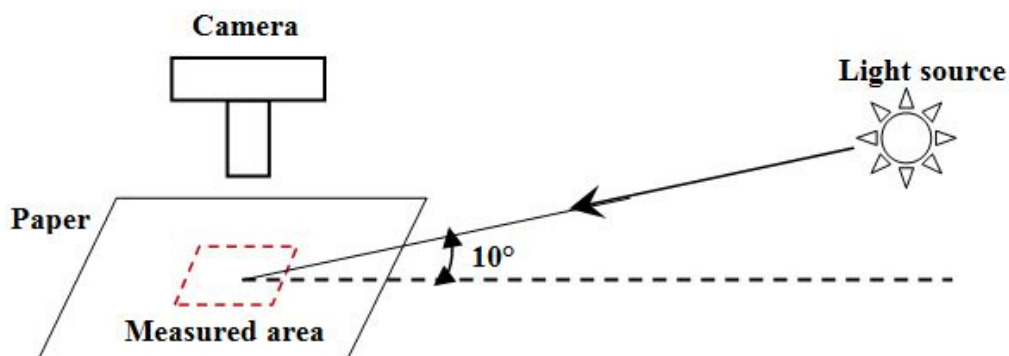
Pasívny UHF RFID tag 2 (chemicky leptaná anténa A1 s čipom NXP UCODE G2iL na PET fólii).

Metódy

Natieranie papierov sa uskutočnilo pomocou laboratórnej nožovej natieračky DOW CHEMICALS (systém Trailing Blade). Pri natieraní sa aplikoval nôž o hrúbke 0,3 mm. Veľkosť nánosov ($10\text{--}15 \text{ g.m}^{-2}$) sa regulovala pri natieraní prítlakom vzduchu na nôž, ktorý je možné regulovať v rozmedzí od 10 - 120 kPa, s rýchlosťou oporného valca $14 - 100 \text{ m.min}^{-1}$, v závislosti od viskozity príslušnej náterovej disperzie. Papier po natieraní sa sušil v laboratórnej sušiarňi s cirkuláciou vzduchu pri teplote 140°C po dobu 3 min.

Hladenie papierov sa uskutočnilo v laboratórnom kalandri Kleinewefers dvoma prechodmi papierovým alebo kovovým valcom pri tlaku 260 kPa a teplote 80°C .

Povrchová drsnosť papiera sa vyhodnotila fotoklinometrickou metódou. Merací systém fotoklinometrie pozostáva zo svetelného zdroja osvetľujúceho povrch papiera pod uhlom 10° a kamery, ktorá nasníma osvetlenú časť (Obr. 2). Povrch papierov bol zobrazený CCD kamerou Nikon Coolpix E4500 v makro režime. Špecifikácia skenovaných obrazov: 10° šikmé osvetlenie v smere výroby papiera (MD) a naprieč (CD), zväčšenie X4, veľkosť obrazu $2272 \times 1704 \text{ pixelov}^2$.

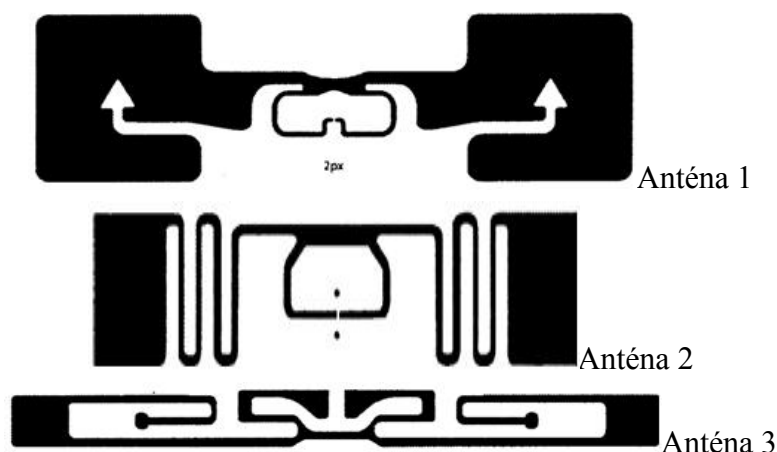


Obr. 2 Fotoklinometrický merací systém.

Svetlé (kopce) a tmavé (údolia) miesta na obraze vznikajúce v šikmom osvetlení povrchu môžu byť premenené na povrchovú mapu s rôznymi výškovými úrovňami. Drsnosť povrchu je vyjadrená optickou variabilitou povrchu OVS podobne ako parameter drsnosti R_q popísaný v norme ISO 4287. Pre spracovanie obrazov na histogramy bol použitý softvér ImageJ. Optická variabilita povrchu OVS bola vypočítaná ako aritmetický priemer 10 paralelných meraní variačných koeficientov úrovne sivej z $(OVS_{CLINO})_{MD}$ a $(OVS_{CLINO})_{CD}$ histogramov povrchovej mapy.

Elektrónová mikroskopia sa použila na charakterizáciu štruktúry pórov v náteroch. SEM mikroskopia povrchu natieraných komerčných a experimentálnych papierov sa uskutočnila po jeho pokrytí zlatom v naprašovacom zariadení BALZERS SCD 040. Pre zobrazenie bol použitý rastrovací elektrónový mikroskop JEOL 7600F, vybavený Schottkyho termoemisnou katódou, energiovo a vlnovo disperzívnymi spektrometrami firmy Oxford Instruments. Podmienky zobrazenia: zväčšenie X250 - X10000, urýchľujúce napätie 5 kV, pracovná vzdialenosť 7,9 mm, veľkosť obrazu 2530 x 1890 pixelov², obrazová rozlíšiteľnosť 0,005 $\mu\text{m}.\text{pixel}^{-1}$. Obsah pórov v náteroch bol vypočítaný z histogramov získaných spracovaním SEM obrazov pri 10 000 zväčšení pomocou softvéru ImageJ.

