

TECHNICKÁ UNIVERZITA VO ZVOLENE

Drevárska fakulta



CHEMICKÉ TECHNOLOGIE DREVA

Anton Geffert

Zvolen 2013

Táto publikácia vznikla s finančnou podporou agentúry KEGA v rámci riešenia projektu
č. 001TUZ-4/2012

CHEMICKÉ TECHNOLOGIE DREVA

Vysokoškolská učebnica

Recenzenti:

prof. RNDr. Nadežda Števílová, PhD.

doc. Ing. Jaroslav Rašner, CSc.

doc. Ing. Marek Potkány, PhD.

© Technická univerzita vo Zvolene

© doc. Ing. Anton Geffert, CSc.

Vydané pre potreby Drevárskej fakulty Technickej univerzity vo Zvolene

ISBN 978-80-228-2619-8

OBSAH

PREDHOVOR.....	5
1. ÚVOD	6
2. CHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA DREVA.....	8
HLAVNÉ ZLOŽKY DREVA	8
Celulóza.....	8
Hemicelulózy	10
Lignín	11
Vzájomné väzby medzi lignínom a polysacharidmi	12
Sprievodné zložky dreva	13
Ultraštruktúra lignocelulózových materiálov	14
3. ZDROJE BIOMASY PRE CHEMICKÉ TECHNOLOGIE	16
4. MANIPULÁCIA S DREVOM A PRÍPRAVA ŠTIEPOK.....	18
Odkôŕňovanie	18
Príprava štiepok.....	19
Ekonomické aspekty manipulácie s drevom	21
5. VÝROBA VLÁKNIN.....	23
Mechanické vlákny	24
Spôsoby výroby buničín.....	26
Sulfitová delignifikácia	27
Neutrálno-sulfitová delignifikácia.....	27
Sulfátová delignifikácia.....	27
Alkalicko-sulfitová delignifikácia s prídavkom antrachinónu a metanolu	29
Bezsírne spôsoby výroby buničiny	29
Bielenie buničín.....	33

6. VÝROBA PAPIERA	36
Suroviny pre výrobu papiera	39
Technológia výroby papiera	41
7. TERMICKÉ SPRACOVANIE DREVA	46
Princípy termochemickej konverzie biomasy	49
Výroba plynných palív	51
Výroba kvapalných palív	53
8. HYDROLÝZA POLYSACHARIDOV RASTLINNEJ BIOMASY	57
Hydrolýza zriedenými kyselinami	57
Hydrolýza koncentrovanými kyselinami.....	59
Enzymatická hydrolýza	62
Spôsoby predspracovania biomasy	63
Biosyntetické postupy spracovania hydrolyzátov – výroba mikrobiálnych bielkovín	75
Výroba chemikálií z rastlinnej biomasy	78
9. EXTRAKCIA DREVA	84
10. KONTROLNÉ OTÁZKY.....	86
LITERATÚRA	87

PREDHOVOR

Riadenie moderných firiem si v súčasnosti vyžaduje tímovú prácu ľudí rôznych profesií.

Je potrebné, aby študenti neekonomických študijných programov získavali počas vysokoškolského štúdia základné podnikateľské zručnosti, ale rovnako dôležité je, aby aj študenti ekonomických študijných programov získali určité základné poznatky o vybraných technologických procesoch a vedeli na primeranej úrovni komunikovať aj s pracovníkmi iných profesií.

Na Drevárskej fakulte TU vo Zvolene dostávajú študenti ŠO 3.3.16 Ekonomika a manažment podniku základný prehľad o drevárskych technológiách. V našej spoločnosti však v súčasnosti vzrastá význam aj chemických technológií spracovania dreva, resp. rastlinnej biomasy, či už z pohľadu výroby chemikálií, potravín, biopalív alebo energetiky. Tento trend sa prejavuje aj vo zvýšenom záujme študentov ekonomického zamerania o túto oblasť.

Predložená publikácia vhodnou formou pojednáva o chemických postupoch spracovania dreva. Sú v nej zhrnuté základné technické a technologické informácie o chemických technológiách spracovania dreva s poukázaním na ekonomické a manažérske súvislosti.

1. ÚVOD

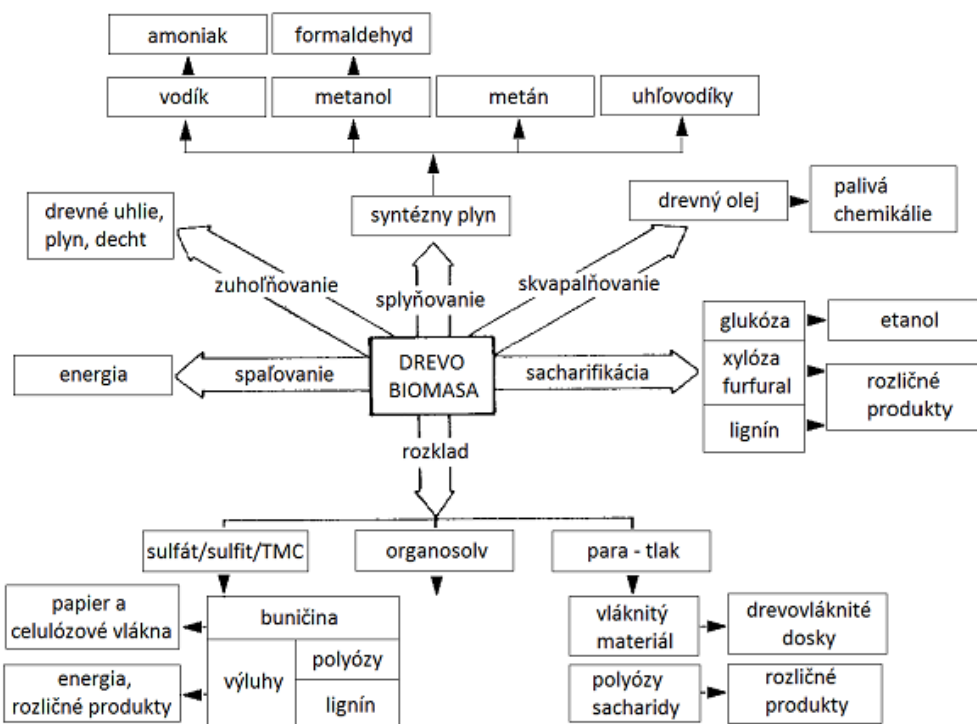
Vzhľadom na neustále sa zvyšujúce ceny ropy, postupné vyčerpanie zdrojov fosílnych surovín, ako aj ich negatívny vplyv na skleníkový efekt, sa v posledných rokoch venuje veľká pozornosť **biomase rastlinného pôvodu** (drevo, jednoročné rastliny, olejnaté rastliny, riasy), ako obnoviteľnej surovine pre výrobu palív a chemikálií. Spaľovanie etanolu získaného z obnoviteľných zdrojov nezvyšuje produkciu oxidu uhličitého a v dôsledku toho znečisťuje atmosféru v menšej miere ako benzín.

Vo všeobecnosti **biomasu** je možné definovať ako organickú hmotu vznikajúcu v prírode fotosyntetickou asimiláciou – **fytomasu**, alebo živočíšnu biomasu – **zoomasu**. Získava sa buď zámerné pestovaním (rýchlorastúce dreviny a energetické rastliny), alebo je produktom využitia rôznych druhov odpadov (drevné odpady z lesného hospodárstva, z drevárskeho, nábytkárskeho a z celulózovo-papierenského priemyslu), ale tiež živočíšne odpady z poľnohospodárstva, komunálne organické odpady, organické odpady z potravinárskeho priemyslu.

Rastlinná biomasa ovplyvňuje podnebie, produkciu krmovín, kvalitu vodných zdrojov, úrodnosť pôdy a zásoby energie. Je surovinou pre stavebné materiály, krmivá, na konzervovanie pôdy a vody, na výrobu chemikálií a v poslednom období nadobúda čoraz väčší význam ako zdroj energie.

Na energetické a chemické využitie biomasy existujú rozličné spôsoby (obr. 1):

1. priame spaľovanie na **teplo** za účelom získania pary resp. plynov pre výrobu elektrickej energie,
2. fermentácia na **alkoholové palivá**,
3. extrakcia rastlinných olejov a živočíšnych tukov pre výrobu **bionafty**,
4. anaeróbne spracovanie na **bioplyn**,
5. splyňovanie na **vysokoenergetický plyn**,
6. výroba **chemikálií**,
7. výroba **buničiny**.



Obr. 1 Termická a chemická konverzia biomasy

V ostatnom čase vzrastá význam dreva ako priemyselnej suroviny a to nielen u nás, ale aj v celosvetovom meradle. Intenzívnejšie sa využívajú jeho fyzikálne, estetické a chemické vlastnosti, ktoré sú základom rozvoja jednotlivých priemyselných odvetví.

Na celom svete sú takmer 4 miliardy ha lesov, ktoré pokrývajú približne 30 % svetovej súše. Rozdelené sú veľmi nerovnomerne – 43 krajín má lesnatosť vyše 50 % a 64 krajín menej než 10 %. Na území piatich krajín: Ruskej federácie, Brazílie, Kanady, USA a Čína sa nachádza viac než polovica všetkých lesov.

Slovenská republika oplýva bohatstvom lesov produkujúcich trvalo obnoviteľnú surovinu – **drevo**. Zásoby dreva dôsledným dodržiavaním zásad trvalo udržateľného obhospodarovania lesov dlhodobo narastajú. V súčasnosti je 41 % územia Slovenska pokrytého lesmi so stále narastajúcou zásobou dreva prevyšujúcou v r. 2010 460 mil. m³. Ročný prírastok dreva v lesoch SR je cca 11 mil. m³, z ktorých je ročný plán ťažby dreva cca 8 mil. m³, ale v dôsledku veľkého rozsahu náhodných ťažieb sa v rokoch 2009 – 2010 ťažilo viac ako 9 mil. m³.

Drevo produkuje na našom území asi 20 pôvodných a zdomácnených druhov drevín stromovitého vzrastu. Pre chemické spracovanie sú najdôležitejšie tie, ktoré majú väčší výskyt (viď tab. 1).

Tab. 1 Vývoj zastúpenia vybraných drevín v lesoch Slovenska

Dreviny	1970	1980	1990	2000	2010
	(%)				
Ihličnaté:	41,3	42,5	42,3	41,9	39,8
smrek	26,0	26,4	27,3	26,8	25,3
jedľa	6,2	5,8	5,0	4,3	4,0
borovica	6,7	7,5	7,0	7,5	7,0
ostatné ihl.	2,4	2,9	3,0	3,3	3,5
Listnaté:	58,7	57,5	57,7	58,1	60,2
buk	30,1	29,5	29,8	30,3	31,8
dub + cer	14,4	14,4	14,2	13,6	13,2
hrab	6,2	5,7	5,6	5,7	5,8
ostatné list.	8,0	7,9	8,1	8,5	9,4

*Prameň: Súhrnné informácie o stave lesov SR (SLHP, PIL)
Správa o lesnom hospodárstve v Slovenskej republike za rok 2010*

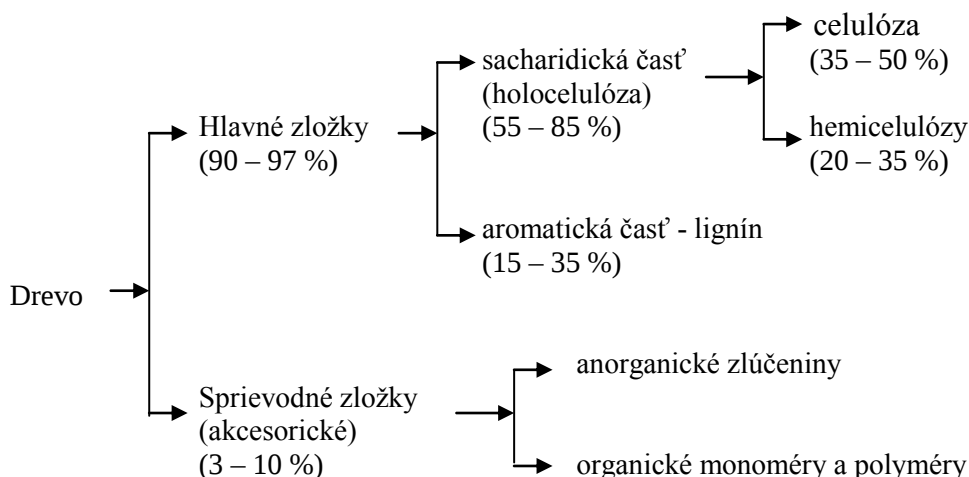
Zo zemepisnej polohy Slovenska a z používaných pestovateľských postupov vyplýva pomer medzi listnatými a ihličnatými drevinami. Podiel listnáčov na Slovensku tvorí 60,2 %. Celkovo najrozšírenejšou drevinou na Slovensku je buk.

Jedným z významných spracovateľov surového dreva, ktorý z dreva najhoršej kvality vyrába produkty určené predovšetkým na zahraničné trhy, je celulózovo–papierenský priemysel. V súčasnosti spotrebuje cca 2,5 mil. m³ listnatého dreva v kvalite - vlákna, palivo a odpad z drevárskej výroby.

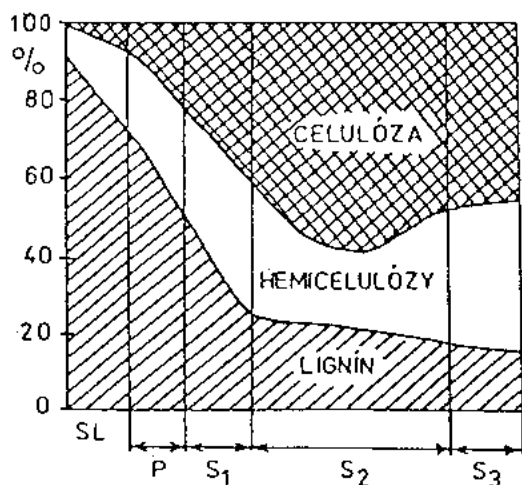
2. CHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA DREVA

Drevo je prírodný materiál, ktorý predstavuje zložitý komplex heterogénnych makromolekulových látok s bunkovou štruktúrou.

Chemické zložky v dreve môžeme rozdeliť nasledovne:



Hlavné zložky dreva



Hlavné zložky dreva sú polyméry: celulóza, hemicelulózy a lignín. Celulóza a hemicelulózy sú **polysacharidy** a od nich sa výrazne líši lignín, ktorého priestorová molekula obsahuje **aromatické** stavebné jednotky.

Obsah polysacharidov a lignínu v bunkových stenách sa proporciálne mení smerom od strednej lamely po lúmen.

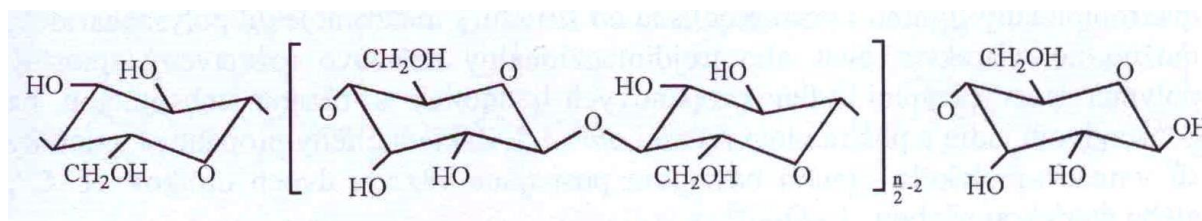
Obr. 2 Približné percentuálne zastúpenie celulózy, hemicelulózy a lignínu v jednotlivých vrstvách bunkovej steny (listnaté drevo)

Celulóza

Celulóza je najrozšírenejšou makromolekulárnou látkou (polysacharidom) v prírode. Je základnou zložkou bunkovej steny. Rozličné druhy drevín obsahujú od 32 do 56 % celulózy. Drevo ihličnatých drevín obsahuje 46 až 54 % celulózy a drevo listnatých drevín od 41 do 45 %. Množstvo celulózy v dreve závisí okrem druhu dreviny aj od podmienok rastu.

Základnou stavebnou jednotkou celulózy je β -D-glukopyranóza, ktorá sa nachádza v najstabilnejšej C1 konformácii.

Makromolekuly celulózy pozostávajú z anhydro-D-glukopyranózových stavebných jednotiek viazaných navzájom 1-4- β -glukozidickými väzbami. Ide o spojenie C1 uhlíka predchádzajúcej jednotky s C4 uhlíkom nasledujúcej prostredníctvom kyslíkového atómu. Spojením dvoch β -D-glukopyranózových jednotiek týmto spôsobom vzniká disacharid celobióza. Pri biosyntéze makromolekúl celulózy spájaním anhydro-D-glukopyranózových jednotiek prostredníctvom 1-4- β -glukozidických väzieb je nutné zo sterických dôvodov ich vzájomné otočenie o 180° . Takéto usporiadanie stavebných jednotiek, dané polohou hydroxyly na C4 uhlíku nasledujúcej jednotky a charakterom glukozidickej väzby, podmieňuje lineárny tvar makromolekuly celulózy.



Obr. 3 Schematické znázornenie celulóзовého reťazca

Pri natívnej celulóze sa zistil polymerizačný stupeň 14000. Pri technických produktoch buničiny, ktoré sú už z časti degradovanou celulózou, sa rovná 600 až 1200. Niektorí autori uvádzajú pre celulózu izolovanú z dreva priemerný polymerizačný stupeň (PPS) 650-1250.

Celulóza je základnou stavebnou zložkou vyšších rastlín. Jej polymérne reťazce vytvárajú elementárne fibrily a mikrofibrily s definovanou kryštalickou štruktúrou. Doposiaľ však nie je dostatočne objasnený presný mechanizmus tvorby tejto kryštalickej štruktúry, ako aj tvorby bunkovej steny.

V usporiadaných oblastiach mikrofibrily vytvárajú kryštalovú mriežku. Priestor medzi kryštalitmi a okrajové oblasti mikrofibril sú zložené z amorfnej celulózy. Pre nadmolekulovú štruktúru celulózy je charakteristický obsah kryštalického podielu dosahujúci 50-70 %.

Obsah kryštalického a amorfného podielu v celulóze závisí od pôvodu a spôsobu izolácie celulózy. Natívna celulóza má identickú kryštalickú štruktúru – nezávislú od pôvodu.

Chemické reakcie celulózy prebiehajú oveľa rýchlejšie v neorientovaných amorfných oblastiach. Reakcie v kryštalických oblastiach sú limitované najmä sterickými prekážkami. Tesné uloženie makromolekúl nedovoľuje prienik chemických činidiel do kryštalických oblastí.

Chemická reaktivita celulózy závisí od jej nadmolekulovej štruktúry a selektívnej reaktivity hydroxylových skupín β -D-glukopyranózových jednotiek. Celulóza ako polyhydroxyaldehyd a biopolymér poskytuje reakcie alkoholov, aldehydov a makromolekulových látok s obsahom glukozidických väzieb.

Celulóza je nerozpustná vo vode a v bežných organických rozpúšťadlách. Existuje len obmedzený počet rozpúšťadiel, v ktorých celulóza najprv napučiava a neskôr s nimi tvorí viskózne koloidné roztoky. Medzi takéto rozpúšťadlá patria: roztoky niektorých anorganických solí, organické amóniové zásady, komplexné rozpúšťadlá a koncentrované kyseliny.

Hemicelulózy

Hemicelulózy sú lineárne polysacharidy zväčša len málo rozvetvené, obsahujúce krátke bočné články (obr. 4). Výnimkou sú iba veľmi rozvetvené arabinogalaktány. V porovnaní s celulózu sú hemicelulózy väčšinou amorfne s oveľa kratšími reťazcami (PPS = 150-250).

Drevo obsahuje 20 až 35 % hemicelulóz a ich obsah je vyšší v listnatých drevinách.

