

Winnen en bleken van papiergrondstoffen

*door M. Jennekens
KNP Leykam*

| | | |
|----|--------------------------|--------|
| 1. | Inleiding | 119- 3 |
| 2. | Naaldhout en loofhout | 119- 3 |
| 3. | Winning van papiervezels | 119- 4 |
| 4. | Secundaire vezelbron | 119- 5 |
| 5. | Mechanische vezels | 119- 5 |
| 6. | Chemische vezels | 119- 5 |
| 7. | Chloordioxide | 119- 6 |
| 8. | Getrapt proces | 119- 7 |
| 9. | De toekomst | 119- 8 |

1. Inleiding

De ontdekking van papier, inmiddels meer dan 2000 jaar geleden, heeft de wereld veranderd. Een wereld zonder papier is onvoorstelbaar. Papier heeft de grondslag gelegd voor de overdracht en verspreiding van kennis en cultuur.

In de loop van de tijd heeft papier de meest uiteenlopende vormen en toepassingen gekregen. Momenteel tellen we bijna 3000 soorten, elk met hun eigen kenmerkende eigenschappen die geschikt zijn voor specifieke toepassingen.

De eigenschappen van papier worden voor een belangrijk deel bepaald door de soort grondstoffen en de bewerkingen die deze ondergaan. Het basismateriaal van papier bestaat uit gebleekte of ongebleekte vezels die hoofdzakelijk uit hout worden gewonnen. Maar vezels kunnen niet zonder meer worden gebruikt. Voordat ze geschikt zijn voor papierproductie, ondergaan ze een uitgebreid bleekproces. Hiervoor werd vroeger vaak chloorgas gebruikt vanwege de hoge selectiviteit van deze stof. Het resultaat hiervan was een vezel van een hogere kwaliteit en met maximale witheid. Dit proces had echter een keerzijde in de vorm van de concentratie chloorkoolwaterstoffen die in het afvalwater van celluloseproducenten terecht kwam.

Mede onder druk van papierproducenten wordt daarom tegenwoordig in toenemende mate chloordioxide ingezet alsmede alternatieve stoffen als waterstofperoxide, ozon en zuurstof, waardoor het AOX-gehalte in het afvalwater van celluloseproducenten de afgelopen decennia drastisch is gereduceerd. Vandaag de dag zorgen moderne blekingsinstallaties met een biologische afvalwaterzuivering voor onschadelijk afvalwater dat niet voor milieubelasting zorgt. De chloorverbindingen die worden gevormd, zijn vergelijkbaar met natuurlijke chloorverbindingen.

2. Naaldhout en loofhout

Als basisgrondstof voor papier wordt voornamelijk gebruik gemaakt van naaldhout en loofhout. Tropisch hardhout is vanwege de

hardheid en de kwaliteit van het celstofextract minder geschikt en wordt dan ook niet gebruikt.

De chemische samenstelling van hout en de vorm en afmetingen van de daarin voorkomende cellulosepolymeren verschillen per houtsoort en groeilocatie. Gemiddeld bestaat hout echter uit:

| | |
|--|---------|
| - cellulose | 47-53 % |
| - hemicellulose | 17-27 % |
| - lignine (cement van de vezel) | 19-29 % |
| - begeleidendes stoffen als harsen, water, vetten e.d. | 3- 7 % |

3. Winning van papiervezels

Om papiervezels te winnen, moet de samenhang van de vezels in het hout worden verbroken. In de papierindustrie noemt men dit „ontsluiten”. De ontsluiting kan op een drietal manieren plaatsvinden:

- chemisch het hout wordt met chemicaliën geïmpregneerd en gekookt, de lignine lost op en wordt verwijderd en de vezel kan worden gebleekt.
- mechanisch het hout wordt gedisintegreerd met behulp van draaiende stenen of roterende messen-schijven en daarna gebleekt. De lignine wordt niet of nauwelijks verwijderd.
- chemisch/mechanisch een mengvorm van chemische en mechanische ontsluiting van het hout.