Tlač antén podľa predlôh (Obr. 3) sa uskutočnila termotransferovou tlačiarňou SATO CL4NX (300 dpi) s vodivou AL páskou Mettalograph® od firmy SPF (USA).



Obr. 3 Dizajn symetrických dipólových UHF RFID antén.

Elektrický odpor antén sa meral pomocou prístroja UNIT-T, model UT70B.

Impedancia je zdanlivý odpor antény a vyjadruje [fázový posun](#) napätia oproti prúdu pri prechode harmonického [striedavého elektrického prúdu](#) pri danej frekvencii. Vo všeobecnosti je impedancia komplexné číslo, ktoré má svoju reálnu aj imaginárnu časť:

$$Z = Z_{RE} + jZ_{IM} \quad (1)$$

Čítací dosah je maximálna vzdialenosť, z ktorej je čítačka schopná spoľahlivo prečítať odpoveď od RFID tagu. Pre pasívne RFID tagy je potrebná dostatočná úroveň signálu na vytvorenia samotného napájacieho napätia pre vnútornú elektroniku čipu tagu. Čítací dosah experimentálnych pasívnych UHF RFID tagov, zložených z antény A1 vytlačenej na papieri

EXP3 alebo chemicky leptanej na PET fólii a pripojenými čipmi NXP UCODE G2iL, bol meraný čítačou jednotkou zhotovenou vo VÚPC.

Výsledky a diskusia

Povrchová drsnosť a obsah pórov v náteri

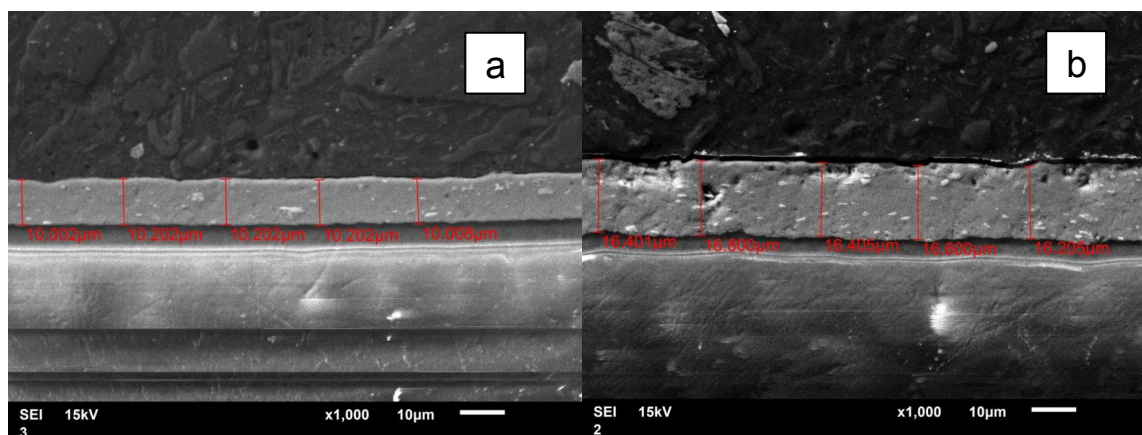
Z výsledkov merania optickej variability povrchu papierov uvedených v Tab. 2 možno konštatovať, že najvyššiu povrchovú drsnosť 8,5% mal hladený nenatieraný skladačkový kartón EXP5. Hladený natieraný skladačkový kartón EXP4 mal drsnosť 6,9%. Najnižšiu drsnosť mali hladené experimentálne papiere EXP1 a EXP3 (5,3 a 5,8%), potom smart papier a hladený experimentálny papier EXP2 (6,1 a 6,5%). Obsah povrchových pórov hladeného natieraného skladačkového kartónu EXP4 a papierov EXP1-EXP3 bol v rozsahu od 30,9 do 34%. Veľmi nízky obsah pórov mal smart papier (6,2%).

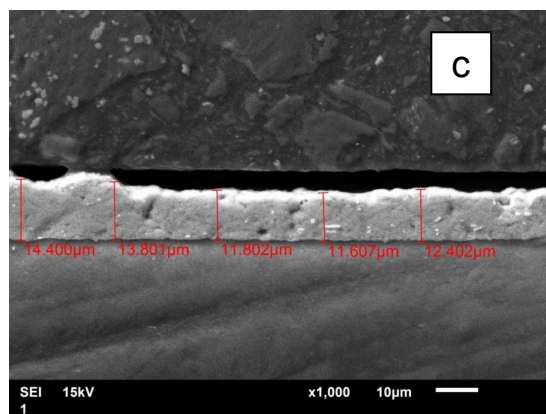
Tab. 2 Povrchová drsnosť náteru OVS_{CLINO} a obsah povrchových pórov v náteri OVS_{SEM} komerčného a experimentálnych papierov.