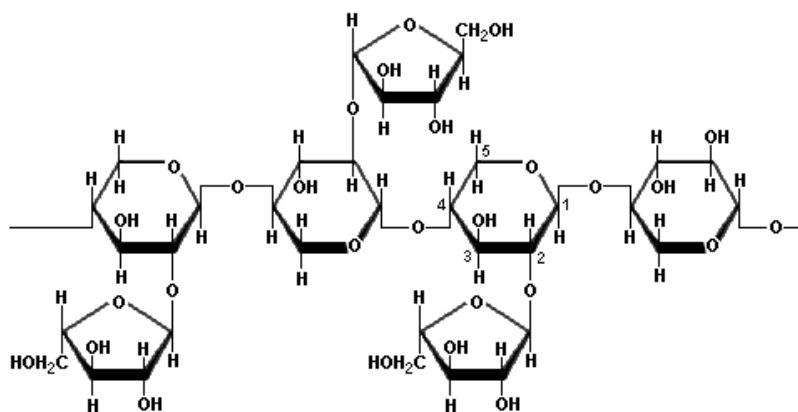
Hemicelulózy sprevádzajú celulózu v jednotlivých vrstvách bunkovej steny a sú uložené prevažne vo vnútornej časti bunkovej steny S₃. Možno ich pomerne ľahko hydrolyzovať zriedenými kyselinami za tepla alebo extrahovať roztokmi zriedených alkálií.

Makromolekuly hemicelulóz majú heterogénnu chemickú stavbu. Ich základné stavebné jednotky sú: D-xylóza, D-manóza, D-glukóza, D-galaktóza, L-arabínóza, kyselina 4-O-metyl- α -D-glukurónová, ďalej dezoxysacharidy: L-ramnóza, L-fukóza a niektoré metylétery neutrálnych sacharidov.

Podľa druhu monosacharidových stavebných jednotiek sa hemicelulózy rozdeľujú na:

XYLÁNY	xylán (4-O-metylglukuróno) xylán (4-O-metylglukuróno) arabinoxylán
MANÁNY	glukomanány galaktoglukomanány
GALAKTÁNY	galaktán arabinogalaktán

Xylány sú najdôležitejšie hemicelulózy listnatého dreva a nachádzajú sa vo forme 4-O-metylglukurónoxylánov. Ihličnaté drevo obsahuje ako hlavnú hemicelulózovú zložku glukomanán.



Obr. 4 Schématické znázornenie hemicelulózového reťazca (arabinoxylán)

V základnom reťazci prevláda zväčša β -glykozidická väzba a hemicelulózové preparáty majú zápornú optickú otáčavosť. Naopak bočné články sú prevažne viazané α -glykozidicky a čím je bočných článkov viac, hodnoty optickej otáčavosti sa menia smerom ku vzrastajúcim kladným hodnotám.

Amorfná nadmolekulová štruktúra hemicelulóz, prítomnosť α -glykozidických väzieb a často aj furánózová forma pentózových jednotiek vo vetveniach makromolekúl je príčinou ich zníženej chemickej stability.

Heterogénna a amorfná štruktúra, nízky polymerizačný stupeň a výskyt urónových kyselín v makromolekulách hemicelulóz spôsobuje, že hemicelulózy sú rozpustné v roztokoch

hydroxidov a alkylamóniových zásad. Nízkomolekulové frakcie hemicelulóz sú rozpustné vo vode.

Hemicelulózy sú veľmi dôležité pri výrobe technických buničín. Čím viac ich zostáva v buničine, tým lepšie sa buničina melie a lepšie a viac sa buničina pergamentuje, lebo tvorí akýsi prirodzený sliz (prirodzené a účinné glejivo pre papier).

Lignín

Lignín je heterogénny sieťovaný amorfny polymér, ktorý vzniká v procese biosyntézy rastlín radikálovou polymerizáciou p-kumaryl, koniferyl a sinapyl alkoholov. Relatívne zastúpenie týchto prekursorov sa mení v závislosti na genetickom pôvode a veku rastlín.

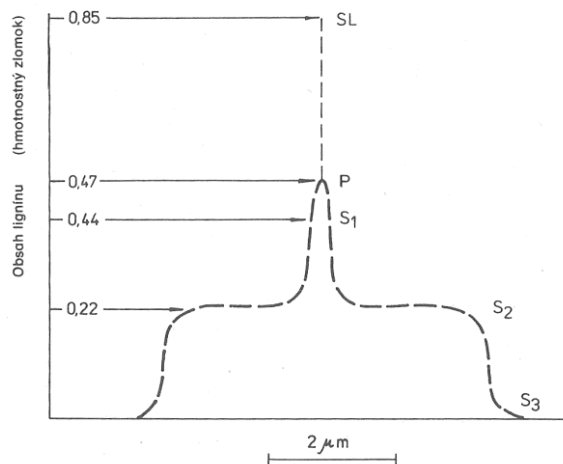
V rôznych druhoch dreva je 15 až 36 % lignínu. Sarkanen uvádza kolísanie obsahu lignínu v drevnej hmote medzi 18 až 38 %, pričom jeho množstvo v dreve narastá s vekom a vzostupný trend má aj obsah metoxylových skupín.

Vyšší obsah lignínu je v ihličnatých drevinách (25 až 36 %). Listnaté dreviny obsahujú menej lignínu (15 až 25 %) (tab. 2).

Tab. 2 Obsah lignínu v niektorých našich drevinách

Komponent	Smrek obyčajný	Buk lesný
Lignín	26,9	20,9

Množstvo lignínu v tkanivách starutím drevín narastá, zvyšuje ich mechanickú pevnosť a znižuje priepustnosť pre vodu, roztoky živín a metabolitov.

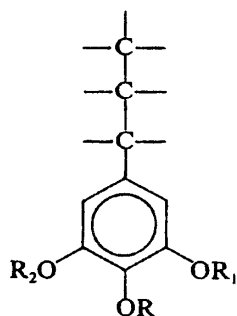


Lignín je uložený prevažne v medzibunkovej hmote v strednej lamele, a to 60 až 90 %, no prestupuje aj ostatné vrstvy.

Obaľuje polysacharidy, s ktorými je spojený aj chemickou väzbou. Dáva drevu pevnosť tým, že spája jednotlivé vlákna do kompaktného celku.

Obr. 5 Distribúcia lignínu v strednej lamele (SL) a v jednotlivých vrstvách bunkovej steny (P,S) stanovená pre tracheidy ihličnatého dreva

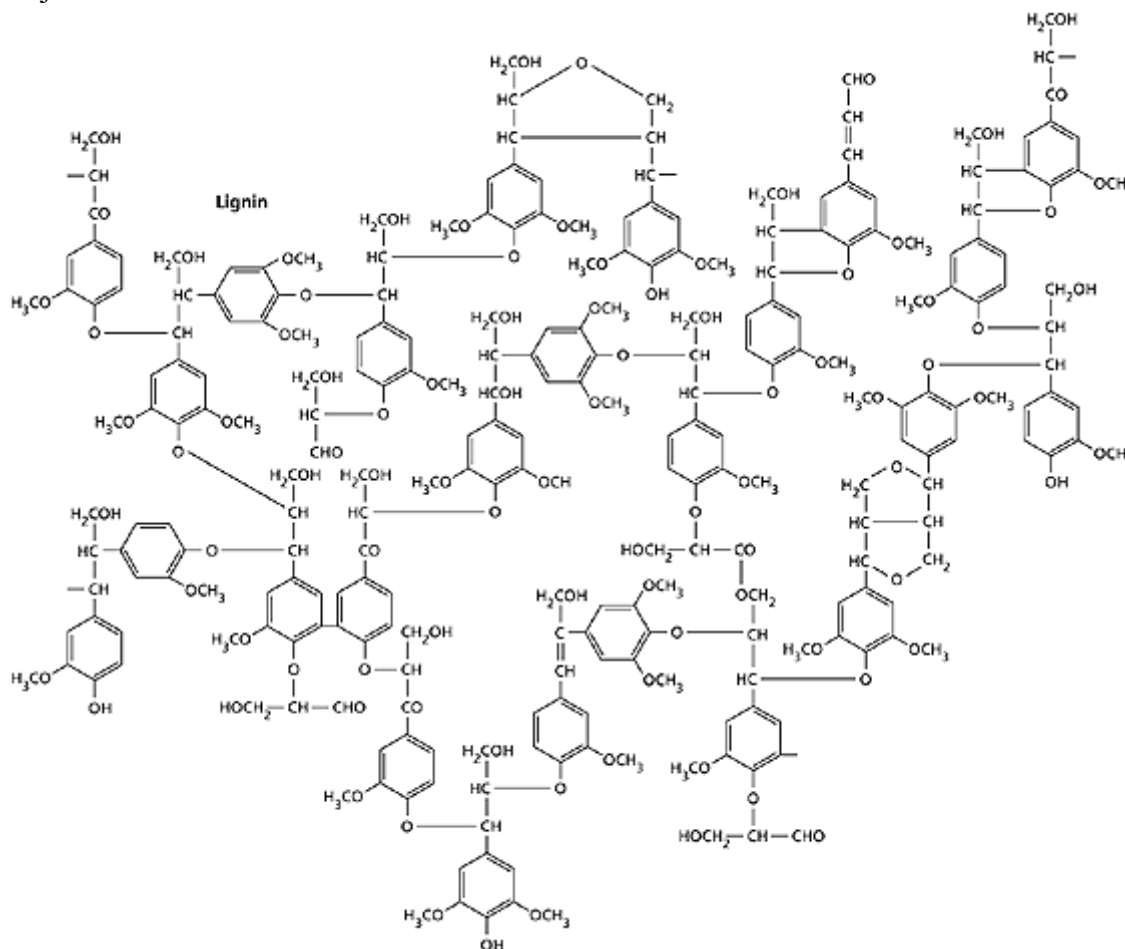
Chemicky sa lignín skladá z fenypropánových jednotiek rôzne substituovaných na jadre aj na bočnom reťazci (obr. 6).



R₁: -OCH₃ alebo -H
R₂: -OCH₃ alebo -H, -C (bifenylyl, fenylylkumaran)
R: -H alebo alkyl, aryl, acyl a i.

Obr. 6 Základná štruktúrna jednotka lignínu

Kombináciou týchto funkčných skupín s arylpropánovými jednotkami vznikajú rozmanité štruktúrne jednotky, ktoré sú stavebnými elementmi makromolekuly lignínu (obr. 7). Tieto štruktúrne jednotky sú pospájané väzbami C-C alebo C-O. Väzby C-C tvoria v ligníne 1/4 až 1/3 a sú počas delignifikácie stále, zatiaľ čo éterové väzby (3/4 až 2/3) sa trhajú v rôznom rozsahu.

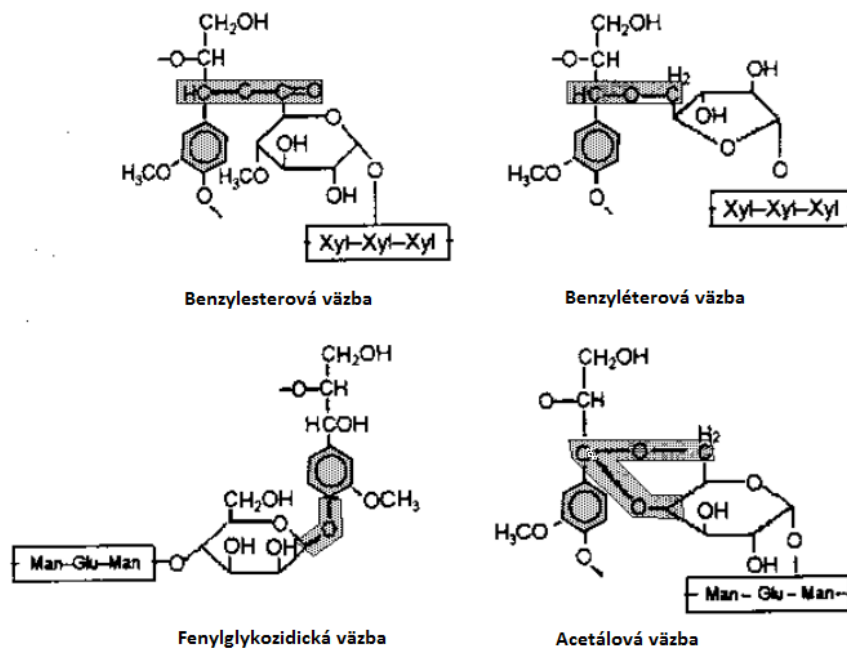


Obr. 7 Schéma štruktúry bukového lignínu podľa Nimza

Vzájomné väzby medzi lignínom a polysacharidmi

Medzi lignínom a polysacharidmi bola potvrdená existencia chemických väzieb, ktoré vznikajú predovšetkým s bočnými vetveniami hemicelulóz (obr. 8). Stabilita väzieb lignínu s polysacharidmi je rôzna a závisí od reakčných podmienok.

Možným typom väzby medzi lignínom a polysacharidmi je aj **fenylglykozidická väzba**, ktorá je pomerne stabilná v alkalickom prostredí. Menej stabilné sú **esterové väzby** podliehajúce solvolýze už pri zahrievaní vo vode, naopak väzby typu C_{lignín}-C_{sacharid} sú mimoriadne odolné voči hydrolýze v kyslom aj alkalickom prostredí. Z chemických väzieb sú labilné predovšetkým **benzylesterové** a **benzyléterické** väzby, ktoré ľahko podliehajú hydrolýze v kyslom aj alkalickom prostredí.



Obr. 8 Rozličné typy lignín-polysacharidových väzieb

Sprievodné zložky dreva

Sprievodné (akcesorické, extraktívne) zložky dreva sú látky rozmanitej chemickej stavby. Z dreva ich možno vyextrahovať rozpúšťadlami rôznej polarity.

Drevo obsahuje od **5 do 10 %** sprievodných látok, ale sú známe prípady, keď je stanovená hodnota ešte vyššia. Na variabilitu obsahu sprievodných látok vplyva typ dreviny, lokalita odberu, pôdne a klimatické podmienky, skladovanie, metóda izolácie a mnoho ďalších vplyvov.

Sprievodné látky v dreve často ovplyvňujú a podmieňujú chemické, biologické a mechanické vlastnosti dreva, najmä stálosť na svetle, zápalnosť, horľavosť, hygroskopicitu, priepustnosť pre plyny a kvapaliny, odolnosť proti škodcom a iné.

Sprievodné zložky dreva sa delia na: organické a anorganické látky. Medzi organické látky patria sacharidy (škrob, pektíny, monosacharidy, oligosacharidy, glykozidy), fenoly (jednoduché fenoly, stilbény, flavonoidy, triesloviny, lignany), terpény, masťné zložky (tuky, vosky, masťné kyseliny), alkoholy (acyklické alkoholy, steroly), bielkoviny a i.

Obsah anorganických zložiek dreva sa určuje z obsahu popola. Domáce dreviny obsahujú priemerne **0,2 až 1 % popola**.

Beľ obsahuje viac popola ako jadrové drevo, koruna a hrče sú bohatšie na popol než kmeňové drevo a kôra obsahuje **5 až 10 % popola**.

Najväčší podiel popola predstavujú **vápenaté, draselné a horečnaté soli** - uhličitaný, fosforečnaný, sírany a kremičitaný. V popole sú prítomné aj malé množstvá stopových prvkov Sr, V, Mn, B, Cr, Au, Se, W a i.

Údaje uvedené v *tab. 3* ukazujú, že v porovnaní s drevinami majú jednoročné rastliny nižší obsah lignínu, čo uľahčuje ich spracovanie. Priemerný obsah lignínu pri obilných slamách je 16-18 %. Najnižší obsah lignínu nedrevných surovín má jačmenná slama - 15 % a o niečo vyšší, než je priemerné zastúpenie, má ražná slama - 19 %. Bagasa obsahuje 18-20 % lignínu a najvyšší obsah lignínu zo všetkých druhov tráv má bambus 22-30 %.

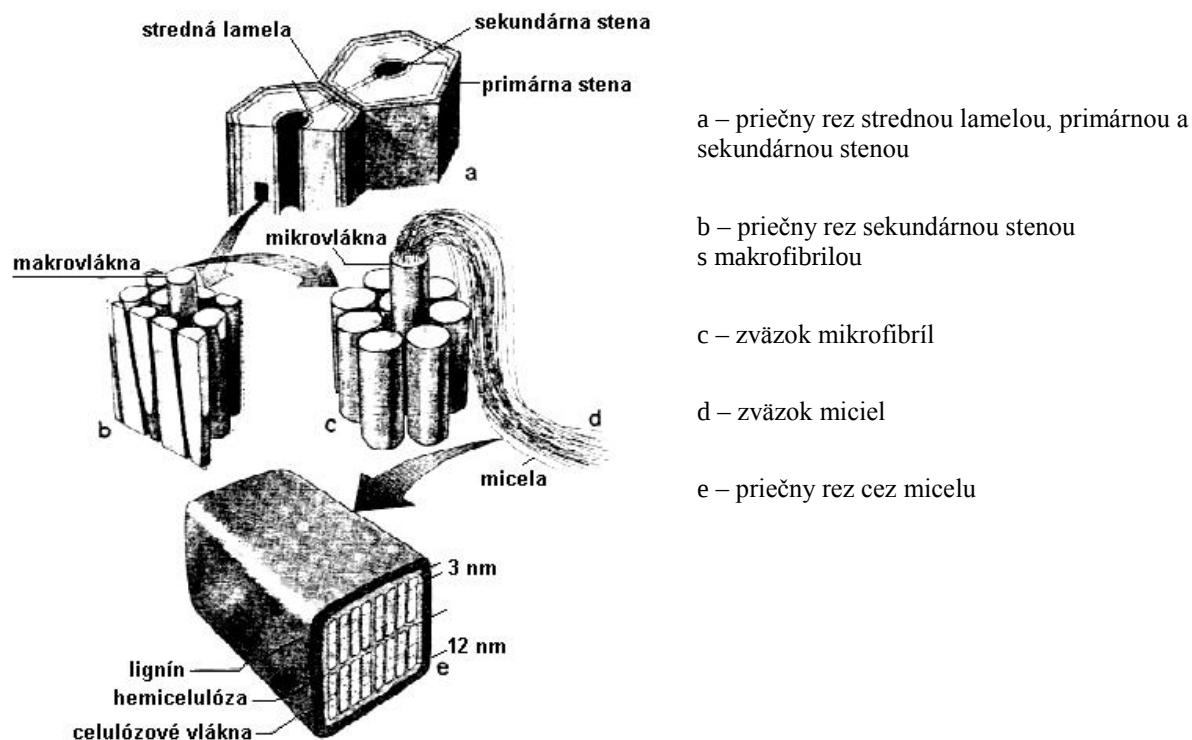
Tab. 3 Chemické zloženie drevín a slamy obilnín

Zložka (%)	Dreviny	Slama			
		pšenica	raž	jačmeň	ovos
Lignín	22-32	18	19	15	17
Pentózany	18-33	30	29	25	27
Extraktívne látky (BA extrakt)	3-6	4	4	5	2
Popol (celkový)	0,3-0,6	7	5	7	8
SiO ₂	-	5	4	6	5
α-celulóza	40-50	33	35	34	33
d'alšie zložky	-	8	8	14	13

Jednoročné rastliny majú značne vyšší obsah popola ako dreviny (približne 8 %, z toho 30 % SiO₂). Obsah popola v drevinách je 0,25-1,0 % (z toho iba 2 % SiO₂). Najvyšší obsah popola má ryžová slama – 18 %.