De manier waarop vezels worden vrijgemaakt, bepaalt in belangrijke mate de optische en sterkte-eigenschappen en de bleekbaarheid van de vezels. Zo zorgt chemische ontsluiting bijvoorbeeld voor een sterk „bindende vezel”. Hierdoor ontstaat papier met goede sterkte-eigenschappen. Deze sterkte is nodig om de krachten in de papierproductieproces en – in een later stadium – van de drukpersen te kunnen weerstaan. Het papier dat is geproduceerd uit de chemisch ontsloten vezel, de zogenaamde celstof is dan ook sterker en bezit bovendien een hogere witheid. De houdbaarheid van dit papier is goed en het vergeelt minder snel, het papier is echter ook duurder omdat het proces van chemische ontsluiting hogere kosten met zich meebrengt en een lager rendement biedt. Er is meer hout nodig per ton gebleekte celstof.

4. Secundaire vezelbron

Door de recycling van oud papier ontstaat een secundaire vezelbron. De vezels uit ingezameld oud papier ondergaan een scheidingsproces om inkten, verontreinigingen en vulstoffen te scheiden. De eigenschappen van deze secundaire vezels worden in belangrijke mate bepaald door de kwaliteit van het ingezamelde oud papier. Een vezel kan overigens slechts een beperkt aantal malen dienen als papiergrondstof omdat ze tijdens het maal- en droogproces beschadigen en bros worden. Daarom is altijd een voldoende hoog aandeel verse vezel nodig om met name de grafische papieren te kunnen produceren.

5. Mechanische vezels

Vezels die uit het mechanische proces worden gewonnen noemen we ook wel houtstof. Ze worden in een één- of drietraps-bleeksysteem omgezet in nieuwe vezels. Om de gelige kleur van het produkt te verminderen worden bleekmiddelen gebruikt zoals onder meer waterstofperoxide en natriumdithioniet. In dit proces worden geen chloorverbindingen gebruikt.

6. Chemische vezels

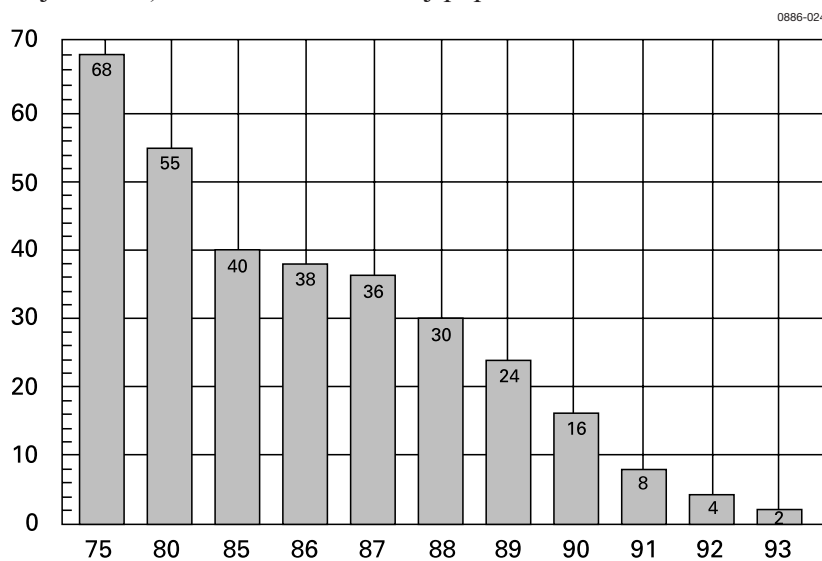
Het produkt dat ontstaat uit de chemische ontsluiting heeft een bruine kleur die in drie tot zes bleek- en wastrappen wordt verwijderd met bleekmiddelen zoals:

- chloor (Cl_2) of chloorverbindingen als natriumhypochloriet (NaClO_2), natriumchloriet (NaClO) en chloordioxide (ClO_2);
- zuurstof (O_2) of zuurstofverbindingen als waterstofperoxide (H_2O_2) en ozon (O_3).