Papier	Povrchová drsnosť OVS_{CLINO} (%)	Obsah pórov v náteri OVS_{SEM} (%)
SP - smart papier	6,1	6,2
EXP 1 - papier	5,3	33,5
EXP 2 - papier	6,5	34,0
EXP 3 - papier	5,8	30,9
EXP4 - kartón	6,9	32,5
EXP5 - kartón	8,5	nenatieraný

Hrúbka hliníkových antén

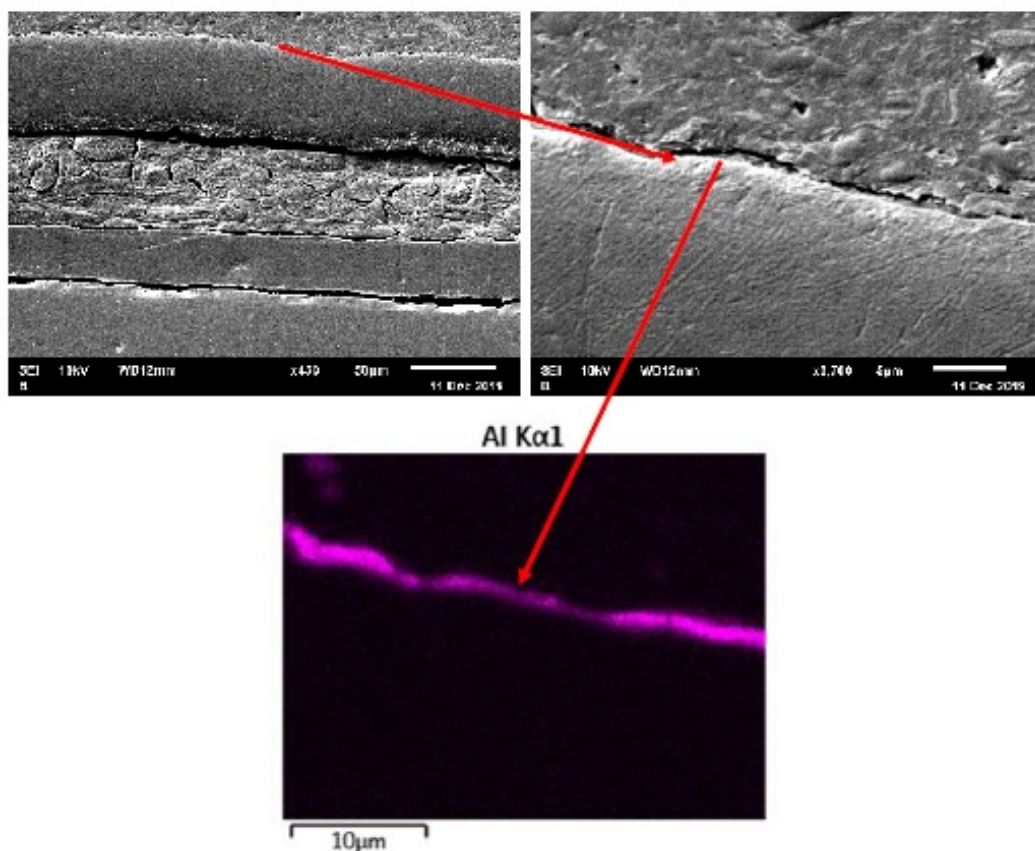
Chemicky leptané hliníkové antény na plastových UHF RFID tagoch (zobrazených SEM mikroskopiou v rezoch na Obr. 4) mali priemernú hrúbku 10,12 μm (a), 16,48 μm (b) a 12,80 μm (c).



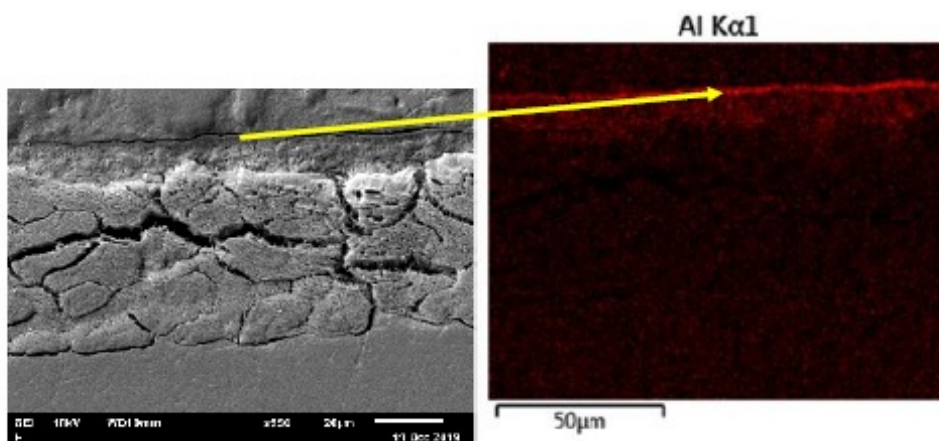


Obr. 4 SEM mikroštruktúra chemicky leptaných hliníkových antén na PET fólii v priečnom reze so znázornenou vrstvou hliníka.

Hrúbka hliníkovej antény vytlačenej termotransferovou technikou na PET fólii (Obr. 5) bola 260 nm, rovnako ako na papieri EXP3 (Obr.6), nakoľko je daná hrúbkou hliníkovej vrstvy na Metallograph[®] páske.



Obr. 5 SEM mikroštruktúra hliníkovej antény vytlačenej termotransferovou technikou na PET fólii v priečnom reze so znázornenou vrstvou hliníka pomocou EDS mapovania.