Ultraštruktúra lignocelulóзовých materiálov

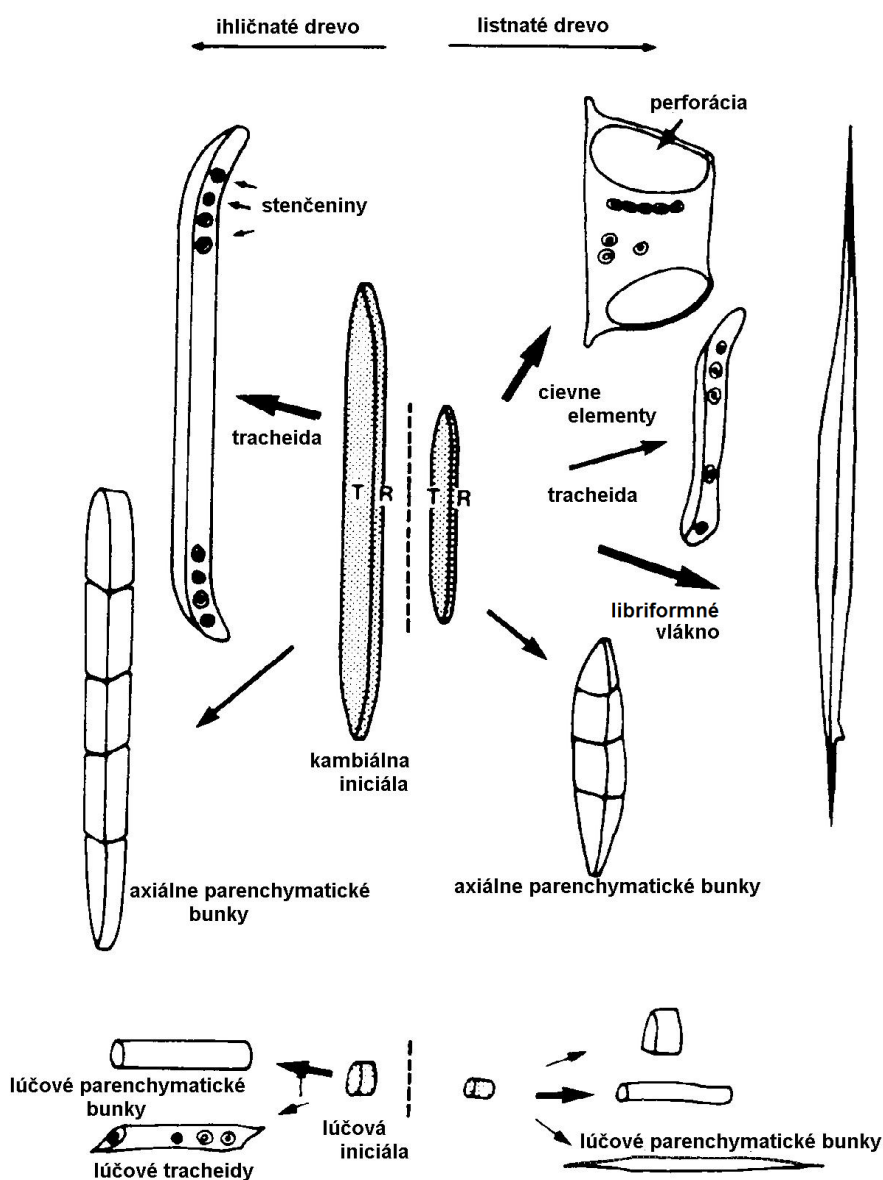
Drevo je prírodný kompozitný materiál, ktorý pozostáva z celulózy, lignínu, hemicelulózy a extraktívnych látok. Celulóza sa nachádza v dreve vo forme celulóзовých mikrofibríl v množstve 40-50 %. Lignín spolu s hemicelulózami a pektínom vyplňa v bunkových stenách priestor medzi drevnými vláknami (stredná lamela) (obr. 9). Funkcia lignínu je stmel'ovať zložky bunkovej steny a dodávať rastlinám pevnosť ako aj ochranu proti mechanickým a biochemickým stresom. Rastliny reagujú na poranenie lignifikáciou.



Obr. 9 Modelová štruktúra drevnej bunkovej steny

Vodivé pletivá listnatých a ihličnatých drevín sa skladajú z dvoch častí: z dreva (xylém) a lyka (floém). Kambiálne tenkostenné bunky sú základom obidvoch typov vodivých pletív, ktoré sa intenzívne delia radiálnym a tangenciálnym smerom. Hlavné tvary drevných buniek sú znázornené na *obr. 10*.

Drevná časť cievného zväzku v ihličnatom dreve pozostáva z **cievic (tracheidy)**, v ktorých sa nachádzajú stenčieniny s priepustnými dvojbodkami. Cievice plnia vodivú funkciu a súčasne zabezpečujú mechanické vlastnosti dreva. Malá časť základných buniek sa delí horizontálne a vytvára axiálne parenchymatické bunky. Z lúčovej iniciály vznikajú lúčové parenchymatické bunky, ktoré sa oddeľujú v radiálnom smere. Listnaté drevo je charakteristické tvorbou cievných elementov – **ciev (tracheje)** a drevných vlákien, ktoré majú vodivé a vystužovacie vlastnosti.



Obr. 10 Hlavné tvary drevných buniek v ihličnatom a listnatom dreve

Vodivú funkciu v ihličnatom dreve zabezpečujú cievice a v listnatom dreve cievy, ktoré vedú vodu a minerálne látky z koreňa do nadzemných častí rastlín. Druhou časťou vodivých pletív je lyko (floém), ktoré vedie asimiláty z nadzemných častí.

3. ZDROJE BIOMASY PRE CHEMICKÉ TECHNOLOGIE

Pre perspektívnu budúcnosť ľudstva je biomasa veľmi dôležitá, pretože patrí medzi dostupné rýchlo obnoviteľné zdroje.

Približne 0,1 % slnečnej energie sa používa pre fotosyntézu, ktorá produkuje 150-200 miliárd ton organického materiálu ročne na Zemi a 80-110 bil. ton vo vode oceánov ročne. Rastlinná biomasa pochádza hlavne z lesnej pôdy, ktorá je na svete 1,6-násobne väčšia ako kultivovaná poľnohospodárska pôda. Ako vyplýva z distribúcie lesných zdrojov vo svete (tab. 4), tropické dažďové pralesy sú najväčším zdrojom biomasy.

Tab. 4 Distribúcia lesných zdrojov vo svete

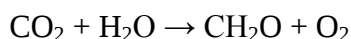
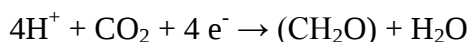
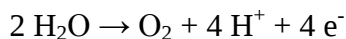
Typ lesa	Plocha (Mha)	Biomasa (C*/ha)	Celková biomasa (1 000 Mt)
Tropické dážďové lesy	568	202,5	115
Subtropické lesy	1 112	157,5	175
Ihličnaté lesy mierneho pásma	448	157,5	65
Listnaté lesy mierneho pásma		135,0	
Arktické a severské lesy	672	90,0	60
Savany	1 000	22,5	22
Spolu	3 800		437

Poznámka: C* = špecifická hmotnosť organického uhlíka (t/ha)

V dôsledku expanzie poľnohospodárstva sa v r.1960-1995 odlesnilo približne 400 000 km² (hlavne komerčne zaujímavých mahagónových a cédrových odrôd). Keď bude pokračovať odlesňovanie, tropické pralesy budú zničené v priebehu 50-100 rokov a do atmosféry sa dostane 120-150 Gt CO₂. Za účelom ochrany tropických pralesov sa vypracoval EQUINOX projekt, ktorý je založený na konverzii biomasy nestromových olejnatých rastlín s vysokým obsahom izoprenických uhlíkovodíkov na výrobu energie a biologického paliva v oblasti Brazílie a Bolívie.

Pre perspektívnu budúcnosť ľudstva je biomasa – typická surovina pre biotechnológie – veľmi dôležitá, pretože patrí medzi dostupné rýchlo sa obnovujúce zdroje. Obnoviteľnosť uhlíkových zdrojov na Zemi umožňuje schopnosť fotoautotrofných zelených rastlín (drevín, jednoročných rastlín a vodných rias) syntetizovať organické zlúčeniny z jednoduchých látok, ako je voda a oxid uhličitý.

Fotosyntéza – konverzia slnečnej energie rastlinami – sa uskutočňuje vo fotosyntetickom aparáte rastlinnej bunky – v chloroplastoch. Zložitý proces tvorby biomasy je možné vyjadriť rovnicami:



CH₂O reprezentuje 1/6 molekuly D-glukózy. **Fosforylácia** (za svetla) a fixácia 3 molekúl CO₂ na 3 molekuly fosfátu pentózy poskytuje 6 molekúl 3-fosfoglycerátu, ktorý sa redukuje adenosíntrifosfátom (ATP) v Calvinovom cykle.

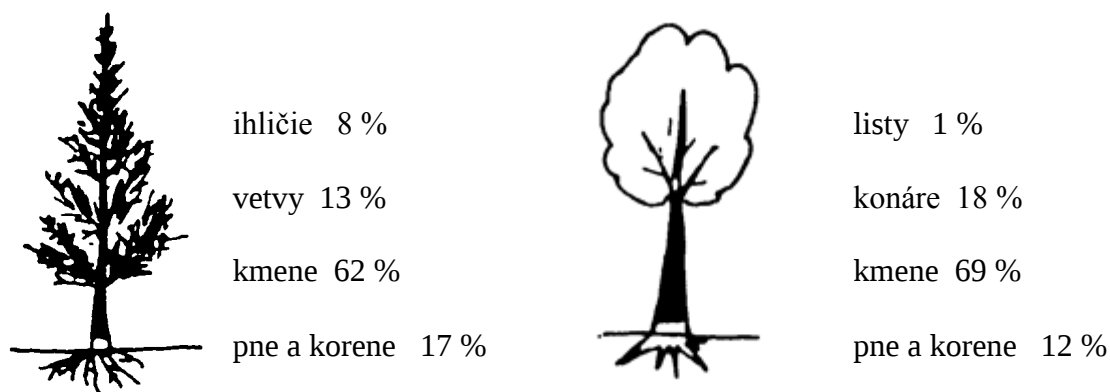
Tvorba glycerátov je charakteristická pre C₃-rastliny. V prípade C₄-rastlín sa CO₂ fixuje vo forme štvoruhlíkovej kyseliny (oxálová kyselina) v cytoplazme. Celkové množstvo fixovaného CO₂ je väčšie v porovnaní s C₃-rastlinami, čo sa prejavuje vo zvýšenom množstve produkovanej biomasy (tab. 5).

Tab. 5 Maximálna fotosyntetická produktivita fytomasy pre C₃- a C₄-rastliny

Rastlina	Produkcia biomasy (t.ha ⁻¹ , rok)	Úbytok využitého slnečného žiarenia (%)
C₄-rastliny		
cukrová trstina	112	2,8
kukurica	29	1,0
cirok	36	0,9
C₃-rastliny		
ihličnaté dreviny	22	0,8
listnaté dreviny	15	0,6
eukalyptus	54	1,3

V súčasnosti sú známe nové spôsoby kultivácie, kde sa pomocou génového inžinierstva dosiahnu nové vlastnosti rastlín, umožňujúce vyššie hektárové výnosy ako pri klasických agrotechnických postupoch alebo efektívnejšiu delignifikáciu so znížením environmentálnych problémov.

Celková produkcia biomasy sa môže zvýšiť zlepšením využitia existujúcich lesov, pôdnych zdrojov a vyššej produktivity rastlín. Potenciálne možnosti spočívajú vo využití biomasy celých stromov (obr. 11) a lesnej plantáže s krátkou dobou rotácie ako aj nových poznatkov z fyziológie rastlín a genetických transformácií. V prípade pestovania rýchlorastúcich odrôd v 3 až 4-ročných cykloch sa podiel kmeňového dreva na celkovej hmote stromu znižuje. Pre pestovanie rýchlorastúcich odrôd sa začína využívať tiež poľnohospodárska pôda.



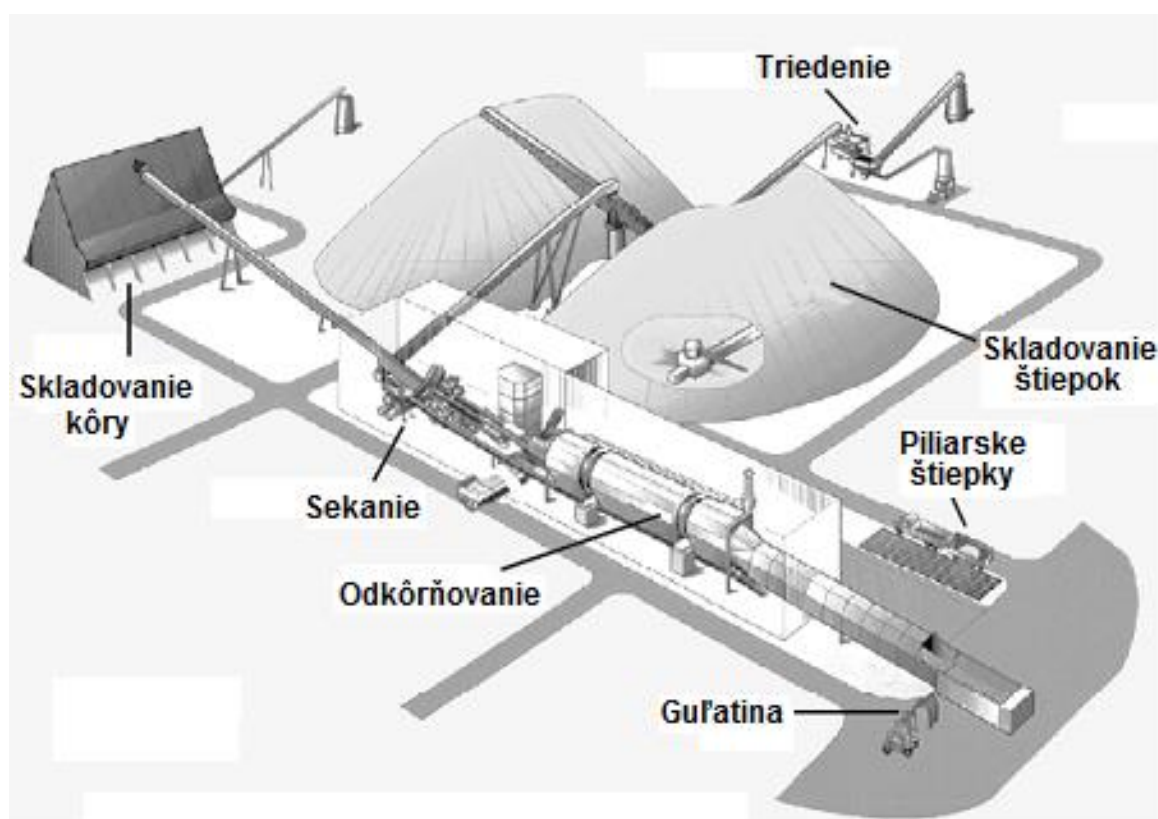
Obr. 11 Podiel kmeňového dreva a ostatných častí stromovej fytomasy

4. MANIPULÁCIA S DREVOM A PRÍPRAVA ŠTIEPOK

Drevo sa ťaží v lese, kde sa stromy pília na kmene zaraďované do rôznych kvalitatívnych tried. Na chemické spracovanie, najčastejšie na výrobu buničiny, sa používajú spravidla najhoršie sortimenty, t.j. vlákninové a palivové drevo. Dĺžka dodávaných kmeňov sa mení v závislosti na drevnej surovine a podľa požiadaviek odberateľov.

Odkôňovanie kmeňov je možné vykonávať už v lese, ale pre výrobu buničiny sa robí ako prvý technologický krok priamo v spracovateľských závodoch. Odkônené kmene sa sekajú na štiepky. Jemné podiely a nadrozmerné štiepky sa vytriedia a optimálne štiepky dĺžky 20 až 30 mm sa dopravujú na skládku štiepok, z ktorej sa potom dávajú do varného procesu (obr. 12).

Celulóžky vo svete často nakupujú štiepky aj z piliarskych závodov, kde sa štiepky vyrábajú z piliarskych odpadov. Vo Fínsku toto množstvo predstavuje cca 20 %, v USA až 40 %, avšak na Slovensku je to zanedbateľné množstvo.



Obr. 12 Manipulácia s drevom na vstupe do celulóžky

Odkôňovanie

Pred sekaním na štiepky a varením je potrebné drevo dôkladne odkôŕniť. Kôra v podstate neobsahuje vlákna využiteľné na výrobu buničiny a jej neodstránenie by spôsobilo významné problémy vo výrobe.

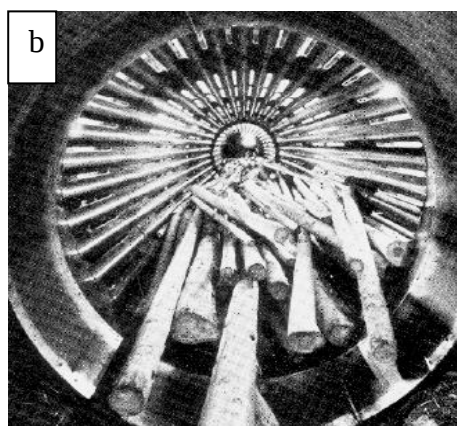
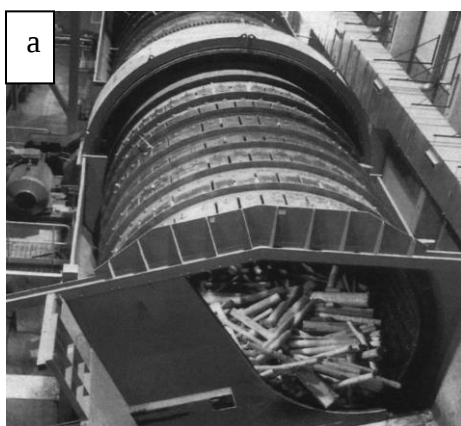
Kôra má omnoho vyšší obsah extraktívnych látok, ktoré spôsobujú tvorbu nánosov na technologickom zariadení a tiež výrazne zvyšujú obsah nečistôt vo vyrobenej buničine. Dôraz na dôkladné odkôŕnenie je treba dať najmä pri spracovávaní listnatého dreva, ktoré je rozhodujúcou drevnou surovinou v slovenských celulóžkach.

Kôra z odkôrňovania sa najčastejšie zhodnocuje energeticky spálením v samostatnom kotle, alebo ju možno niekedy využiť aj do kompostov.

Hlavným cieľom odkôrňovania je odstránenie kôry na úroveň potrebnú pre dosiahnutie požadovanej kvality vyrobenej buničiny. Stupeň odkôrnenia sa vyjadruje buď odkôrneným povrchom v % - v praxi to býva 95 %, alebo obsahom kôry v štiepkach, ktorý býva okolo 0,5 %.

Pre výrobu buničiny sa zvyčajne odkôrňuje všetko drevo prichádzajúce do celulózky. Dnes sa prednostne využíva odkôrňovanie dreva za sucha, iba v prípadoch odkôrňovania zamrznutého dreva sa používa odkôrňovanie za mokra.

V praxi sa využívajú dva typy odkôrňovacích bubnov: **preval'ovací** a **paralelný** (obr. 13). Častejšie sa používajú preval'ovacie bubny, kde dĺžka kmeňov je menšia ako priemer bubna. V preval'ovacom bubne, ktorého priemer býva 4-6 m a dĺžka 20-40 m, sa môžu kmene voľne preval'ovať. Obvodová rýchlosť bubna 1,5-2,0 m/s korešponduje s rýchlosťou otáčania 5,7 až 7,6 ot/min pre bubon s priemerom 5 m. Kmene sa v bubne náhodne preval'ujú a odkôrňujú sa odieraním o iné kmene a o steny bubna. V paralelných odkôrňovacích bubnoch sa odkôrňujú kmene s väčšou dĺžkou, ako je priemer bubna.