Chloor en chloorverbindingen zijn de meest efficiënte bleekmiddelen om de vezeleigenschappen te behouden. De zuurstofverbindingen zijn minder selectief, zijn duurder en vragen om een betere beheersing van het bleekproces.

7. Chloordioxide

Tot in de jaren tachtig werd voor het bleken voornamelijk chloorgas gebruikt. Dit gas was in grote hoeveelheden beschikbaar en bovendien goedkoop. Tegenwoordig wordt echter voornamelijk chloordioxide gebruikt. Deze stof is minder schadelijk voor het milieu dan chloorgas. Het gebruik van chloorgas is dan ook drastisch gedaald (figuur 1). Het gebruik van chloordioxide kent echter ook nadelen. De chloorionen die ontstaan werken corrosie op metalen in de hand. Deze factor bemoeilijkt terugwinning en hergebruik van waswater. Met name in Europa gaan papierproducenten, waaronder KNP Leykam steeds meer over op bleiking zonder chloorverbindingen en alleen met zuurstofverbindingen resulterend in TCF (Totaal chloorvrije celstof) en dus ook chloorvrij papier.



Figuur 1. Afname van het gebruik van chloorgas bij het bleken van papiergrondstoffen in de periode 1975-1993.

In de uiteindelijke bleikingtrap wordt nu zonder elementair chloor, maar met chloorhoudende verbindingen als ClO_2 gewerkt. Dit levert ECF (elementair chloorvrij) cellulose op. Een TCF (totaal chloorvrij)

celstof ontstaat wanneer chloorvrije verbindingen worden gebruikt. In het laatste geval wordt vaak waterstofperoxide als bleekmiddel gebruikt.

8. Getrapt proces

Het bleken van papiergrondstoffen wordt in verschillende trappen uitgevoerd. Elke fase wordt gevolgd door een wassing met water. Om identificatie van het proces te allen tijde mogelijk te maken is aan elke blekingstrap een algemeen gebruikte code toegekend. Onderstaande codering wordt hiervoor gebruikt.

- A – zure wassing
- C – chloorbleking
- D – chloordioxide-bleking
- E – alkalische extractie
- H – hypochlorietbleking
- O – zuurstofbleking
- P – waterstofperoxide-bleking
- Q – complexering
- Z – ozonbleking

Tabel 1. Een overzicht van de ontwikkeling in de ontsluitprocessen. Hierbij is zowel de AOX- als de BZV-emissie aangegeven.

| Jaar | Proces | BZV kg/ton vezel | AOX kg/ton vezel |
|------|---|------------------|------------------|
| 1970 | CEHDED | 55 | 3 |
| 1980 | O(C90+D10) EDED | 45 | 3 |
| 1990 | 0(D50C50)(EO) D(EP0D +AWZ | 45 | 1,5 - 2 |
| 1994 | Aangepaste koking OD(EPO) D(EP)D OQ P QP AOZQP +AWZ | 25 | < 0,1 - 0,3 |

119-8 Winnen en bleken van papiergrondstoffen

Ter illustratie: een OZPP-proces bestaat uit achtereenvolgens een zuurstofbleking, een ozonbleking gevolgd door een tweevoudige waterstofperoxide-behandeling. Dit betreft dus een totaal chloorvrije bleking.

9. De toekomst

Het bleken van cellulose met chloorgas behoort in Europa tot het verleden. Of het bleken op basis van chloordioxide op termijn ook zal verdwijnen, is nog niet geheel duidelijk. Experts beweren dat het slechts een kwestie van tijd is voordat ClO_2 vervangen is door H_2O_2 of in combinatie met verlengde koking, zuurstofdelignificatie, verbeterde wassing en enzymatische voorbehandeling. Een aantal pulp-producenten is er nu reeds in geslaagd een kwalitatief hoogwaardige celstof te produceren in een totaal chloorvrij proces, de zogenaamde TCF-celstof. Het nadeel is echter dat deze celstof significant duurder is dan de elementair chloorvrij gebleekte pulp waarin gebleekt is met chloorhoudende verbindingen. Wellicht dat de resultaten van huidige onderzoeken leiden tot de toepassingen van andere bleekmiddelen.