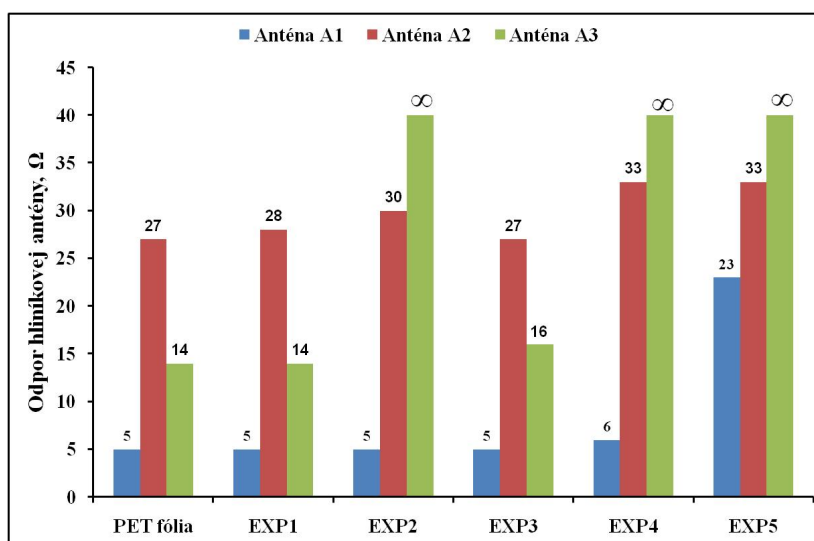


Obr. 6 SEM mikroštruktúra hliníkovej antény vytlačenej termotransferovou technikou na papieri EXP3 v priečnom reze so znázornenou vrstvou hliníka pomocou EDS mapovania.

Elektrický odpor hliníkových antén

Papierové substráty sa dali použiť na termotransferovú tlač UHF RFID antén len v prípade zníženia povrchovej drsnosti pod 6%. Tým sa dosiahla kvalita tlače a elektrická vodivosť hliníkovej antény na úrovni antén vytlačených na plastovej fólii.

Elektrické odpory UHF RFID antén vytlačených na experimentálne hladených papieroch a kartónoch sa porovnávali s odporom antén vytlačených na PET fólii (Obr. 7).



Obr. 7 Porovnanie elektrických odporov hliníkových antén vytlačených na papierových substrátoch s anténami na PET fólii.

PET fólia bola použitá ako referenčný substrát vhodný pre termotransferovú tlač vodivých UHF RFID antén. Odpory antén na PET fólii boli významne ovplyvnené dizajnom antén (Obr. 3). Elektrický odpor antény A1 bol 5 Ω, antény A3 bol 14 Ω a antény A2 až 27 Ω. Antény vytlačené na hladenom experimentálne natieranom papieri EXP1 a hladenom termotransferovom papieri EXP3, ktorých povrchová drsnosť bola 5,3 a 5,8% mali rovnaké

elektrické odpory ako antény vytlačené na PET fólii. Hladený experimentálne natieraný papier EXP2 poskytol vyššie elektrické odpory antén A2 a A3 v dôsledku vyššej povrchovej drsnosti (6,5%) po hladení papierovým valcom. Elektrický odpor antény A1 vytlačenej na hladenom natieranom skladačkovom kartóne EXP4 bol rovnaký ako na PET fólii. Tento papierový substrát je vhodný len pre termotransferovú tlač antény A1. Odpory antény A2 vytlačenej na experimentálnych papierových substrátoch EXP2, EXP4 a EXP5 boli 30-33 Ω , teda vyššie ako odpor antény A2 na PET fólii (27 Ω). Antény A3 vytlačené na hladenom experimentálne natieranom papieri EXP2 a hladených kartónoch EXP4 a EXP5 boli nevodivé. Preto tieto papierové substráty nie sú vhodné pre termotransferovú tlač antén A2 a A3.

Reálna a imaginárna zložka impedancie hliníkových antén

UHF RFID anténa musí byť navrhnutá a vytlačená na substráte tak, aby sa dala spojiť s čipom a aby spĺňala požiadavky na prenášaný výkon pri použití. Väčšina tagových antén na trhu sú dipólové antény, ktoré umožňujú komunikáciu medzi čítačkou a tagom na veľké vzdialenosti. Dipólový tvar antény poskytuje najlepšie šírenie vysokofrekvenčného signálu vo frekvenčnom pásme UHF (860 až 960 MHz). Podobne ako [elektrický odpor](#) charakterizuje vlastnosti antény pre [jednosmerný prúd](#), impedancia charakterizuje vlastnosti antény pre striedavý prúd. Impedancia je zdanlivý odpor antény a vyjadruje [fázový posun](#) napätia oproti prúdu pri prechode harmonického [striedavého elektrického prúdu](#) danej frekvencie. Pre realizáciu optimálneho prenosu energie sa musí impedancia antény tagu Z^{ant} prispôbiť impedancii čipu Z^{chip} podľa rovnice (2):

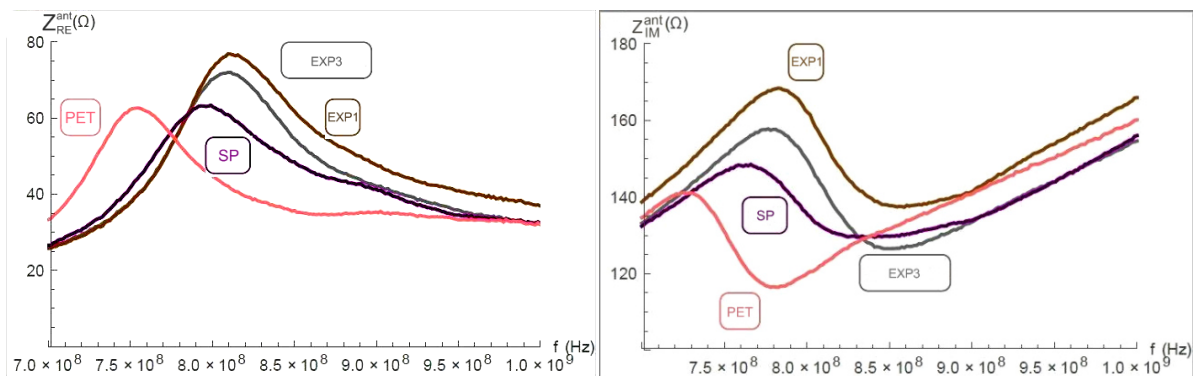
$$Z^{ant} = Z_{RE}^{ant} + jZ_{IM}^{ant} = Z_{RE}^{chip} - jZ_{IM}^{chip} = Z^{chip} \quad (2)$$