Obr. 13 Odkôrňovací bubon: a – preval'ovací, b - paralelný

Rôzne druhy dreva majú rôzne odkôrňovacie charakteristiky. Na odkôrňovanie majú najväčší vplyv hrúbka a štruktúra kôry (ťažko odkôrňiteľné druhy dreva sú – hrab, topol' čierny, lipa). Stupeň odkôrnenia značne ovplyvňuje obdobie ťažby, v období vegetačného pokoja je kôra na drevo prilnutá podstatne väčšou silou, ako vo vegetačnom období.

Pri odkôrňovaní dreva vždy dochádza aj k stratám na drevnej hmote, ktorých výška závisí na kvalite odkôrňovaného dreva, požadovanom stupni odkôrnenia, na type odkôrňovacieho zariadenia a od miestnych podmienok. V praxi bežne dosahujú straty na drevnej hmote 1-1,5 %.

Príprava štiepok

Drevo sa seká na štiepky za účelom efektívneho transportu hmoty a tepla počas varného procesu. Štiepky majú byť dostatočne malé, aby mohli chemikálie a teplo penetrovať a difundovať do drevného materiálu tak, aby bola celá štiepka varená za rovnakých podmienok. Ak by boli štiepky príliš dlhé alebo hrubé, stred štiepky by sa dostatočne neprevaril. Naopak, štiepky by mali byť dostatočne veľké, aby mohol roztok vo varáku počas várky cirkulovať okolo štiepok a nespôsobovali by príliš veľký odpor toku a tlakový gradient.

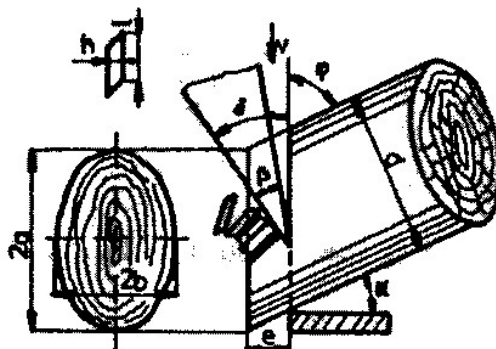
Najrozšírenejším a najvýhodnejším typom zariadení na výrobu štiepok pre výrobu buničiny sú **kotúčové sekačky** (obr. 14). Sekací kotúč má priemer až 3,5 m, na jeho čele sú

upevnené vymeniteľné sekacie nože (3 - 15 ks), drevo sa k sekaciemu kotúču privádza vtokovým žľabom, na konci ktorého sa nachádza jeden alebo dva protinože.



Obr. 14 Kotúčová (disková) sekačka

Proces sekania možno formálne rozdeliť na tri časti: **sek**, **šmyk** a **lom**.

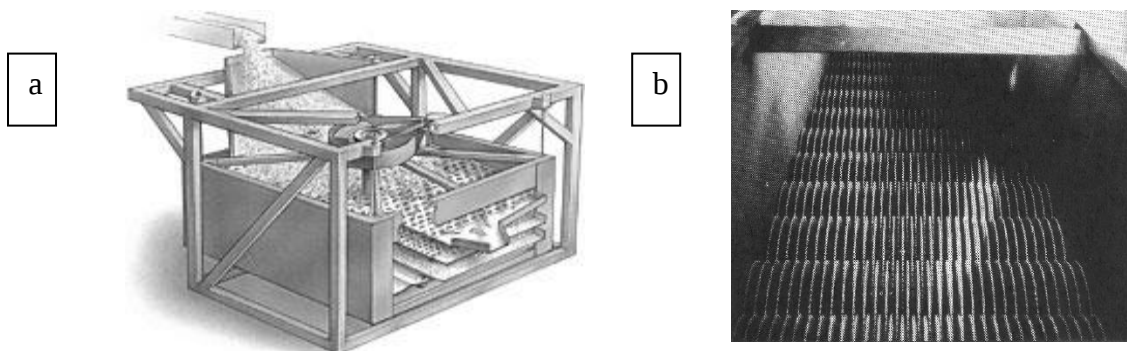


Obr. 15 Tvorba štiepok

Kvalita štiepok je určená ich rozmermi, rovnomernosťou a kvalitou rezu a ovplyvňujú ju vlastnosti vstupnej suroviny (druh a jej rozmery, podiel kôry, vlhkosť dreva, teplota), proces sekania a strojné zariadenie.

Rozsekané drevo je heterogénna zmes, ktorá sa triedením (obr. 16) delí na jednotlivé frakcie:

- **veľké (nadrozmerné) štiepky**, ktoré sa následne v dezintegrátoroch alebo dosekávačkách dezintegrujú a vracajú sa do výrobného procesu (pred triedič štiepok),
- **stredné (normálne) štiepky** priamo využiteľné na výrobu buničiny,
- **jemné podiely (úlomky dreva – „klince“, piliny, prach)**, ktoré musia byť z varného procesu vylúčené

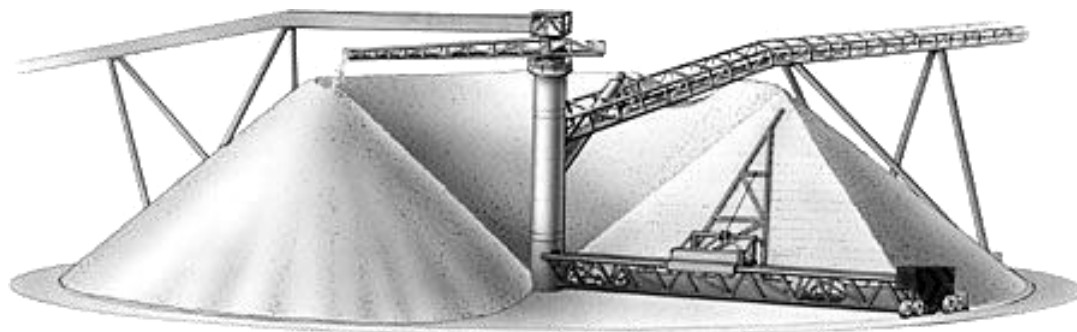


Obr. 16 Triediče štiepok – a) vibračný, b) diskový

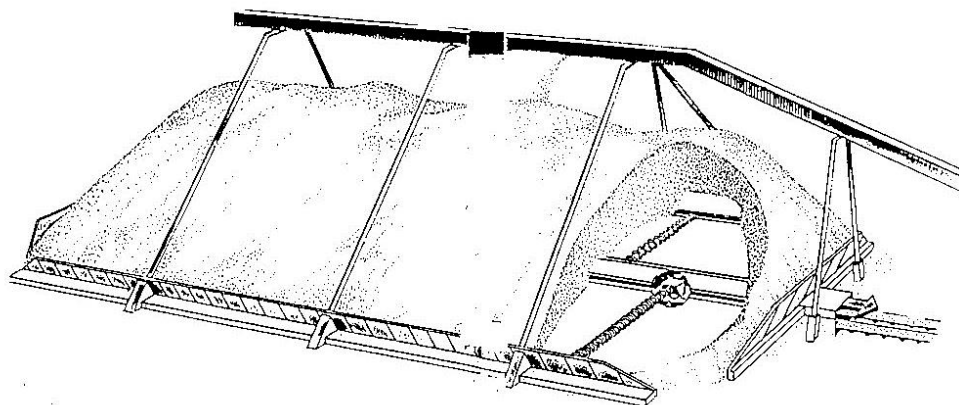
Skladovaniu štiepok sa musí venovať veľká pozornosť, aby následne nevznikli nežiaduce problémy – napadnutie dreva hnilobou, zvýšenie spotreby varných chemikálií a napokon aj zhoršenie vlastností vyrobenej buničiny.

Odporúčaná doba skladovania je u štiepok z listnatého dreva maximálne 1 mesiac, u štiepok z ihličnatého dreva maximálne 3 mesiace.

V praxi sa dnes najbežnejšie používa kruhová skládka (obr.17), alebo skládka typu „prvé dnu – prvé von“ (obr.18).



Obr. 17 Kruhová skládka štiepok



Obr. 18 Skládka štiepok „prvé dnu – prvé von“

Ekonomické aspekty manipulácie s drevom

Náklady na drevnú surovinu tvoria podstatnú časť výrobných nákladov (viac ako 30 %). Z tohto dôvodu preberanie dreva v celulózkach je veľmi významným miestom, a to ako z pohľadu ekonomiky, tak aj technológie.

Zatiaľ čo drevo sa z lesa dodáva do klasických drevárskych podnikov v objemových jednotkách – m^3 , pre výrobu buničiny má rozhodujúci význam množstvo spracovávaného absolútne suchého (a.s.) dreva v tonách, nakoľko konečná produkcia sa vyjadruje v hmotnostných jednotkách. Moment uplatňovania dohodou určených prepočítavacích koeficientov býva často problematickým miestom – drevo sa preberá vážením, ale obchoduje sa v objemových jednotkách, spotrebné normy a produkcia sa sledujú v hmotnostných jednotkách.

Vzťahy navrhnuté na prepočet z hmotnosti dreva s kôrou pri skutočnej vlhkosti na objem dreva b.k. (bez kôry) sú zložité a nepraktické:

$$V_m = \frac{M_{netto} \cdot (1 - w_{pilín} / 100) \cdot (1 - x_k)}{\zeta_{rwd}}$$

kde x_k – hmotnostný zlomok kôry v dodávke a vypočíta sa:

$$x_k = (P_k / 100) \cdot (1 - S_k / 100)$$

kde P_k – podiel kôry (%), S_k – straty kôry (%)

ζ_{rwd} – redukovaná (konvenčná) hustota dreva ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) a vypočíta sa: $\zeta_{rwd} = \frac{m_0}{V_w}$

v čitateli pre prepočet M_{netto} na V_w je vlastne hmotnosť a.s. dreva – m_0 .

Vo vzťahu na prepočet majú jednotlivé parametre rôzny vplyv (váhu) na zmenu objemu V_w v %, ak sa sledovaný parameter zmení o 1 %:

- | | |
|--|--------------|
| - relatívna vlhkosť $w_{pilín}$ | 1,47 % V_w |
| - podiel kôry P_k | 0,89 % |
| - straty kôry S_k | 0,1 % |
| - redukovaná hustota dreva ζ_{rwd} | 1,05 %. |

Situáciu v praxi komplikuje potreba odberu a spracovania veľkého množstva vzoriek pilín na určenie vlhkosti a s tým súvisiacimi logistickými problémami. V súčasnosti sa hlavne u veľkých chemických spracovateľov dreva upúšťa od pracovného odberu vzoriek pilín a stanovovania vlhkosti a sú používané exaktne stanovené hodnoty vlhkosti pre jednotlivé dreviny a mesiace v roku.

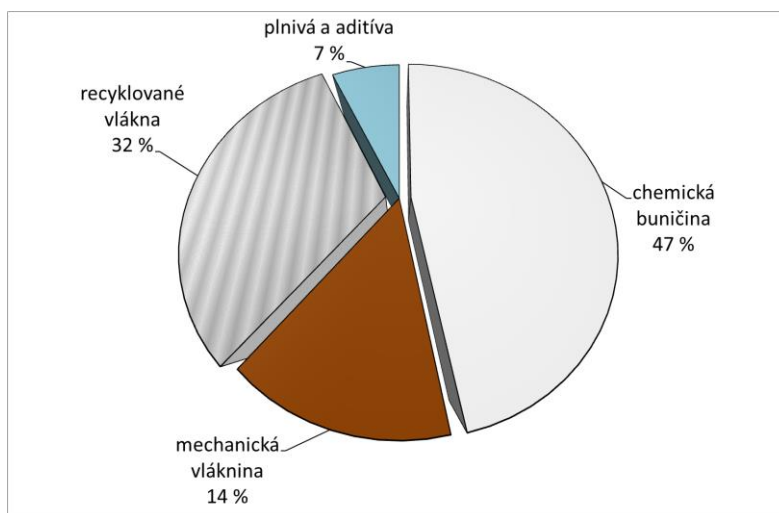
Častým fenoménom pri chemickom spracovaní dreva (výroba buničiny, energetika) je nákup väčšieho množstva kalamitnej drevnej suroviny. Tento na prvý pohľad výhodný obchod však skrýva niekoľko úskalí:

- potrebu dlhodobého uskladnenia drevnej suroviny, pri ktorom dochádza k ďalšiemu zhoršovaniu kvality dreva,
- z vyššie uvedeného vyplýva aj nutnosť dvojitej manipulácie s drevom, čo sa prejaví vo zvýšených výrobných nákladoch,
- u dreva určeného pre celulózo-papierenský priemysel dochádza z dôvodu dlhodobého skladovania k zníženiu kvality vyrábanej produkcie (buničiny resp. papiera).

Je preto potrebné najprv vykonať dôkladnú analýzu a zvážiť všetky výhody a nevýhody nákupu takejto drevnej suroviny, aby sa predišlo negatívnym dopadom na ekonomiku a efektivitu výroby.

5. VÝROBA VLÁKNIN

V súčasnej dobe sa vo svete vyrába približne 250 mil. ton papiera ročne. Ako ilustruje obr. 19, chemická buničina je najdôležitejším, vláknitým zdrojom pre tento účel. Druhým dôležitým zdrojom pre výrobu papiera je odpadový papier - noviny a recyklovaný grafický papier. V posledných rokoch sa jeho podiel významne zvyšuje. Okrem uvedených surovín používa sa pri výrobe papiera mechanická vláknina, ktorá sa vyrába v integrovaných celulózkach - závodoch na výrobu vlákniny z dreva.

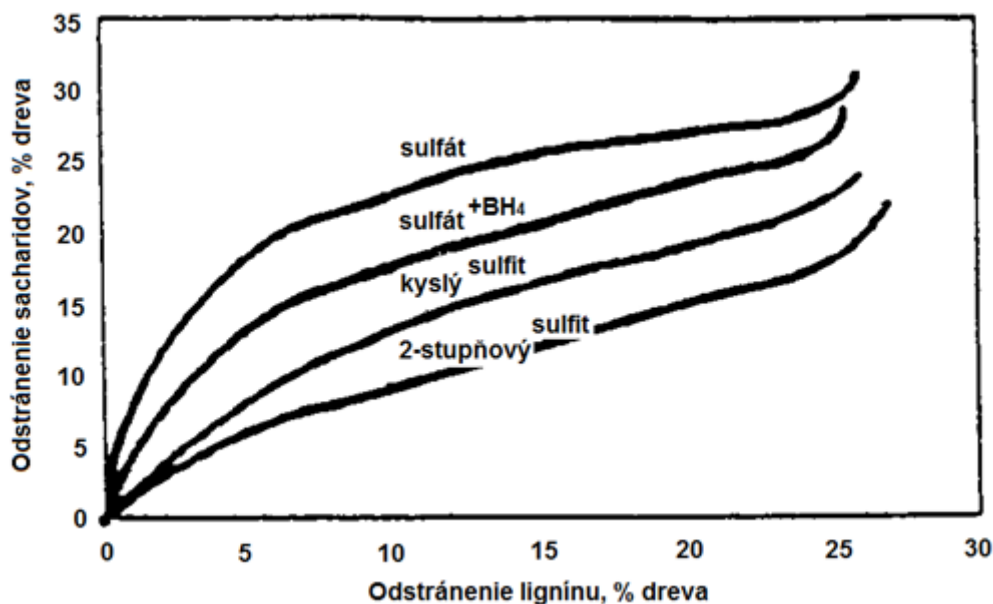


Obr. 19 Podiely jednotlivých zložiek používaných do vyrábaného papiera

Buničina je vláknina vyrobená chemicky z rastlinných surovín (drevo, slama, bagasa a iné jednoročné rastliny s dlhými vláknami). Je základnou surovinou pre výrobu rozličných druhov papierov, lepenky a viskóзовého hodvábu. Buničina obsahuje okrem hlavnej celulóovej zložky aj hemicelulózy a zvyškový lignín. Stupeň delignifikácie (odvarenia) dreva sa charakterizuje obsahom zvyškového - rezistentného lignínu v buničine, ktorý sa stanovuje ako **Klasonov lignín** alebo ako Kappa číslo (počet ml 0,1M KMnO_4 spotrebovaného na oxidáciu lignínu v 1 g a.s. (absolútne suchej) buničiny). Obsah necelulóзовých zložiek je rôzny v závislosti od stupňa odvarenia dreva. Buničina sa používa nebielená alebo bielená.

Z praktického hľadiska sa buničiny hodnotia podľa rozpustnosti v alkáliách. Stanovenie podielu buničiny nerozpustného v 17,5 % roztoku NaOH (α -celulóza - prakticky čistá celulóza) je dôležitá analýza pre používané spôsoby spracovania buničiny, hlavne vo viskóзовom procese.

Budúcnosť chemických procesov spracovania dreva závisí na dostatočnom množstve drevnej suroviny a na environmentálnych požiadavkách pre varné postupy (výroba buničiny) a bieliace postupy (bielenie buničín). Nové spôsoby bezchlórového bielenia vyžadujú vyššiu selektivitu výroby buničiny, t.j. efektívnejšiu degradáciu a rozpúšťanie lignínu za súčasnej stabilizácie polysacharidového podielu. Selektivita niektorých klasických varných postupov a ich modifikácií je na obr. 20.

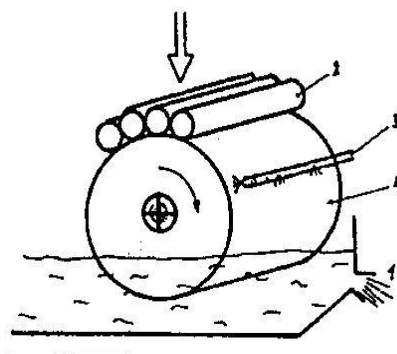


Obr. 20 Selektivita rozličných varných procesov

Mechanické vláknniny

Vzhľadom na obmedzené zásoby drevnej suroviny musí celulózo-papierenský priemysel zabezpečovať rast výroby papierenských vláknnin cestou lepšieho využívania drevnej hmoty, t.j. cestou zvyšovania výťažkov vo všetkých prípadoch, keď na finálny papierenský výrobok je možné použiť vysokovýťažkové lignifikované vláknniny. Najvyšší výťažok sa dosahuje pri výrobe papierenských vláknnin mechanickým rozvlákňovaním drevnej suroviny.

Pôvodne sa proces rozvlákňovania realizoval výhradne zbrusovaním dreva na kamenných brúsoch. Dôkladne odkôrnené poľená sa pritláčajú o otáčajúci sa brúsny kameň s drsným povrchom (obr. 21).



Obr. 21 Zbrusovanie dreva

1 – suspenzia drevoviny, 2 – guliače, 3 – ostrekovač, 4 – kamenný brús

Papierenské použitie pripravenej **brúsnej drevoviny** je do značnej miery obmedzené jej relatívne nízkymi mechanickými vlastnosťami.

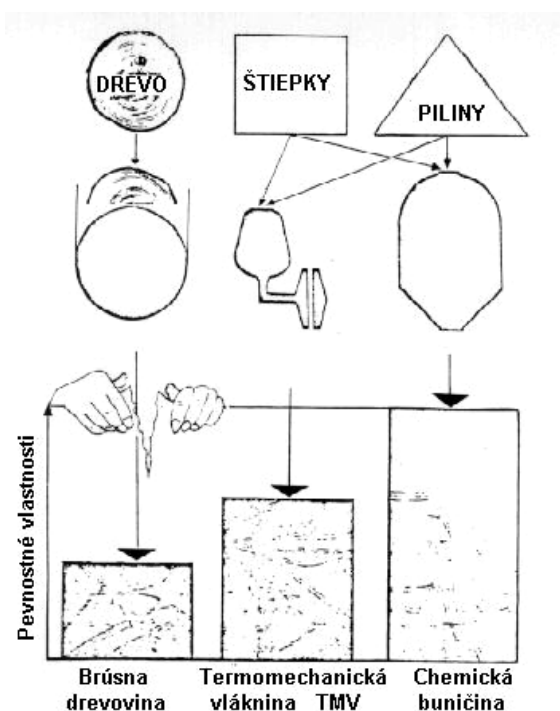
V porovnaní s brúsou drevovinou majú pri výrobe papiera oveľa širšie uplatnenie mechanické vláknniny vyrábané rozvlákňovaním štiepok v diskových rafinéroch:

- **rafinérová mechanická vláknnina (RMV)** z neupravených štiepok,
- **chemicko-mechanická vláknnina (CMV)** z chemicky impregnovaných štiepok,

- **termo-mechanická vlákna (TMV)** zo štiepok parených,
- **chemicko-termicko-mechanická vlákna (CMTV)** z chemicky impregnovaných parených štiepok.