V rozsahu frekvencií 700-1000 MHz sa vyhodnotili zmeny reálnej a imaginárnej zložky impedancie dvoch typov dipólových UHF RFID hliníkových antén A1 a A2 (Obr. 3) vytlačených termotransferovou metódou. Na Obr. 8 je priebeh zmeny reálnej zložky Z_{RE}^{ant} a imaginárnej zložky Z_{IM}^{ant} impedancie hliníkovej antény A1 vytlačenej na hladenom experimentálne natieranom papieri EXP1, hladenom termotransferovom papieri EXP3, smart papieri SP a PET fólii v závislosti od frekvencie. Hodnoty reálnej a imaginárnej zložky impedancie hliníkovej antény A1 tlačenej na papierových substrátoch a PET fólii sú uvedené pre frekvenciu 864 MHz používanú v EU, 915 MHz v USA a 953 MHz v Ázii v Tab. 3.

Tab. 3 Hodnoty reálnej a imaginárnej zložky impedancie hliníkovej antény A1 vytlačenej na papierových substrátoch a PET fólii.

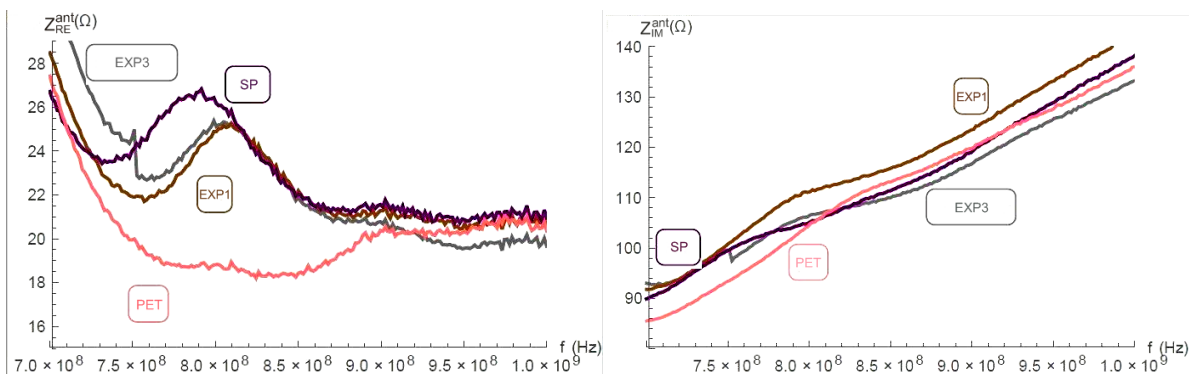
Frekvencia	864 MHz		915 MHz		953 MHz	
Norma	Európa		USA		Ázia	
Impedancia (Ω)	Z_{RE}	Z_{IM}	Z_{RE}	Z_{IM}	Z_{RE}	Z_{IM}
PET fólia	35	+j136	35	+j144	35	+j151
Papier EXP1	54	+j140	45	+j146	40	+j154
Papier EXP3	47	+j127	43,5	+j136	36	+j145
Papier SP	44	+j132	38	+j156	35	+j145

Reálna zložka impedancie antény A1 pri frekvencii 864 MHz bola na papierových substrátoch v rozsahu 44-54 Ω a na PET fólii 35 Ω . Závislosť imaginárnej zložky impedancie od frekvencie vytlačenej antény A1 na PET fólii mala odlišný priebeh v porovnaní s anténami vytlačenými na papierových substrátoch (Obr. 8).



Obr. 8 Zmeny reálnej a imaginárnej zložky impedancie tlačenej hliníkovej antény A1 na experimentálne pripravených papieroach (EXP1 a EXP3), smart papieri (SP) a PET fólii v závislosti od frekvencie.

Na Obr. 9 je priebeh zmeny reálnej zložky Z_{RE}^{ant} a imaginárnej zložky Z_{IM}^{ant} impedancie hliníkovej antény A2 vytlačenej na hladenom experimentálne natieranom papieri EXP1, hladenom termotransferovom papieri EXP3, smart papieri SP a PET fólii v závislosti od frekvencie. Reálna zložka impedancie antény A2 vytlačenej na papierových substrátoch a PET fólii bola v rozsahu 18-23 Ω (Tab. 4). Priebeh reálnej zložky impedancie hliníkovej antény A2 vytlačenej na PET fólii sa významne odlišoval od priebehov na papierových substrátoch. Priebehy imaginárnej zložky impedancie antény A2 vytlačenej na papierových substrátoch a PET fólii boli podobné.



Obr. 9 Zmeny reálnej a imaginárnej zložky impedancie tlačenej hliníkovej antény A2 na experimentálne pripravených papieroach (EXP1 a EXP3), smart papieri (SP) a PET fólii v závislosti od frekvencie.

Tab. 4 Hodnoty reálnej a imaginárnej zložky impedancie hliníkovej antény A2 vytlačenej na papierových substrátoch a PET fólii.

Frekvencia	864 MHz		915 MHz		953 MHz	
Norma	Európa		USA		Ázia	
Impedancia (Ω)	Z_{RE}	Z_{IM}	Z_{RE}	Z_{IM}	Z_{RE}	Z_{IM}
PET fólia	18	+j104	20,3	+j122	20,5	+j129
Papier EXP1	23	+j115	21,5	+j125	21,5	+j134
Papier EXP3	22	+j101	20,3	+j119	19,7	+j126
Papier SP	23	+j103	21,5	+j122	21,5	+j131

Výsledky merania impedancie hliníkových UHF RFID antén A1 a A2 vytlačených na rôznych substrátoch (Tab. 3 a 4) ukázali, že vplyv dizajnu antény a druh substrátu na reálnu a imaginárnu zložku impedancie bol významný.

Čítací dosah experimentálnych pasívnych UHF RFID tagov

Kvalita experimentálnych pasívnych tagov s anténou tlačenou na papieri a chemicky leptanou anténou na PET fólii sa posudzovala meraním čítacieho dosahu (vzdialenosti UHF RFID tagu od antény čítačky) potrebného pre identifikáciu elektronického kódu produktu EPC (Electronic Product Code), pre informácie o čipe a zápis údajov do užívateľskej pamäte čipu. Čítacie dosahy uvedené v Tab. 5 sa merali čítačkou s anténou čítačky, ktoré boli navrhnuté a zhotovené na pracovisku VÚPC a.s. Bratislava. Pre porovnanie výsledkov bol použitý v oboch prípadoch rovnaký čip NXP UCODE G2iL a rovnaká anténa A1. Čítacie dosahy boli merané aj komerčnou anténou ZEBRA AN480-CL66100 WR. Experimentálny pasívny UHF RFID tag 1 bol zložený z antény A1 vytlačenej na papieri EXP3, ktorá bola spojená s čipom NXP UCODE G2iL. Experimentálny pasívny UHF RFID tag 2 pozostával z chemicky leptanej antény A1 na PET fólii spojenej s čipom NXP UCODE G2iL. Z hľadiska čítacieho dosahu nebol pozorovaný rozdiel medzi oboma UHF RFID tagmi aj keď sa vyznačovali 50 násobne rozdielnou hrúbkou hliníkovej antény. Z toho jednoznačne vyplývajú možnosti náhrady plastových tagov s chemicky leptanými anténami novými ekologickými papierovými tagmi s anténami tlačenými termotransferovou technikou.

Tab. 5 Porovnanie čítacieho dosahu experimentálnych pasívnych UHF RFID tagov.

Pasívny UHF RFID tag	1	2
Substrát	Papier EXP3	PET fólia
Druh antény A1	DogBone	DogBone
Zhotovenie antény	Termotransferová tlač	Chemické leptanie
Hrúbka antény (μm)	0,26	13
Druh čipu	NXP UCODE G2iL	NXP UCODE G2iL
Dosah identifikácie EPC tagu (m)	4,1	4,0
Dosah čítania tagu (m)	3,5	3,6

Čítací dosah je závislý od prahovej citlivosti RFID čipov, ktorý sa udáva v jednotkách dBm. Táto jednotka indikuje pomer výkonu v decibeloch na 1 mW výkonu. Dnešné pasívne RFID

čipy majú citlivosť okolo -20 dBm, čo v optimálnych podmienkach umožňuje čítací dosah UHF RFID tagov okolo 20 m.

Čítací dosah pasívnych UHF RFID tagov 1 a 2 bol 3,5 m (Tab. 5). V Tab. 6 sú uvedené hodnoty reálnej a imaginárnej zložky impedancie a citlivosť UHF RFID čipov, ktoré sú dostupné na trhu. So znižovaním reálnej zložky impedancie čipu sa znižuje spotreba energie vysielanej čítačkou a zvyšuje sa citlivosť čipu. Čipy NXP UCODE 8, Impinj Monza 7 a Alien Higgs-EC majú najväčšiu citlivosť pre čítanie a zápis.

Pre realizáciu optimálneho prenosu energie sa musí impedancia antény tagu Z^{ant} prispôbiť impedancii čipu Z^{chip} podľa rovnice (2). Pre zväčšenie čítacieho dosahu tagu s anténou A1 bude vhodnejšie namiesto čipu NXP UCODE G2iL použiť čip Impinj Monza 2 ($Z^{chip} = 58 - j166$), ktorý má podobné hodnoty reálnej a imaginárnej zložky impedancie (Tab. 6) ako anténa A1 na papieri EXP1 ($Z^{ant} = 54 + j140$), ako je uvedené v Tab. 3.

Tab. 6 Hodnoty reálnej a imaginárnej zložky impedancie a citlivosť UHF RFID čipov.