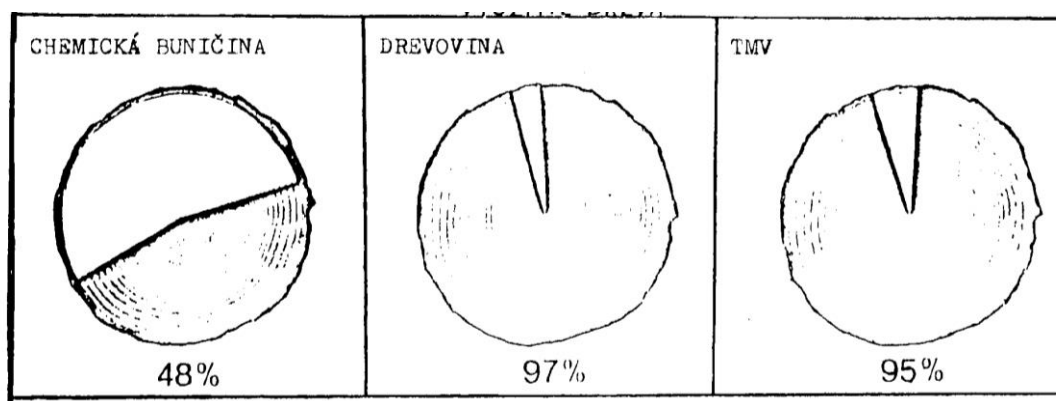
Z uvedených typov vlákien je v súčasnosti najviac rozšírená výroba **termomechanickej vlákni** (TMV). Jej výroba je založená na princípe rozvlákňovania drevnej suroviny, tepelne predspracovanej za takých podmienok, pri ktorých sa dosahuje plastifikácia lignín-hemicelulózového komplexu v bunkovej stene. V procese parenia pri teplotách 110-145°C prebieha autohydrolyza katalyzovaná kyselinami uvoľnenými deacetyláciou hemicelulóz (4-O-acetylglukuronoxylánu). Ďalšie dôležité zmeny drevných surovín pri parení sú spojené s mäknutím medzibunkovej hmoty (strednej lamely). Mäknutie je spôsobené prechodom zložiek dreva, hlavne lignínu a hemicelulóz, zo sklovitého do pseudoelastického stavu (pri teplote T_g). Po dosiahnutí teploty T_g (ktorá závisí aj od obsahu vody) drevné suroviny sa ľahšie defibrujú. Chemické zmeny pri parení sú spôsobené aj štiepením lignín-sacharidového komplexu a zvýšením rozpustnosti čiastočne hydrolyzovaných zložiek.

Termomechanická vlákna sa získa impregnáciou a prehriatím premytých drevných štiepok nasýtenou parou pod tlakom a defibráciou v diskovom rafinéri (Asplundov proces). Pri teplote parenia 115-130 °C dochádza k štiepeniu bunkového systému na rozhraní S_2 a S_1 vrstvy sekundárnej steny, resp. primárnej steny, pričom stredná lamela zostáva relatívne nezmenená. Vzniká dlhovláknitý materiál s neporušenými fibrilizovanými vláknami. Týmto spôsobom pripravená vlákna obsahuje vlákna s významne vyššími pevnosťami ako drevovina (obr. 22).



Obr. 22 Porovnanie pevnostných vlastností drevoviny, termomechanickej vlákni a chemickej buničiny

V porovnaní s výrobou chemickej buničiny prináša výroba TMV značné úspory vyplývajúce z podstatne lepšieho využívania základnej suroviny (výťažok 95 %) a nižších prevádzkových nákladov, ako aj možnosti zníženia plošnej hmotnosti pri výrobe niektorých druhov papiera.



Obr.23 Využitie drevnej hmoty v rozličných procesoch výroby buničiny

Ďalšou výhodou je skutočnosť, že pri výrobe TMV nevznikajú žiadne exhaláty a iba minimálne množstvo efluentov, v dôsledku čoho výroba TMV spôsobuje minimálne znečisťovanie prostredia. Efluenty z výroby vlákna sa usadzujú v špeciálnych nádržiach, získané vlákna sa triedia a vracajú do technologického procesu.

V procese výroby **chemicko-termicko-mechanických vlákien** sa drevo predspracováva siričitanom sodným (ihličnáče) alebo hydroxidom sodným (listnáče).

V ďalšom type termomechanického spracovania dreva sa drevné štiepky defibrujú expanziou pary (explóziou) - rýchle uvoľnenie vysokého tlaku (4-7 MPa) následne po parení štiepok za podmienok: teplota 250-280 °C, čas 20-50 s.

Princíp explozívnej defibrácie je v prudkej zmene tlaku a rýchlom vyprázdnení (vystrelení) obsahu reaktora. Prehriata (vlhká) surovina pri vystrelení obsahu reaktora naráža na mechanické prekážky (staticky uložené nože) a účinne sa defibruje. V starších typoch explozívnych defibračných zariadení "Masonov kanón" sa používal typický diskontinuálny režim (plnenie-parenie-vystrelenie).

Spôsoby výroby buničín

Tab. 6 Základné chemické postupy výroby buničín

Postup	Účinné chemikálie	Suroviny
Kyslý sulfitový	$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	smrek vhodné listnáče
Kyslý sulfitový s rozpustnou zásadou	$\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{HSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	smrek, vhodné listnáče
Alkalický sulfitový	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$	jednoročné rastliny, hlavne ryžová slama
Nátronový	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	smrek, borovica, pšeničná slama
Sulfátový	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$	ihličnany a listnáče, jednoročné rastliny
Neutrálne sulfitový	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	listnáče a ihličnany
Polokyslý sulfitový	NaHSO_3 $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$	listnáče a ihličnany

V celkovej svetovej produkcii vláknnin prevažujú výrobky získané chemickými postupmi (70 %) nad výrobkami z mechanických (30 %) vláknnin. Prehľad najpoužívanějších chemických technológií je uvedený v *tab. 6*.

Základným dejom pri výrobe chemických buničín bez ohľadu na použité chemikálie je odstránenie lignínu, čím sa dosiahne oddelenie jednotlivých vláknitých buniek drevného pletiva. Tento dej nazývame delignifikácia. Ide o zložitý fyzikálno-chemický proces, ktorého podstatou sú reakcie roztoku chemikálií s lignínom a ostatnými zložkami dreva.

Sulfitová delignifikácia

Sulfitový spôsob prípravy chemických buničín, v ktorom sa lignín odstraňuje oxidom siričitým (voľný a viazaný) a siričitanom vápenatým, horečnatým, sodným alebo amónnym v kyslom prostredí (pH 1,2-1,5), je najstarší proces. Teplota 125-135 °C je vhodná pre výrobu papierenských buničín a teplota 145 °C pre výrobu buničín pre ďalšie chemické spracovanie (čas 12 h). V prípade aplikácie siričitanu vápenatého získaný výluh nie je regenerovateľný.

Vypracovala sa aj kombinácia kyslého a alkalického varenia (Stora proces). **Delignifikácia** začína sulfit-bisulfitovým stupňom pri pH 6-8, potom nasleduje kyslý stupeň pri pH 1-2. Výhodný sa ukázal tiež alkalicko-sulfitový proces s použitím siričitanu a hydroxidu sodného pri pH 13. Dosiahli sa vyššie pevnosti buničín. Ďalšia alternatíva sulfitového varenia je príprava alkalickej sulfitovej buničiny v prítomnosti antrachinónu a metanolu (ASAM proces).

Neutrálno-sulfitová delignifikácia

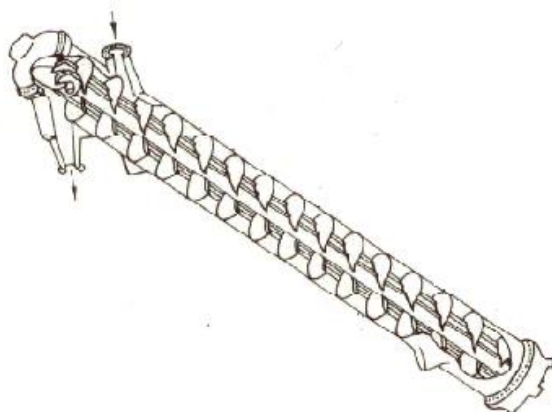
Neutrálno-sulfitová delignifikácia (Neutral Sulphite Semichemical – NSSC) sa používa na prípravu polobuničín z listnatého dreva vo výťažku 65-85 %. Proces pozostáva z impregnácie dreva roztokom siričitanu sodného, delignifikácie pri teplote 160-190 °C a následnej defibrácie v diskovom rafinéri. Na Slovensku sa vyrábala NSSC-buničina varením listnatých drevín v Juhoslovenských celulózkach a papierňach Štúrovo od r. 1960 až do r. 2005. Neutrálno-sulfitová buničina sa spolu so zberovým papierom používala ako surovina pre výrobu flutingu (stredná vrstva vlnitej lepenky).

Sulfátová delignifikácia

Sulfátová delignifikácia je v súčasnosti najrozšírenejší spôsob prípravy chemickej buničiny s vysokými pevnosťami. Drevné štiepky sa varia s roztokom hydroxidu sodného, sulfidu sodného a uhličitanu sodného (**biely lúh**) pri teplote 160-180°C. Pri várke vznikajú prchavé zlúčeniny obsahujúce síru: metylmerkaptán (CH_3SH), dimetylsulfid (CH_3SCH_3), dimetyldisulfid (CH_3SSCH_3), sulfán (sírovodík - H_2S) a oxid siričitý (SO_2), ktoré zapríčiňujú nepríjemný zápach. Úbytok delignifikačných chemikálií je vyjadrený v prepočte 3-11 kg síry na 1 tonu vyrobenej buničiny. Z uvedeného množstva vznikne: 46 % H_2S , 32 % SO_2 a 11 % CH_3SH . Nepríjemný zápach a množstvo sírných zlúčenín vzrastá so stúpajúcou sulfiditou.

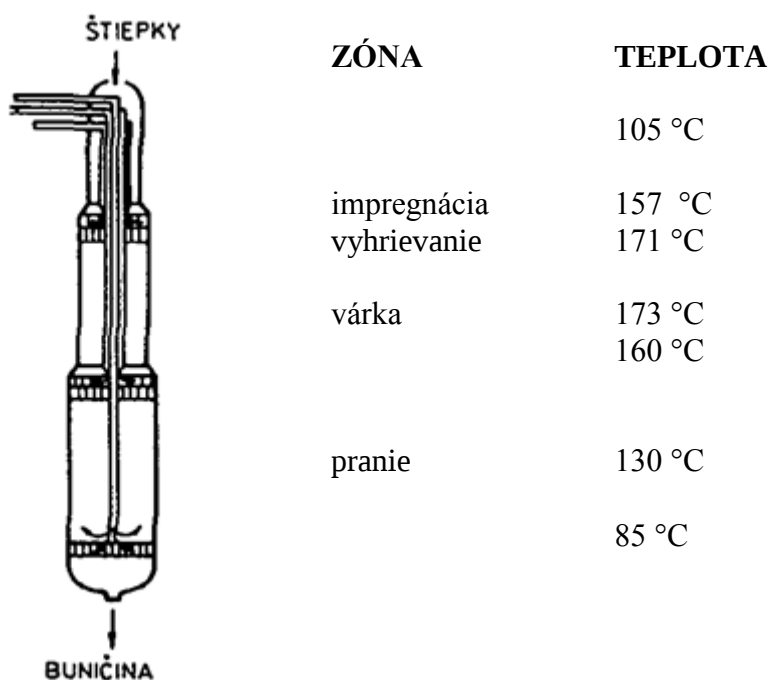
Odpadový výluh vzniknutý v procese várky (**čierny výluh**) sa regeneruje spaľovaním, pričom sa získa tepelná energia a anorganický podiel. Jeho rozpustením vo vode sa získa **zelený lúh**, ktorý sa následne spracuje s hydroxidom vápenatým na biely lúh (**kaustifikácia**). Výhodou sulfátového procesu je, že umožňuje spracovanie ihličnatých aj listnatých drevín a ich zmesí, poškodeného dreva aj zvyškov kôry. Na Slovensku sa v súčasnosti vyrába papierenská sulfátová buničina takmer výlučne z listnatých drevín v Ružomberku a vo Vranove n.T (Hencovciach).

V Bukóze Vranov n.T. sa do začiatku tohto storočia vyrábala aj chemická buničina pre ďalšie chemické spracovanie dvojstupňovým varným procesom - predhydrolýzou listnatého dreva s následnou sulfátovou delignifikáciou. Štiepky s vlhkosťou 35 % sa predparovali v predparovači a následne transportovali do kontinuálneho varáka MD Bauer, ktorý bol najväčší v Európe (priemer 2540 mm, dĺžka 35,8 m) (obr. 24).



Obr. 24 Kontinuálny varák Bauer

Najrozšírenejším zariadením na kontinuálnu sulfátovú várku na svete je Kamyr varák (obr. 25). Vo varáku Kamyr prebiehajú nasledovné procesy:



Obr. 25 Schéma kontinuálneho varáka Kamyr s príslušnými zónami teplotným režimom

Sulfátový varný postup sa postupom času rozvinul na hlavný technologický postup výroby chemických buničín. Napriek väčšej variabilnosti sulfítového postupu klesá množstvo sulfítových celulózoč v prospech sulfátových, a to hlavne v severnej Európe a severnej Amerike. Aj keď sulfátová buničina má v porovnaní so sulfítovou buničinou niekoľko výrazných nevýhod: tmavšiu farbu, nižšie výťažky a plynné sírne exhaláty, jej výhodou je vysoká pevnosť, ktorá je hlavne pri spracovaní dlhovláknitého dreva ihličnáčov najhodnotnejšou vlastnosťou sulfátových buničín.

Alkalicko-sulfitová delignifikácia s prídavkom antrachinónu a metanolu

V súčasnej dobe v súvislosti s ochranou životného prostredia je nevyhnutné znižovať sírne emisie. Cieľom environmentálnych projektov je vývoj nových varných technológií so zníženým alebo vylúčeným obsahom síry, z ktorých sa zatiaľ komerčne aplikujú tri procesy: ASAM, Organocell a Alcell.

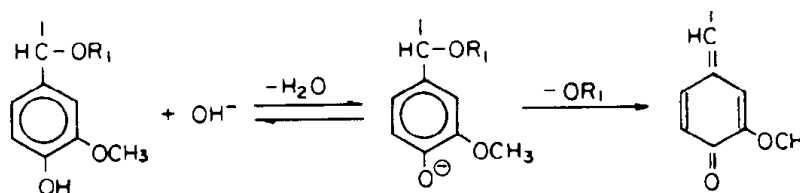
ASAM (alkali-sulfite-anthraquinone-methanol) proces je v podstate alkalicko-sulfitová várka s prídavkom antrachinónu (AQ) ako katalyzátora a metanolu (CH_3OH) za účelom zvýšenia efektívnosti delignifikácie. Proces bol vyvinutý v Nemecku na Univerzite v Hamburgu v r. 1985.

Bezsírne spôsoby výroby buničiny

Nátronová várka s aditívami

Z dôvodov ochrany životného prostredia venuje sa veľká pozornosť vývoju bezsírnych procesov. **Nátronová delignifikácia** dreva s použitím rozličných aditívnych zlúčenín je bezsírnu alternatívnou technológiou výroby buničiny. Nátronové varenie dreva je alkalický postup výroby buničiny, pri ktorom sa drevné štiepky delignifikujú v roztoku hydroxidu sodného za relatívne drastických podmienok (1M NaOH pri 170 °C), pri ktorých dochádza súčasne k alkalickej degradácii polysacharidov.

Hlavná reakcia, ktorá spôsobuje rozpúšťanie lignínu v alkalických podmienkach, je štiepenie α -aryléterických a β -aryléterických väzieb:



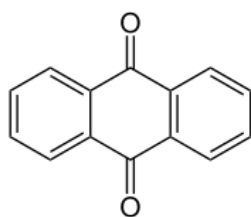
Na základe publikovaných výsledkov týkajúcich sa štúdia delignifikačného mechanizmu alkalickej várky v prítomnosti **aditívnych zlúčenín** je možné predpokladať, že **antrachinón** (AQ) nielen stabilizuje polysacharidy voči alkalickej degradácii, ale tiež dochádza k jeho interakcii s lignínom, čo zapríčiňuje rýchlu a intenzívnu delignifikáciu dreva.

Použitie antrachinónu pri **sulfátovej** várke v množstve 0,05-0,15 % (ihličnaté dreviny) a 0,02-0,05 % (listnaté dreviny) umožňuje zvýšiť výťažok o 2-3 %. Sulfid a antrachinón sú navzájom zameniteľné a použitie AQ umožňuje znížiť sulfiditu, čo je výhodné pre regeneráciu chemikálií. Cena potrebného množstva AQ sa kompenzuje vyššími výťažkami buničín. Porovnanie sulfátových výluhov obsahujúcich a neobsahujúcich AQ neukázalo žiadne diferencie v toxicite.

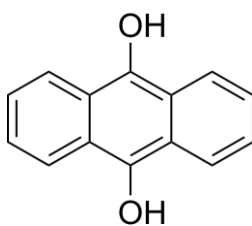
Navrhované výrobné postupy nezaručujú stopercentnú regeneráciu AQ, preto je dôležité poznať jeho obsah v odpadných výluhoch, ako aj v buničine. V prípade výroby papiera pre balenie potravín organizácia FDA (Federal Drug Administration) v USA povoľuje použitie AQ v max. výške 0,1 % na drevo v delignifikačnom procese. V súčasnej dobe sa vyrába buničina s použitím AQ v niektorých závodoch v zahraničí: Austrália, Severná Amerika, Japonsko a od r. 2005 do r.2010 aj na Slovensku - v Štúrove.

Použitie antrachinónu ako katalyzátora (0,2 %) v nátronovej várke umožňuje pripraviť buničiny s vlastnosťami podobnými sulfátovým buničínám. Výroba sa môže uskutočňovať v existujúcich nátronových alebo sulfátových celulózkach. Zo všetkých doteraz vyskúšaných aditívnych zlúčenín v procese nátronovej, sulfátovej a sulfitovej delignifikácie ihličnatého a listnatého dreva sa v prevádzkových experimentoch a komerčnej škále dosiahli najlepšie

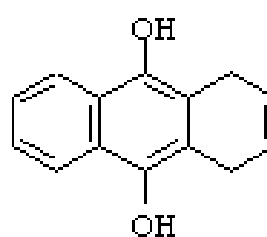
výsledky s použitím nasledovných derivátov:



antrachinón



antracén-9,10-diol



1,4-dihydroantracén-9,10-diol

Účinok a prínos aplikácie antrachinónu v nátronovej várke je uvedený v *tab. 7*.