Frekvencia	864 MHz		915 MHz		953 MHz		Citlivosť čipu (dBm)	
Regionálna prevádzka	Európa		USA		Ázia		čítanie	zápis
Impedancia (Ω)	Z_{RE}	Z_{IM}	Z_{RE}	40	Z_{RE}	Z_{IM}		
NXP UCODE G2iL	25	-j237	23	-j224	21	-j216	-18	
NXP UCODE 8	15	-j265	14	-j252	13	-j234	-23	-18
Impinj Monza 2	58	-j166	52	-j158	48	-j233	-17	-12
Impinj Monza 3	32	-j228	32	-j216	32	-j207	-15	-11
Impinj Monza 7	14,5	-j293	12,5	-j277	12,5	-j267	-21	-16
Alien Higgs 3 (*)	30,5	-j211					-14	-11
Alien Higgs 4 (**)	20,5	-j191					-19	
Alien Higgs-EC							-22,5	-19

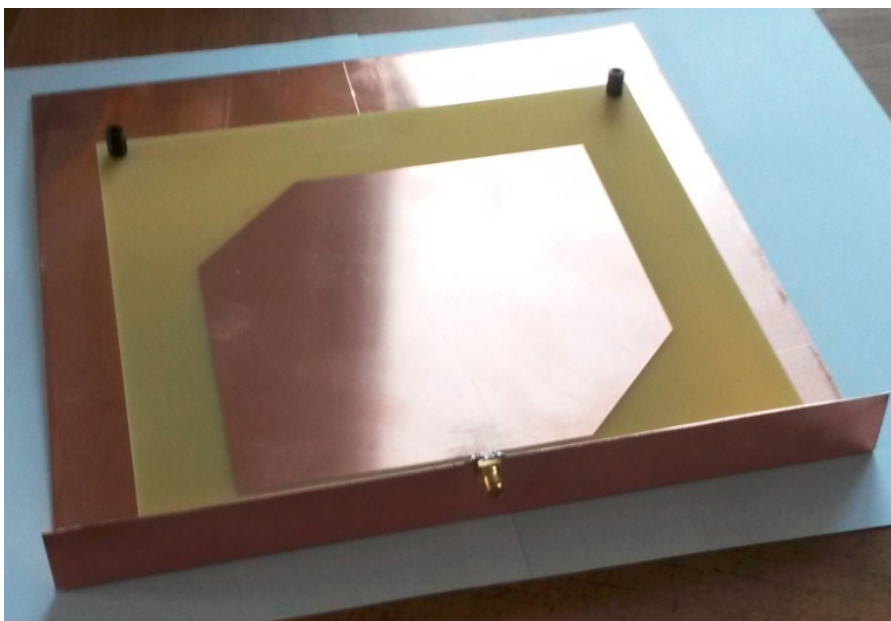
(*) Stoumpos a kol.

(**) Gmih a Farchi

Predpokladáme, že pre anténu A2 by bol vhodný čip NXP UCODE G2iL ($Z^{chip} = 25 - j237$) alebo Alien Higgs 4 ($Z^{chip} = 20,5 - j191$), pretože majú impedancie pri frekvencii 864 MHz blízke tejto anténe (Tab. 4) vytlačenej na papieroch ($Z^{ant} = [22-23] + j[101-115]$).

Pre realizáciu optimálneho prenosu energie a dosiahnutie čítacieho dosahu UHF RFID tagu, vhodného pre konkrétnu aplikáciu sa v praxi postupuje tak, že sa najprv vyberie druh čipu tagu a k nemu sa navrhne a overí meraním dizajn antény tagu, ktorá je impedančne prispôbena na špecifikovanej frekvencii.

Kvalita nami navrhutej a skonštruovanej Patch antény čítačky (Obr. 10) sa porovnala s komerčnou anténou ZEBRA AN480-CL66100 WR. Meraním identifikačného a čítacieho dosahu pasívnych tagov 1 a 2 pomocou komerčnej UHF RFID antény sa dosiahli nižšie hodnoty o 30-40% v porovnaní s UHF RID anténou skonštruovanou podľa nášho návrhu.



Obr. 10 Fotografia zhotovenej Patch antény.

Záver

Pre termotransferovú tlač hliníkových antén boli vhodné hladené experimentálne natierané papiere s povrchovou drsnosťou pod 6%. Tým sa dosiahla kvalita tlače a elektrický odpor hliníkovej antény na úrovni antény vytlačenej na bežne používanej plastovej fólii. Na elektrický odpor vplýval dizajn a hrúbka antény.

Impedancia UHF RFID antény bola významne ovplyvnená dizajnom, substrátom a frekvenčným pásmom rádiových identifikačných technológií.

Pre zhotovenie výkonného UHF RFID tagu bola použitá anténa a čip, ktorých impedancie boli na podobnej úrovni.

Komunikačná kvalita pasívnych UHF RFID tagov s hliníkovými anténami sa hodnotila čítacím dosahom meraným pomocou nami navrhnutej a skonštruovanej čítacej jednotky. Čítací dosah experimentálneho pasívneho tagu s tlačenou anténou na papieri bol rovnaký ako pasívneho tagu s chemicky leptanou anténou na PET fólii. Rovnaký čítací dosah sa dosiahol s oboma tagmi napriek tomu, že vytlačená anténa mala 50 násobne nižšiu hrúbku ako chemicky leptaná anténa. Z toho jednoznačne vyplývajú možnosti náhrady plastových tagov novými ekologickými papierovými tagmi s anténami tlačenými termotransferovou technikou.

PodĎakovanie

Dosiahnuté výsledky výskumu vznikli pri riešení projektu aplikovaného výskumu „Výskum technológií výroby papierových smart obalov“. Projekt bol podporený Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky v rámci stimulov poskytnutých na výskum a vývoj zo štátneho rozpočtu na základe zákona č. 185/2009 a dodatku k zákonu č. 595/2003 o daniach zo mzdy s neskoršími zákonmi č. 40/2011.

Literatúra

1. Arazna, A., Janeczek, K., Futera, K., 2017: Mechanical and thermal reliability of conductive circuits inkjet printed on flexible substrates. Circuit World 43(1): 9-12. <https://doi.org/10.1108/CW-10-2016-0047>.
2. Bollström, R., Toivakka, M., 2013: Paper substrate for preprinted functionality. 15th Fundamental Research Symposium. Cambridge, September 2013, pp. 945-966.
3. Gmih, Y., Farchi, A., 2019: A New Designed of a Miniaturized UHF-RFID Passive Tag Antenna Based on L-Shape Radiators with Meandered Dipole. ICCWCS, April 24-25, 2019, Kenitra, Morocco. [doi 10.4108/eai.24-4-2019.2284091](https://doi.org/10.4108/eai.24-4-2019.2284091).
4. He, H., Sydänheimo, L., Virkki, J., Ukkonen, L., 2016: Experimental study on inkjet-printed passive UHF RFID tags on versatile paper-based substrates. International Journal of Antennas and Propagation, Article ID 9265159, 8 pp.
5. Hrehorova, E., Pekarovicova, A., Bliznyuk, V. N., Fleming, P. D., 2007: Polymeric Materials for Printed Electronics and Their Interactions with Paper Substrates, Proceedings of IS&T Digital Fabrication, Anchorage, AK, September 16-20, 2007.
6. Chin, K.C., Tsai, C.H., Chang, L.C., Wei, C.L., Chen, W.T., Chen, C.S., Lai, S.J., 2008: Design of flexible RFID tag and rectifier circuit using low cost screen printing process. IPC - IPC Printed Circuits Expo, APEX and the Designers Summit 2008.
7. Janeczek, K., 2010: Performance of RFID tag antennas printed on flexible substrates. XII International PhD Workshop, Wisla, Poland.
8. Kavčič, U., Pivar, M., Dokič, M., Svetec, D.G., Pavlovič, L., Muck, T., 2014: UHF RFID tags with printed antennas on recycled papers and cardboards. Materials and Technology 48(2): 261-267.
9. Lakafosis, V, Rida, A., Vyas, R., Li, Y., Nikolaou, S., Tentzeris, M.M., 2010: Progress towards the first wireless sensor networks consisting of inkjet-printed, paper-based RFID-enabled sensor tags, Proceedings of the IEEE 98 (9): 1601-1609. Lehtinen, E., 2000: Pigments coating and surface sizing of paper, Paper making Science and Technology, Volume 11, TAPPI Press, 2000.
10. Lehtinen, E., 2000: Pigments coating and surface sizing of paper, Paper making Science and Technology, Volume 11, TAPPI Press, 2000.
11. Lessard, M.C., van Nifterik, L., Masse, M., Penneau, J.F., Grob, R., 1996: Thermal aging study of insulating papers used in power transformers, in Proceedings of the Annual Report of the conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vol. 2, pp. 854-859, Millbrae, CA, Oct. 1996.
12. Merilampi, S., Ukkonen, L., Sydänheimo, L., Ruuskanen, P., Kivikoski, M., 2007: Analysis of silver ink bow-tie RFID tag antennas printed on paper substrates. International Journal of Antennas and Propagation, Article ID 90762, 9 pp.
13. Öhlund, T., Andersson, M., 2012: Effect of paper on electrical conductivity and pattern definition for silver nanoparticle inkjet ink. Proceedings LOPE-C, January 2012, pp. 115-119.
14. Rebros, M., Hrehorova, E., Joyce, M. K., Fleming, P.D., 2008: The Challenges of Printing Functional Materials on Cellulose Based Substrates, IS&T Conference on Digital Fabrication 2008, Pittsburgh, PA, September 7-12, 2008.

15. Rida, A., Li, Y., Vyas, R., Tentzeris, M.M., 2009: Conductive inkjet-printed antennas on flexible low-cost paper-based substrates for RFID and WSN applications. *Antennas and Propagation Magazine, IEEE* 51 (3): 13-23.
16. Scott, W. E., Abbott, J. C., Trosset, S., 1995: *Properties of paper: An introduction*, 2nd Ed., Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta. GA.
17. Stoumpos, C.K., Anagnostou, D.E., Chryssomallis, M.T., 2017: Experimental Characterization of the Impedance of Balanced UHF RFID Tag Antennas. *Microwave and Optical Technology Letters*. 59(12):3127-3134. Online ISSN 1098-2760. <https://doi.org/10.1002/mop.30887>.
18. Xi, J., Zhu, H., Ye, T.T., 2011: Exploration of printing-friendly RFID antenna designs on paper substrates. 2011 IEEE International Conference on RFID, pp. 38-44.
19. Zichner, R., Baumann, R.R., 2011: Communication Quality of Printed UHF RFID transponder antennas. LOPE-C, Messe Frankfurt, Germany, pp. 361-363.

ZBORNÍK VÝSKUMNÝCH PRÁC

Január 2020

EDITOR

Doc. Ing. Štefan Šteller, CSc.

GRAFICKÁ ÚPRAVA

Havlín Dávid

Za obsahovú a jazykovú správnosť zodpovedajú autori príspevkov.



**Centrum pre rozvoj drevárskeho,
nábytkárskeho a celulózo-
papierenského priemyslu**

Odporúčaná citácia:

In: *Zborník výskumných prác. Január 2020*. Ed. Centrum pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu. Vyd. VUPC, a.s. Bratislava, 2020. 89 s. Hardcover ISBN 978-80-973573-0-6, e-ISBN 978-80-973573-1-3.

© Published by Pulp and Paper Research Institute, Dubravská cesta 14 Bratislava