Tab. 7 Zovšeobecnenie účinku a prínosu oxidačne-redukčnej katalýzy

Reakcia	Účinok	Prínos
Zvýšenie rýchlosti delignifikácie	Zníženie H-faktora, t.j. zníženie teploty a času várky	Zlepšenie mechanických vlastností buničiny
		Úspora energie
	Zníženie obsahu neprevarov	Zvýšenie produkcie
		Zlepšenie bieliteľnosti
	Zníženie kappa	Zníženie spotreby na mletie
	Zníženie zanášky alkálií	Zvýšenie obsahu organiky vo výluhu
Zníženie nákladov na chemikálie		
Zníženie sulfidity		Zníženie množstva škodlivých exhalátov
Stabilizácia polysacharidického podielu	Zvýšenie výťažku	Zvýšenie produkcie buničiny alebo zníženie nákladov na drevo
	Zníženie degradácie polysacharidického podielu	Zlepšenie mechanických vlastností buničiny

Alkalicko-kyslíková delignifikácia

Z environmentálneho hľadiska reprezentuje alkalicko-kyslíková delignifikácia dreva výhodnú alternatívu bezsírnej technológie, hlavne pre spracovanie listnatých drevín. Jednostupňová kyslíková delignifikácia prebieha v mierne alkalickom roztoku hydroxidu sodného a uhličitanu sodného (pH 7-9) pri teplote 140-150 °C a tlaku kyslíka 2-4 MPa.

Dvojstupňový proces pozostáva z prípravy vysokovýťažkových nátronových buničín v 1. stupni s následnou defibráciou a delignifikáciou kyslíkom a alkáliami v 2. stupni. Je známe, že podmienky alkalického predspracovania dreva majú významný vplyv na výťažok, bieliteľnosť a pevnostné vlastnosti buničín pripravených delignifikáciou kyslíkom.

Najväčšou prednosťou alkalicko-kyslíkatej delignifikácie je zlepšenie životného prostredia v porovnaní s používanými technológiami. Umožňuje elimináciu exhalátov a uzavretie systému odpadových vôd, ako aj regeneráciu výluhov, čím prispieva k zníženiu znečistenia vodných tokov. Tento prínos vyváža aj prípadné nižšie pevnosti alkalicko-kyslíkových buničín v porovnaní so sulfátovou buničinou.

Delignifikácia s organickými rozpúšťadlami

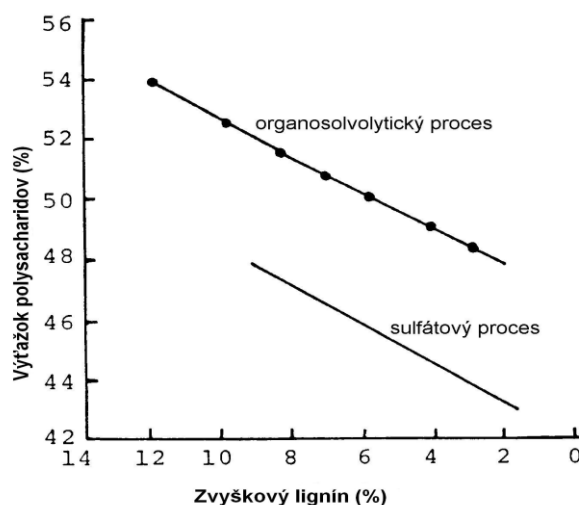
V súvislosti s perspektívnymi postupmi výroby buničiny s elimináciou sírnych exhalátov boli vypracované organosolvolytické spôsoby delignifikácie rastlinnej biomasy.

Vzhľadom k tomu, že väčšie množstvo lignínu možno izolovať z dreva extrakciou

organickými rozpúšťadlami iba v prítomnosti katalyzátorov, možno predpokladať, že natívny lignín sa vyskytuje v dreve vo forme lignín-sacharidového komplexu. Následná extrakcia lignínovej zložky dreva je podmienená hlavne rozpúšťacou schopnosťou použitého rozpúšťadla. Z hľadiska charakteru makromolekuly a funkčných skupín lignínu na jeho rozpúšťanie sú vhodné rozpúšťadlá polárneho charakteru, predovšetkým alkoholy.

Z praktického hľadiska prichádza do úvahy hlavne metanolyza. Okrem metanolu sa pre kyslo katalyzovanú delignifikáciu dreva použil dioxán.

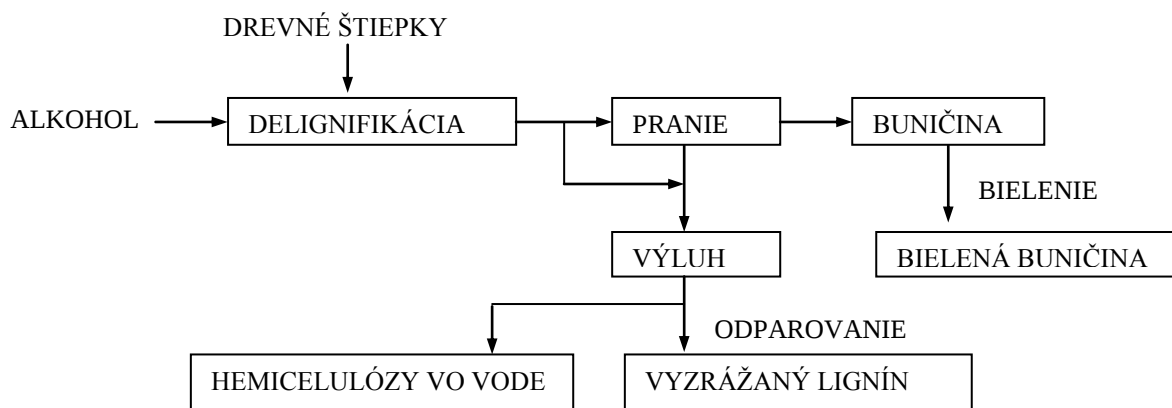
V r. 1970-1980 bolo vypracovaných 27 nových bezsírnych spôsobov výroby buničiny s použitím organických rozpúšťadiel - organosolvolytické postupy (organosolv pulping). Klady organosolvolytických postupov ilustruje obr. 26. S použitím zmesi etanol-voda (1:1) bez prídavku katalyzátora sa získala buničina s výťažkom sacharidov vyšším o 4 %, ako v prípade komerčnej sulfátovej buničiny pri rovnakom obsahu zvyškového lignínu.



Obr. 26 Závislosť výťažku polysacharidov od obsahu zvyškového lignínu v buničinách Sm-dreva

Princíp delignifikácie spočíva v tom, že lignín je hydrofóbny polymér, ktorý sa nerozpúšťa vo vode. Hemicelulózy sú hydrofilné polyméry čiastočne rozpustné vo vode. Organické rozpúšťadlá (alkoholy, kyselina octová, mravčia, peroxyoctová, peroxy mravčia) sú selektívnejšie pre rozpúšťanie parciálne degradovaného lignínu ako voda.

Schéma delignifikácie dreva s alkoholmi je uvedená na obr. 27.



Obr. 27 Bezsírna výroba buničiny s alkoholom

Boli vyvinuté dva postupy delignifikácie dreva s alkoholom:

- I. **alternatíva** - kyslá delignifikácia s etanolom alebo metanolom, varný roztok obsahuje 60-80 % alkoholu, teplota 190-210 °C, pH 3,8, tlak 2500-3800 kPa,
- II. **alternatíva** - alkalická delignifikácia s alkoholom (fenol, krezol, atď.), teplota 170 °C, pH 7,5.

Výhody v porovnaní so sulfátovou delignifikáciou:

1. v procese sa nepoužíva síra - významný environmentálny faktor,
2. získa sa kvalitná buničina bieliteľná bez chlórových zlúčenín,
3. vyžaduje málo vody,
4. jednoduchý proces,
5. alkohol sa regeneruje destiláciou,
6. vzniká malé množstvo zriedených toxických odpadov - dobre oxidovateľné ozónom,
7. lignín vo výluhu má nízku molekulovú hmotnosť, nie je kondenzovaný, výluh sa nespája, emisie sú značne čisté,
8. delignifikácia začína v strednej lamele - v sulfátovom procese v sekundárnej bunkovej stene.

Nevýhody:

1. nové procesy - nové problémy,
2. vysoké tlaky, teploty - rizikové reaktory,
3. niektoré rozpúšťadlá sú toxické,
4. rozpustné sacharidy (monoméry, diméry) nie sú využiteľné,
5. regenerácia katalyzátorov je zložitá.

Organocell proces používa NaOH, metanol a katalytické množstvo antrachinónu ako varné chemikálie. Pôvodne bol tento proces dvojestupňový (I. stupeň: zmes voda-metanol 1:1, 190 °C, 40 min, II. stupeň zahrňuje prídavok NaOH o konc. 18-22 %, 160 °C). Jednostupňový proces: NaOH, metanol (25-30 %) a antrachinón. Metanol sa získa destiláciou a NaOH sa získa konvenčným sulfátovým regeneračným spôsobom (Mníchov, Nemecko od r. 1985).

Alcell proces používa ako varné chemikálie zmes vody a etanolu (1:1). Nazýva sa aj petrochemickým procesom - je kombináciou chemickej priemyselnej technológie s tradičným varným postupom. Zahrňuje tri operácie: extrakciu lignínu a varného roztoku a získanie vedľajších produktov. Čas várky drevných štiepok je 1 h pri 195 °C. V uvedenom procese sa získa bezsírny lignín (vhodný pre lepenie dreva), 2-furaldehyd, drevné sacharidy a iné prírodné chemikálie. Alcell procesom sa spracúva hlavne listnaté drevo a niektoré tropické dreviny, ako napr. eukalyptus. Fyzikálne vlastnosti bielených Alcell buničín sú porovnateľné so sulfátovými buničinami z listnatého dreva (Newcastle, USA, 300 t.deň⁻¹).

Acetosolv proces je spôsob bezsírnej a bezchlórovej delignifikácie listnatého a ihličnatého dreva s použitím 93 %-nej kyseliny octovej obsahujúcej 0,1 % kyseliny chlorovodíkovej pri teplote 110 °C (3-6 h). Následnou extrakciou buničiny 70 % kyselinou octovou pri 80 °C v prítomnosti 1 % H₂O₂ sa získa buničina s vysokou belosťou (Kappa číslo < 2).

Na rozdiel od konvenčných varných procesov nie je potrebná regenerácia anorganických chemikálií. Získaný výluh sa nespája, jeho zrážaním do vody sa oddelí bezsírny lignín od hemicelulózového vodorozpustného podielu. Obidve necelulózové zložky dreva sú vhodné pre komerčné využitie. Pevnostné vlastnosti acetosolv buničín sú vysoké. Environmentálne je proces výhodnejší ako sulfát, pretože sa nepoužívajú sírne alebo chlórové zlúčeniny. V oboch procesoch existujú korózne problémy. V prípade acetosolv

delignifikácie je možné pokrytie zariadení plastickými látkami, pretože sa používajú relatívne nízke teploty. Okrem buničiny sa získa lignín ako aj hemicelulózy, vhodné pre výrobu komerčných produktov.

Ďalšou perspektívnou alternatívou bezsírnej delignifikácie je kombinácia kyslíkatej a organosolvolytickej delignifikácie, ktorá umožňuje selektívne odstránenie lignínu z rozličných druhov dreva a tiež poľnohospodárskych odpadov. Umožňuje aj spracovanie neodkôrnenej drevnej suroviny a všetkých foriem rastlinnej biomasy.

Biologická selektívna fragmentácia lignínovej zložky biomasy

Významné vedecké poznatky v objasnení spôsobu degradácie drevných zložiek mikroorganizmami a ich enzýmami, ako aj nové poznatky v biotechnológii všeobecne, umožnili aplikáciu biotechnológie v celulózo-papierenskom priemysle pre biologickú alebo enzymatickú selektívnu fragmentáciu lignínovej zložky pri výrobe chemických buničín, ako aj za účelom úspory energie pri výrobe mechanických vlákien a zníženia množstva chemikálií pri výrobe buničín.

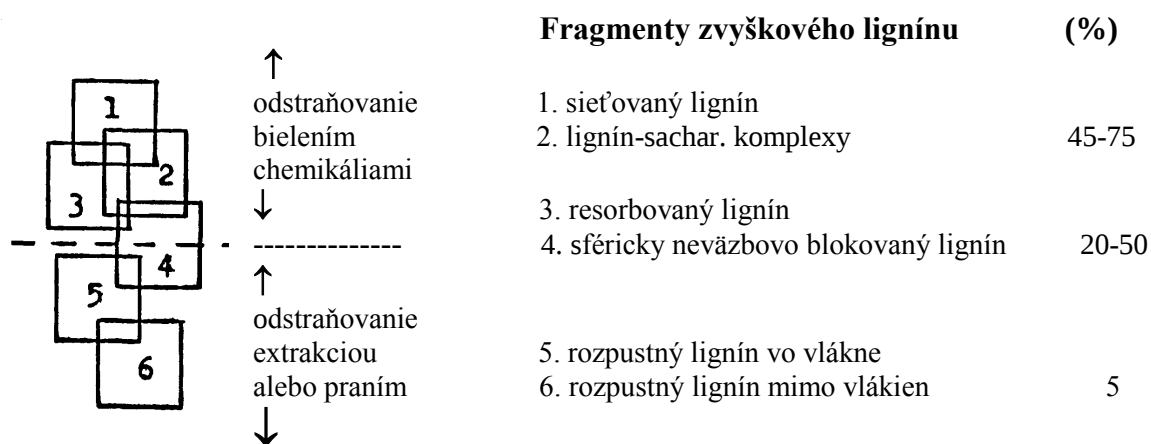
Výhoda **biologickej** delignifikácie v porovnaní s chemickými metódami spočíva hlavne v tom, že biologické procesy prebiehajú za miernych podmienok, poskytujú vyššie výťažky a vyžadujú menej energie. Nevýhodou je nízka rýchlosť.

Lignín je degradovateľný malým počtom mikróbov v porovnaní s inými biopolymérmi. Huby spôsobujúce bielu hnilobu (*Basidiomycetes*) degradujú lignín extenzívnejšie ako iné mikroorganizmy a využívajú aj iné zložky dreva. Vzhľadom k tomu, že lignínový polymér obaľuje celulózové mikrofibrily rastlín a je chemicky viazaný na hemicelulózy, huby schopné degradovať lignín v úplne lignifikovanom tkanive majú dôležitú úlohu v recyklizácii uhlíka z lignínu, ale aj z polysacharidov.

Pre biodegradáciu lignínu sa používajú tri systémy: mikrobiálny, enzymatický a biomimetický.

Bielenie buničín

Buničina obsahuje okrem hlavnej celulózovej zložky aj hemicelulózy a lignín. Pre odstránenie zvyškového lignínu sa používajú rozličné bieliace postupy. Hypotetický model rezistentného lignínu v sulfátovej buničine (obr.28) je vhodný pre objasnenie dôvodov, prečo nie je možné úplne odstrániť lignín z dreva v procese výroby buničiny.



Obr. 28 Hypotetický model zvyškového lignínu v buničine

Chemické bielenie

Praktickou hodnotou pre charakterizáciu farby buničiny je jej belosť, ktorá sa stanovuje štandardnými metódami s použitím oxidu horečnatého ako štandardu.

V procese bielenia sa odstraňuje zvyškový lignín z nebielenej buničiny rôznymi viacstupňovými procesmi, v ktorých sa oxidačné stupne kombinujú s alkalickou extrakciou (E). Na oxidáciu lignínu sa používa chlór (C), dioxid chloričitý (D), chlornan sodný (H), kyslík (O), peroxid vodíka (P), ozón (Z) a komplexotvorné zlúčeniny (Q).

Medzi najmodernejšie spôsoby patrí bielenie buničín s vylúčením chlóru z bieliaceho procesu ECF (exclud chlorine free). V prípade úplne bezchlórového bielenia TCF (totally chlorine free) sa z bieliaceho procesu eliminuje aj dioxid chloričitý a aplikuje sa systém OZEP alebo OQZP.

Ekologické aspekty výroby chemických buničín sú v súčasnej dobe predmetom verejného a priemyselno-technického záujmu spoločnosti. Vzhľadom na emisie efluentov bielenie je najproblematickejším článkom moderných závodov na výrobu buničiny. Nové bieliace technológie používajú namiesto chlóru kyslík, peroxid vodíka a ozón. Ich aplikácia je limitovaná cenou zariadenia ako aj nedostatočnou selektivitou v bieliacom delignifikačnom procese.

Ozón je najnovšou chemikáliou, ktorá sa používa pri bielení chemických buničín (Kappa číslo 18-15) v systéme ZEP (belosť 82-84 %) a ZECP (belosť 90-91 %). Zariadenie na bielenie ozónom má 3 časti: generátor ozónu, bieliaci reaktor a recirkuláciu plynu. Reakčné podmienky sú: hustota suspenzie 35-40 %, teplota 25 °C, množstvo ozónu (na buničinu) 0,8-1,2 %, pH 3-4.

Ozón je tiež veľmi účinný pre deštrukciu halogenovaných organických zlúčenín (AOX), ktoré sú zodpovedné za toxicitu a mutagenitu odpadových vôd z bielenia buničín.

Aplikácia hemiceluláz v procese bielenia buničín

Snahy použiť enzýmy degradujúce lignín (lignín-peroxidáza, Mn-peroxidáza) na bielenie buničín neboli úspešné. Naproti tomu sa zistilo, že zvyškový lignín z buničín je možné odstrániť xylanázami. Tento proces bol aplikovaný na bielenie buničín v Kanade, Fínsku, Francúzsku, Japonsku a USA. V dôsledku toho je enzymatická selektívna degradácia lignínu, ktorý sa nachádza v buničine, hemicelulázami najzaujímavejšou komerčnou aplikáciou biotechnológií v celulózovo-papierenskom priemysle.

V procese sulfátovej delignifikácie drevných štiepok sa xylánová zložka hemicelulóz čiastočne rozpúšťa a následne adsorbuje na povrchu vlákien. V dôsledku toho sa vytvára bariéra pre rozpúšťanie zvyškového lignínu. Mechanizmus účinku **xylanázy** na odstránenie lignínu súvisí pravdepodobne s existenciou kovalentných väzieb medzi lignínom a xylánom v natívnom dreve a ich hydrolýzou v priebehu enzymatického bielenia buničín. Okrem toho spracovanie s xylanázami odstraňuje časť alkali-rezistentného xylánu z povrchu vlákien, zvyšuje akcesibilitu voči bieliacim činidlám a umožňuje difúziu lignínových fragmentov v následných stupňoch bielenia a extrakcie. Týmto spôsobom sa zvyšuje bieliteľnosť buničín a znižuje sa množstvo aktívneho chlóru.

Enzým xylanáza sa vyrába komerčne z mikroorganizmov (baktérie, kvasinky alebo huby). Tento enzým špecificky hydrolyzuje xylán, pričom nedochádza k hydrolýze celulózy. Enzýmy sa takto vyrábajú približne 20 rokov a používajú sa vo výrobe potravín, krmovínových zmesí, textilu.

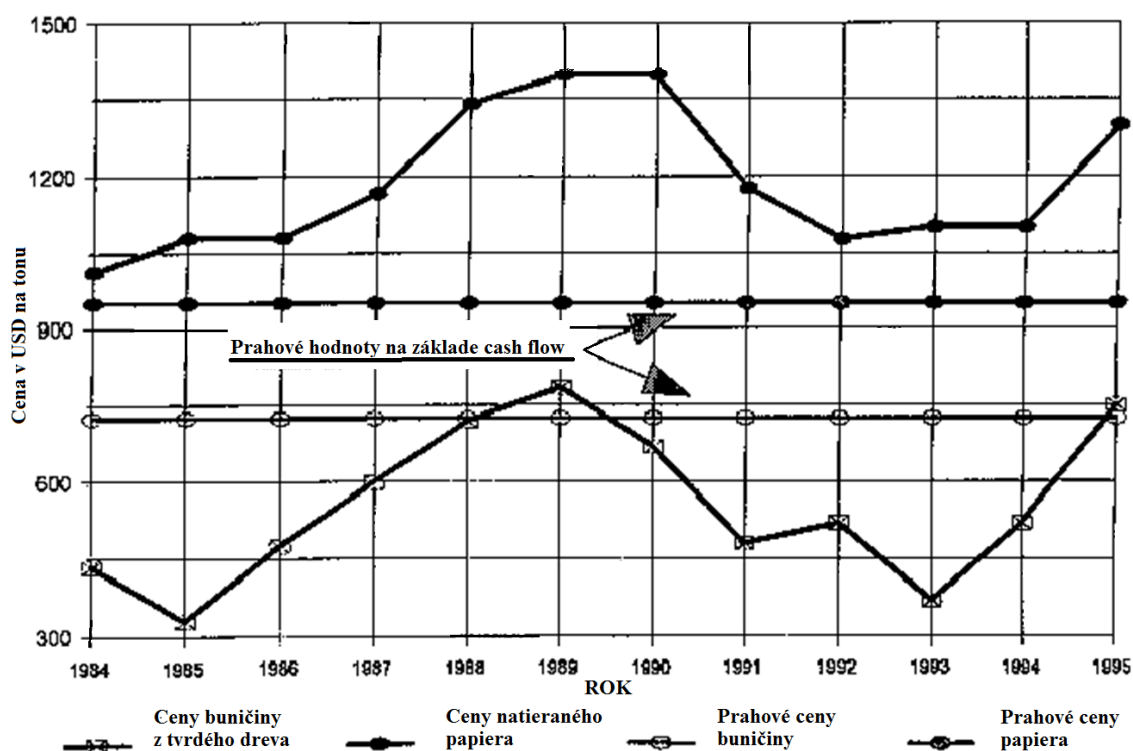
Pre praktické účely sa v bieliacich procesoch používajú kombinácie xylanáza a mananáza alebo celulóza a xylanáza, ktoré modifikujú papierotechnické vlastnosti buničiny a odstraňujú až 50 % lignínu. Používajú sa hlavne pre ECF a TCF bielenie alkalických buničín, ktoré sú akcesibilné pre enzymatické spracovanie v kyslom prostredí v systéme.

Výhodné je enzymatické spracovanie s xylanázou z *Trichoderma viride* a následné bielenie s H_2O_2 a ozónom.

Zatiaľ čo priemyselná aplikácia enzýmov v bielení sulfátových buničín je významným prínosom z hľadiska úspory chemikálií, zníženia množstva efluentov a zvýšenia belosti buničín, v prípade bielenia sulfitových buničín xylanázy ako aj kombinácia s inými hemicelulózami neboli účinné. Pozorované odlišnosti v bieliteľnosti sulfitových buničín možno vysvetliť tým, že v sulfitovej várke sa xylán nevyzráža na povrchu vlákien a kyslé sulfo-skupiny môžu inhibovať enzymatickú hydrolýzu.

Ekonomické aspekty výroby vlákien

Samostatná výroba vlákien ako polotovaru pre výrobu papiera neprináša výrazné benefity, čo možno vidieť aj na vývoji cien buničiny a natieraného papiera v 80-tych a 90-tych rokoch 20. storočia znázornenom na obr. 29.



Obr. 29 Vývoj cien buničiny a natieraného papiera

Najvýhodnejšou alternatívou z hľadiska riadenia a ekonomiky výroby je integrovaná výroba buničiny a papiera v spoločnej výrobnej jednotke, nakoľko sa tým šetria značné náklady na sušenie a následné rozvlákňovanie polotovaru - predávanej buničiny.

6. VÝROBA PAPIERA

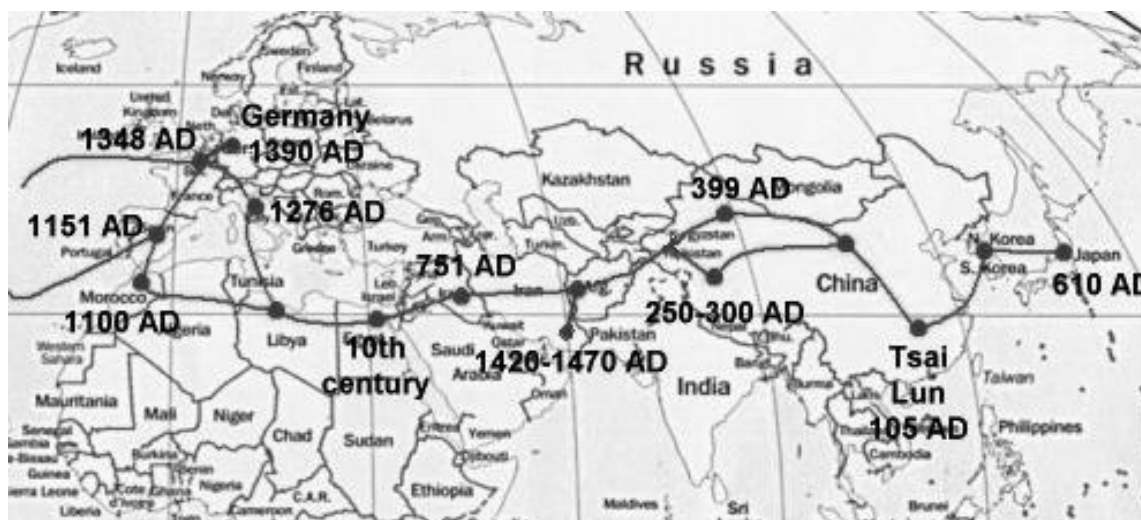
Papier je v súčasnosti jedným z najrozšírenejších predmetov masovej spotreby obyvateľstva a jeho spotrebou sa meria úroveň jednotlivých krajín.

Papier okrem uspokojovania materiálnych potrieb obyvateľstva spĺňa aj nenahraditeľnú úlohu pri predávaní a uchovávaní vedomostí a informácií. Ruka v ruku so vzrastom výroby a spotreby papiera rozširovali sa aj spôsoby jeho využitia. Z papiera sa v súčasnosti vyrábajú hygienické výrobky, bytové tapety, záclonovina, rôzne filtračné a izolačné materiály, posteľné prádlo, obalový materiál a mnoho ďalších predmetov dennej spotreby človeka.

Historicky sa objav a zavedenie výroby papiera viaže na r. 105 n. l. a pripisuje sa Tsai-Lunovi (Čína). V 20. storočí však boli takisto v Číne objavené papiere, ktoré posúvajú objav výroby papiera najmenej 150 rokov pred Tsai-Luna do 2. storočia pred n. l.

Z Číny sa umenie výroby papiera rozšírilo východným smerom cez Kóreu do Japonska (roku 610 n. l.), kde rýchlo dosiahla vysokú úroveň. Na výrobu sa tam využívali vlákna bambusu, ryžovej slamy a viacerých stromov a rastlín.

Západným smerom sa výroba šírila veľmi pomaly. Čínski zajatci zaviedli výrobu papiera zo starých handier v roku 751 v Samarkande, odkiaľ sa výroba dostala do Bagdadu a Damašku. Odtiaľ sa výroba rozšírila na africký kontinent - do Egypta a Maroka a do Európy ju preniesli roku 1100 Maurovia (obr. 30).



Obr. 30 Rozšírenie výroby papiera do Európy

V počiatočnom období sa v Európe vyrábala ručný papier výlučne z handier na báze ľanu, konope a bavlny. Nedostatok vlákna bol nadiľho zásadnou prekážkou ďalšieho rastu výroby. V roku 1719 francúzsky naturista Réaumur navrhol na výrobu papiera drevo a v polovici 18. storočia sú už doklady o výrobe papiera z viacerých druhov rastlín a takisto z dreva. Angličan Koops patentoval v roku 1801 alebo 1802 spracovanie slamy na vlákna a znovupoužitie starého papiera. Týmto poznatkami bola rozšírená surovinná základňa na výrobu papiera a brzdu sa stala ručná výroba.

Vynález papierenského stroja spojil 3 náročné a pracovné operácie:

- (ručnú) načieranie papieroviny a formovanie papierového listu
 - (práce) odvodňovanie na vretenovom lise
 - (zdĺhavé) sušenie v špeciálnych priestoroch
- a predznamenal prechod na strojovú veľkovýrobu.

Začiatok strojovej výroby papiera sa datuje do roku 1799, keď Francúz L. Robert skonštruoval papierenský stroj s nekonečným sitom. Návrh bol zrealizovaný v Anglicku, kde sa aplikoval v podniku bratov H. a S. Fourdrinierovcov. Stroj mal sito široké 1,2 m, dlhé 8,2 m a produkoval 272 kg papiera za deň. Ďalším významným medzníkom vo výrobe papiera bol rok 1821, kedy bol skonštruovaný valec vyhrievaný parou na sušenie papiera.

Napriek počiatočným ťažkostiam sa strojová výroba papiera rýchlo rozvíjala a opätovne sa začal prejavovať nedostatok vlákien. Zavedenie výroby drevoviny (Keller 1843), nátronej buničiny (1860), sulfitovej buničiny (Tilgman 1874) a sulfátovej buničiny (Dahl 1879) zabezpečilo postupný a nerušený rozvoj papierenského priemyslu.

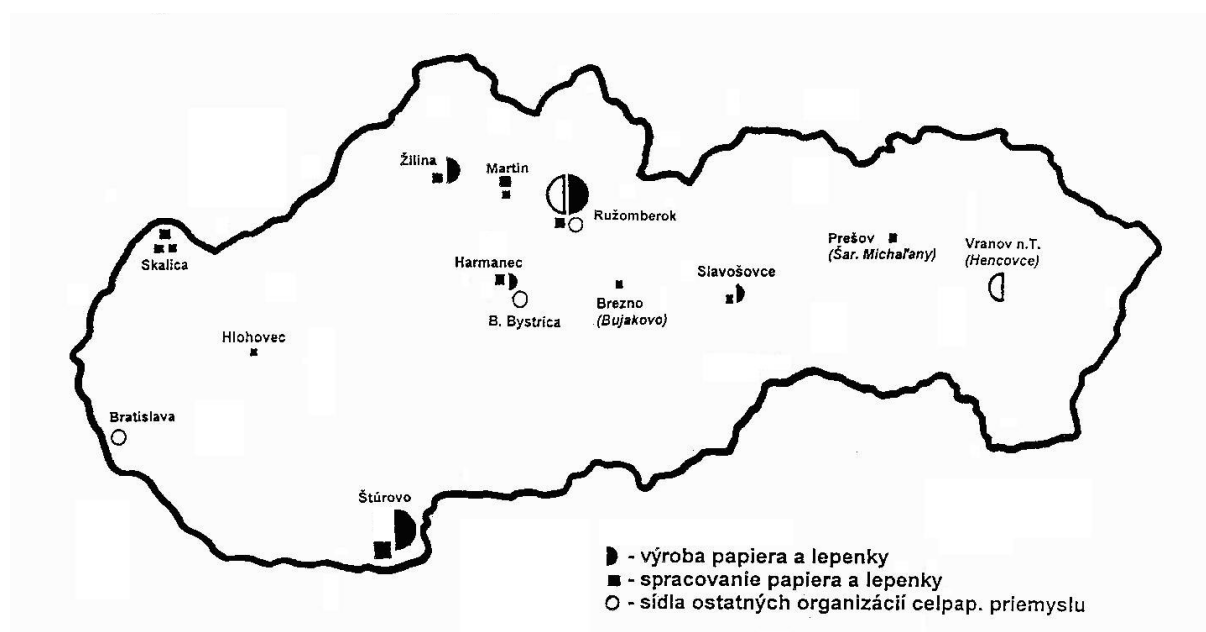
Historicky prvá doložená zmienka o výrobe papiera na území Slovenska sa viaže k Levoči. O založení tamajšej papierne niet písomných dokladov, ale je doložené, že bola počas vojnových udalostí v roku 1530 vypálená.

Najväčšia papieraň s ručnou výrobou papiera na Slovensku bola založená v r. 1828 v Harmanci, kde v tých časoch 100 robotníkov vyrábalo denne 500 až 700 kg papiera.

Prvé papierenské stroje na Slovensku boli postavené v roku 1841 v Harmanci a v r. 1842 v Slavošovciach a znamenali definitívny prelom vo výrobe papiera na našom území. Zatiaľ čo v r. 1850 existovalo na našom území 51 ručných papierní, v r. 1900 bolo na Slovensku už len 15 závodov so strojovou výrobou papiera s 26 papierenskými strojmi s výkonom 1738 t papiera za rok (v tom istom období v USA - 2830 t papiera/rok a v Kanade - 2 630 t papiera/rok). Intenzívny nárast vo výrobe papiera dokumentuje aj stav na konci 2. svetovej vojny (r. 1944), keď bolo na Slovensku tiež 26 papierenských strojov, ale ich kapacita bola už 72 000 ton papiera a lepenky/rok.

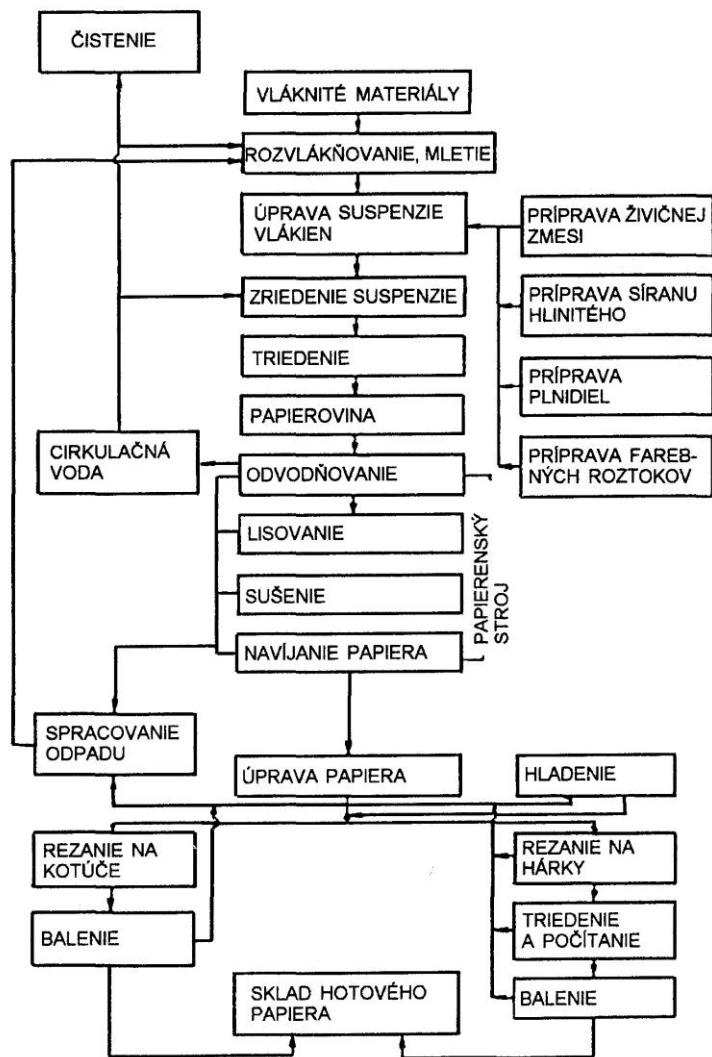
V r. 2007 bolo na Slovensku vyrobených 664 000 ton vlákien a takmer 1 mil. ton papiera a lepenky (915 000 ton na 10 papierenských strojoch).

Rozmiestnenie celulózo-papierenských závodov na Slovensku ukazuje *obr. 31*.



Obr. 31 Rozmiestnenie celulózo-papierenských závodov na Slovensku

Súčasná technológia výroby papiera je znázornená na nasledujúcej schéme:



Charakteristika produktu

Papier je plošný listový materiál s plošnou hmotnosťou do 150 g.m^{-2} , zložený z lignocelulózových a iných vlákien a ďalších prísad, ktoré vytvárajú jeho špecifickosť.

Kartón je materiál s plošnou hmotnosťou medzi 150 až 250 g.m⁻².

Lepenka je tuhý a hrubý papierový plošný materiál s plošnou hmotnosťou vyššou ako 250 g.m^{-2} a hrúbkou vyššou ako $300 \text{ }\mu\text{m}$.

Papier, lepenka a kartón môžu byť natierané, impregnované, potlačené alebo inak upravené počas výroby alebo po výrobe na papierenskom stroji, avšak majú zachované charakteristické vlastnosti.

V súčasnosti sa takmer všetok papier vyrába na papierenských strojoch. Zachovali sa už len niektoré výrobné s klasickou ručnou výrobou papiera, napr. vo Veľkých Losinách v Českej republike.

Papier ako plošný materiál spĺňal požiadavky na optický záznam písaného, kresleného alebo tlačeneho znaku lepšie ako iné materiály, navyše bol dostupnejší, lacnejší a ľahšie spracovateľnejší. Už od začiatkov je jeho výroba založená na splšťovaní prírodných rastlinných (bavlna, ľan, konope, lykové vlákna stromov, slama), ale aj bielkovinových vlákien (hodváb), ktoré boli dostupné ako lacné sekundárne suroviny vo forme handier,

povrazov, textilných odpadov a pod. Tento princíp zostáva zachovaný počas celej existencie výroby papiera. Takisto súčasná výroba papiera spočíva v príprave vodnej suspenzie vlákien v prítomnosti plnív, glejív, farbív a ďalších pomocných látok a jej nasledujúcim splšťovaním filtráciou v sitovej časti a ďalším odvodňovaním v lisovej a sušiacej časti papierenského stroja.

Na výrobu papiera sa v súčasnosti využívajú prakticky všetky dostupné vlákna. Medzi nimi prevládajú vlákna z rastlinných surovín a v našich podmienkach vlákna z drevín.

Suroviny pre výrobu papiera

Vláknité materiály

Podľa pôvodu, prípravy a chemického zloženia môžu byť vlákna:

- **rastlinné** – ľan, konope, bavlna, handry, drevoviny, mechanické, chemicko-mechanické a chemické buničiny drevín a rastlín, starý papier;
- **živočíšne** – vlna, srst', kožiarsky odpad;
- **nerastné prírodné** – azbestové a umelé – sklené, čadičové, troskové, keramické, kovové;
- **chemické vlákna z prírodných polymérov** – regenerovaná celulóza, deriváty celulózy, vlákna z alginátov, vlákna formované zo živočíšnych a rastlinných bielkovín;
- **chemické vlákna zo syntetických polymérov** – rôzne druhy umelých vlákien, syntetická buničina.

Pri výrobe papiera majú prvoradé miesto organické vláknité materiály rastlinného pôvodu pozostávajúce z celulózy, lignínu, hemicelulóz a akcesorických (sprievodných) látok. Ako bolo dokázané, veľký význam pre tvorbu a mechanické vlastnosti papiera majú hemicelulózy (najmä pentózy), nakoľko prispievajú k zvýšeniu väzbovej pevnosti vlákien.

Základnou informáciou pre vlákna drevín a rastlín je údaj ich dĺžky a šírky, ďalej hrúbky bunkovej steny, prípadne šírky lúmen. Pre výrobu papiera a kartónu má veľký význam hlavne pomer dĺžky k šírke (tzv. štíhlostný koeficient), pretože čím je tento pomer väčší, tým pevnejší bude hárok papiera alebo kartónu.

Plnivá

Plnivá sú nevláknité materiály, ktoré prepožičiavajú papieru niektoré dôležité vlastnosti, ako sú belosť, opacita, potlačiteľnosť, hladkosť a i. Na druhej strane však vysoký obsah plnív nepriaznivo vplýva na povrchovú pevnosť a tuhosť papiera. Častice plnív vyplňajú póry medzi vláknami papiera a vyrovnávajú povrchové nerovnosti papiera.

Plnivá podľa chemického zloženia rozdeľujeme na:

- **kremititanové** (kaolín, mastenec, azbestín, bentonit a i.)
- **síranové** (sadrovec, baryt, saténová bieloba, príp. siričitan vápenatý)
- **uhličitanové** (krieda, zrážaný uhličitan vápenatý, uhličitan horečnatý)
- **oxidové** (titánová bieloba, hydratovaný oxid hlinitý)
- **iné** (zinková bieloba, organické plnivá na báze močovino-formaldehydových disperzií alebo kopolyméru styrénu a akrylamidu, vláknité plnivo, sadze).

Glejivá

Prirodzenou vlastnosťou papiera je, že pri styku s vodou sa zmáča na povrchu a potom nasleduje rýchla penetrácia kvapalín do štruktúry papiera, čo spôsobuje jeho vysokú zmáčanlivosť a nasiakavosť, ktorá limituje jeho použitie.

Glejivá sú látky, ktorých aplikáciou sa zvyšuje odolnosť papiera proti rozpíjaniu kvapalín, najmä vody, atramentu a roztokov farbív do štruktúry papiera, nakoľko buničinné vlákna majú hydrofilný charakter a takisto plnivá sú zmáčateľné vodou.

Poznáme dva základné spôsoby glejenia: **povrchové glejenie** a **glejenie v mase**.

Pri povrchovom glejení, ktoré má historické korene v období ručnej výroby papiera, roztok glejiva (živočíšneho gleja) nasýti povrchové vrstvy papiera a vytvorí sa súvislý film uzatvárajúci kapilárnu štruktúru. Porušením súvislej vrstvy gleja, napr. gumovaním, sa odkryje kapilárna štruktúra podložky a nasávanie kvapalín sa obnoví.

Ak sa glejivo dávkuje do papieroviny, hovoríme o glejení v mase. Pri tomto spôsobe je potrebné použiť fixačný prostriedok, ktorým je v súčasnosti síran hlinitý. Najrozšírenejším prostriedkom na glejenie sú prírodné živice (živičné kyseliny) a tzv. zosilnené živičné glejivá. V pôvodnom stave sú živice hydrofóbne, nerozpustné látky, ktoré je potrebné pred použitím previesť na rozpustnú formu, napr. zmydlením s alkáliami.

Podľa toho, v akej miere sú zmydelnené živičné kyseliny, rozoznávame dva základné typy glejív na báze živíc:

- **živičné mydlá** (neutrálny hnedý glej) a
- **disperzné glejivá s vysokým obsahom voľnej živice** (až 90 %).

Súčasný trend v oblasti glejenia v papierovine smeruje k používaniu glejidiel v slabo kyslej, neutrálnej až alkalickej oblasti pri zníženom alebo úplnom vynechaní dávkovania síranu hlinitého pre rad technologických výhod. Pre neutrálnu až alkalickejšiu oblasť sa používajú syntetické glejivá. Existujú dve hlavné skupiny týchto glejív:

- **na báze akrylátov**, ktoré sú silne kationaktívne;
- **na báze dimérov alkylketénov**, ktoré sú tvorené z dlhých reťazcov mastných kyselín.

Farbivá a optické zjasňovacie prostriedky

Všeobecná obľúba farebných predmetov sa preniesla aj na papier a jeho výroby.

V starších dobách sa papier farbilo prírodnými farbivami a pigmentmi. Väčší význam nadobudlo farbenie po vynájdení syntetických farbív v polovici 19. storočia. Od tohto času je opísaný veľký počet farbív, ktoré s chemickým zložením, názvom a výrobným názvom sa označujú päťmiestnym číslom a sú usporiadané v The Color Index (C.I). Sú pri nich uvedené krátke charakteristiky, základné vlastnosti a hlavné oblasti použitia.

Pri výbere farbiva sa berie do úvahy cieľ, fyzikálno-chemické a biologické vlastnosti farbiva, spôsob aplikácie a ďalšie špecifické podmienky papierne. Na farbenie sa používa široká škála anorganických a organických prírodných a syntetických farbív, pričom prevládajú syntetické organické farbivá a pigmenty.

V súčasnosti rozlišujeme tri rozličné postupy farbenia papiera:

- **farbenie ponorným spôsobom** (hodvábne a krepované papiere)
- **farbenie povrchové** (nanášaním, potláčaním, natieraním)
- **farbenie v mase** (papierovine).

Najpoužívanejším spôsobom je farbenie v papierovine, pri ktorom sa používajú dve skupiny farieb:

- **vo vode rozpustné** - zásadité, kyslé a priame (substantívne) farbivá
- **vo vode nerozpustné** - pigmentové farbivá.

Buničiny s obsahom lignínu absorbujú ultrafialové a viditeľné žiarenie s krátkymi vlnovými dĺžkami. Tieto vlnové dĺžky v odrazenom svetle chýbajú, preto papiere majú žltohnedý odtieň aj pri celkovej vysokej belosti.

Tento odtieň možno eliminovať dvoma spôsobmi:

- **zafarbením papiera na svetlomodrý odtieň**, ktorý vyvoláva pocit belosti;

- **prídavkom optických (fluorescenčných) zjasňovacích prostriedkov (OZP)**, ktoré doplnia žiarenie absorbovaných vlnových dĺžok, ktoré absorbujú neviditeľné ultrafialové žiarenie 340 až 360 nm a vyžiaria fluorescenčné svetlo s dlhšími vlnami 450 až 500 nm.

Technológia výroby papiera

Princíp výroby papiera od svojho vynálezu spočíva v mechanickom narušení vlákňitého materiálu, odvodnení vodnej suspenzie vlákien na site a vysušení splšteného papierového listu.

Celú technológiu možno rozdeliť na nasledujúce časti:

1. **príprava papieroviny** – zahŕňa rozvoľňovanie a rozvlákňovanie vlákniny, mletie, glejenie, plnenie, farbenie, triedenie a odvzdušňovanie papieroviny,
2. **tvorba papierového listu** – formovanie papierového hárku, jeho odvodňovanie na site a v lisovacej časti, sušenie v sušiackej časti papierenského stroja a navíjanie papiera,
3. **úprava papiera** – hľadenie, orezávanie a prevíjanie na predajnú formu,
4. **zošľachtovanie papiera** – natieraním a laminovaním,
5. **spracúvanie papiera** – na výrobky masovej spotreby.

Príprava papieroviny zahŕňa časť technologických procesov výroby papiera počínajúc vstupom vlákien do procesu a končiac nátokom papieroviny na papierenský stroj. Spočíva na chemických a fyzikálnochemických dejoch, ktoré dávajú výrobe papiera chemicko-technologický charakter.

Rozvoľňovanie a rozvlákňovanie vláknitých materiálov je jednoduchý mechanický proces, zmyslom ktorého je oddeliť jednotlivé vlákna a zhluky vlákien a rozptýliť ich vo vodnom prostredí.

Mletie je fyzikálno-mechanické spracovanie vlákien, ktoré zahŕňa krátenie, vonkajšiu fibrilizáciu (z povrchu vlákien), vnútornú fibrilizáciu a delamináciu spojenú s hydratáciou a plastifikáciou vlákien.

Pod pojmom **glejenie** sa rozumie úprava papiera na dosiahnutie časovo obmedzenej odolnosti papiera proti prenikaniu kvapaliny do jeho vnútorných častí.

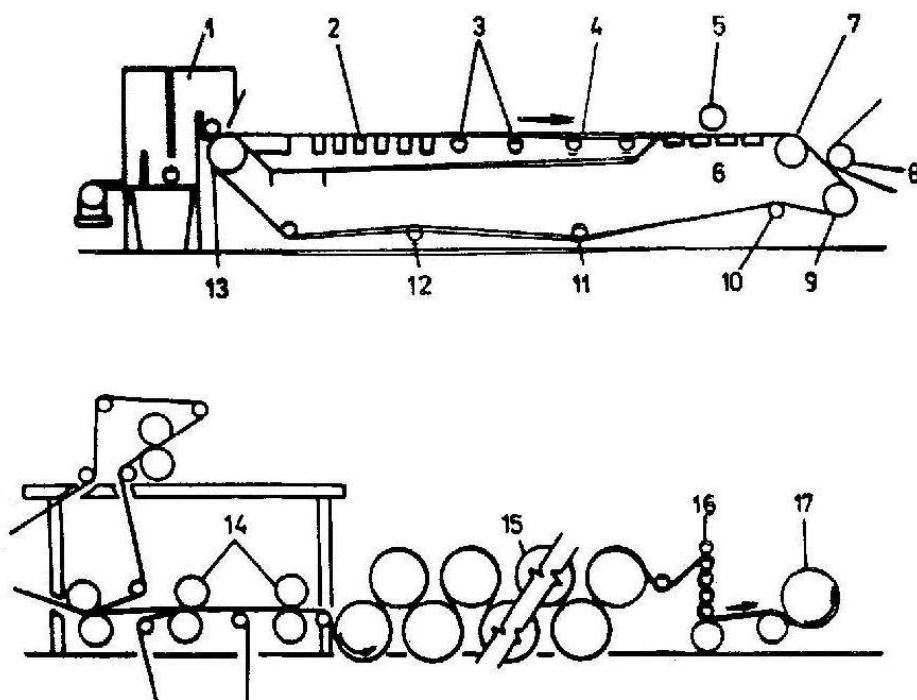
Plnenie je zámerné pridávanie minerálnych látok za účelom úpravy niektorých dôležitých, najmä tlačiarenských vlastností.

Farbením papieroviny sa výrazne mení farba papiera, ale môže sa aj tónovať biely papier. Prakticky všetky druhy bielych papierov sa prifarbujú nepatrným množstvom modrej, fialovej, alebo červenej farby, ktoré potláčajú nežiaduci nažltlý odtieň papiera a dodávajú mu svieži, namodralý nádych.

Triedenie a čistenie papieroviny sa robí za účelom odstránenia nečistôt, ktoré sa do papieroviny dostali pri doprave, skladovaní a spracúvaní vlákien. Pri bielych papieroch sú chybou aj farebné častice. Vo všeobecnosti prítomnosť nečistôt zhoršuje akosť výroby, spôsobuje technologické problémy, trhanie papiera, prestoje a minerálne nečistoty poškodzujú leštené povrchy papierenského stroja, znižujú životnosť plstencov a sít.

Vzduch prítomný v papierovine nie je zahrnutý medzi nečistoty. Avšak je neželateľnou prímiesou, ktorá spôsobuje penenie pri formovaní papiera na site papierenského stroja. Môže spôsobovať aj ťažkosti pri doprave (čerpaní) papieroviny a v konečnom dôsledku výrobu nekvalitného papiera (flaky až diery v papieri).

Ak upravená a vytriedená papierovina obsahuje už všetky komponenty, t.j. má požadované vlákninové zloženie, predpísané množstvo plnív, je zaglejená, vyfarbená, zbavená nežiaducich nečistôt, prípadne odvzdušnená a zriedená na žiadanú hustotu, môže byť dopravovaná do nátokovej skrine papierenského stroja a odtiaľ na samotný papierenský stroj.



Obr. 32 Technologická schéma papierenského stroja s plochým sitom

1 – nátoková skriňa, 2 – stieracie lišty, 3 – registračné valce, 4 – pozdĺžne sito, 5 – egutér (zrovnávací valec), 6 – odsávacie skrine, 7 – sací gaučovací valec, 8 – sací snímací valec pick-up, 9 – poháňací valec, 10 – vodiaci valec, 11 – napínací valec, 12 – regulačný valec, 13 – prsný valec, 14 – mokré lisy, 15 – sušiacie valce, 16 – kalander, 17 – navíjacie zariadenie

Nasledujúce procesy odvodňovania papieroviny na stroji **filtráciou, lisovaním a sušením** majú chemicko-inžiniersky charakter. Aj pri nich sa súčasne uskutočňujú viaceré fyzikálnochemické deje podmieňujúce vznik medzivláknových väzieb a ostatných úžitkových vlastností papiera.

Zriedená papierovina nepretržite nateká na pohybujúce sa sito, na ktorom sa účinkom rôznych typov **odvodňovacích prvkov** (stieracie lišty, registračné valce, odsávacie skrine, sací gaučovací valec) oddeľuje z papieroviny najväčší podiel vody. Tým sa suspenzia mení na mokrú papierovú dráhu, pričom hustota suspenzie sa zvýši z počiatočných 0,4 až 1 % v nátokovej skrini na približne 20 % na konci sitovej skupiny, t.j. na každý kilogram sušiny sa odstráni 95 až 195 kg vody.

Sito po prechode **gaučovacím lisom** sa vracia späť k **prsnému valcu**, pričom na spiatočnej ceste prechádza cez vodiace valce, napínací a regulačný valec a čistí sa vodou z ostrekovacích rúr. Voda, ktorá sa oddelí na site recirkuluje a vedie sa opätovne na riedenie papieroviny.

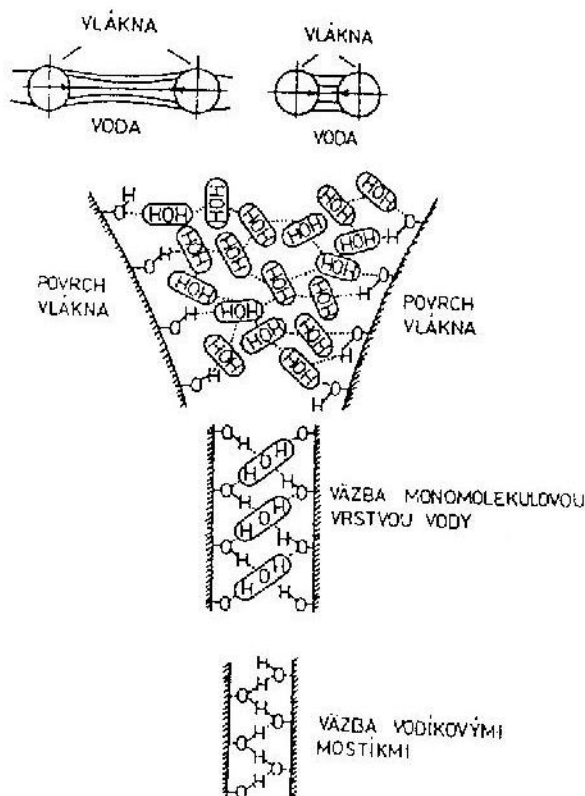
V priestore sacích skriň je na site uložený zvláštny valec – **egutér**, ktorého úlohou je urovnávať dráhu papiera z hornej strany, ktorá nie je v kontakte so sitom. Ak je egutér opatrený plastickým vzorom, odtláča sa tento do papierovej dráhy a vytvára sa tzv. **strojová priesvitka**.

Tvorba papierového listu úzko súvisí s úpravou vlákien. Napríklad mletím lignocelulózových vlákien sa vytvára fibrilárna stavba, ktorá uplatňuje väzbové sily pôsobiace medzi makromolekulami celulózy a vodou v priestoroch medzi vláknami.

Mokrý pás papierového listu má veľmi malú pevnosť. Aj keď sú vlákna navzájom splstené, lipnú k sebe len priľnavosťou, ktorú podmieňujú vlastnosti vody (povrchové napätie). Avšak táto malá pevnosť mokrého papiera stačí na to, aby sa v priebehu sušenia

vyvinuli sily priťahovania medzi vláknami (fibrilami), ktoré sú príčinou veľmi pevnej väzby vlákien v suchom papieri

Za základnú medzivláknovú väzbu v papieri vznikajúcu na styčnej ploche vlákien pri vzdialenosti 0,24 až 0,35 nm sa považujú vodíkové väzby s energiou asi $19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Okrem toho na styčnej ploche môžu pôsobiť aj van der Waalsove príťažlivé sily s energiou 4 až $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tieto väzby prispievajú tam, kde nie sú podmienky pre vytvorenie vodíkových väzieb.



Obr. 33 Spájanie vlákien odvodňovaním a sušením

V gaučovacom valci sa končí odvodňovanie filtráciou na site a dosiahne sa dostatočná sušina a s ňou spojená iniciálna pevnosť papiera potrebná pri jeho prenesení na odvodňovanie lisovaním. Ak je sušina a iniciálna pevnosť nízka, papier sa trhá a padá pod papierenský stroj a nepodariť sa ho preniesť do lisovacej časti. Prenos medzi oddelenou sitovou a lisovacou časťou je pomerne náročná operácia.

Odvodňovaním v sitovej časti sa sformuje mokrý pás papiera, ktorý ďalej spojený s plstencom sa odvodňuje a formuje pôsobením tlaku v lisovacej časti v medzere medzi dvoma valcami. Lisovaním v lisovacej časti, ktorá pozostáva z jedného až šiestich lisov (každý má dva valce), sa mechanicky odstráni maximálne množstvo vody a formuje štruktúra papiera. Sušina na konci lisovacej časti býva spravidla okolo 40 %.

Mokrý pás papiera po prechode lisovacou skupinou valcov vstupuje do sušiackej časti papierenského stroja, kde sa zvyšná voda (1,5 až 2,5 kg vody na kg sušiny) odstraňuje pôsobením tepla odparovaním a sušením. Odstraňovanie vody sušením je prevádzkovo najnákladnejšia operácia. Odstránenie 1 m³ vody sušením je 300-krát drahšie, ako jej oddelenie filtráciou a 60-krát drahšie ako lisovaním.

Papier, ktorý vychádza zo sušiackej časti má teplotu 75 až 85 °C a je presušený. Aby mohol byť ďalej spracovávaný, je ho potrebné upraviť – deje sa to chladením, vlhčením, hladením a navíjaním, veľmi často aj rezaním na hárky.

Papier, kartóny a lepenky, ktoré v súčasnosti nahrádzajú najrozličnejšie technické materiály (napr. kožu, textilie, sklo, kovy), musia mať rozličné špeciálne vlastnosti, ktoré nemožno pri normálnej výrobe na papierenskom stroji doceliť. Preto ich treba osobitným výrobným postupom alebo úpravou zošľachtiť. **Zošľacht'ovaním** sa zvyšujú požadované vlastnosti papiera a nežiaduce vlastnosti sa odstraňujú alebo aspoň potláčajú.

Papiere sa zošľacht'ujú spôsobmi:

- **mechanickými** (razením, krepovaním),
- **fyzikálno-chemickými** (výroba pergamenového papiera a pod.), prípadne
- **obidvoma spôsobmi súčasne**.

Najpoužívanejšie spôsoby zošľacht'ovania sú: **natieranie, napúšťanie, zlepovanie, krepovanie, razenie a iné špeciálne spôsoby**.

Použitie

Papiere, kartóny a lepenky majú široké použitie a ich delenie môže byť podľa viacerých kritérií, napr. použitia, spôsobu výroby, plošnej hmotnosti, použitých surovín, spôsobu zošľacht'ovania.

Najčastejšie papiere delíme podľa ich použitia na:

- novinový papier
- grafické papiere prírodné
- grafické papiere natierané
- obalové papiere a lepenky
- hygienické papiere.

Podľa prognóz renomovaných firiem svetová spotreba papiera a lepenky vzrastie z 325 mil. ton v roku 2000 na 453 mil. ton v roku 2015 pri priemernom ročnom náraste o 2,2 %. Ak ešte v 50. rokoch minulého storočia rástla spotreba papiera a lepenky vo svete ročne v priemere o 3 mil. ton, v 90. rokoch to bol už trojnásobok – 9 mil. ton.

Budúci rast spotreby papiera a lepenky experti spájajú s oživením svetovej ekonomiky doprevádzaným rozšírením reklamnej kampane aj nárastom predaja spotrebných tovarov. V tejto súvislosti sa očakáva obzvlášť zvýšený dopyt po tlačových papieroch.

Postavenie a význam celulózo-papierenského priemyslu vo svete je doložený údajmi v nasledovných tabuľkách.

Tab. 8 Výroba hlavných druhov papiera a lepenky (PaL) vo svete v r. 2000 (v tis. ton)

	Novinový papier	Písacie a tlačové papiere	Hygienické papiere	Obalová lepenka	Lepenka	Celkom PaL
Európa celkom	12 676	36 050	5 752	21 979	12 536	100 066
z toho:						
Európska únia	9 266	32 649	5 000	18 280	10 652	84 655
Ostatné štáty západnej Európy	1 169	1 440	132	797	285	4 153
Západná Európa - celkom	10 462	34 089	5 132	19 077	10 937	88 808
Východná Európa	2 214	1 961	619	2 902	1 599	11 257
Ázia	8 520	27 701	5 360	29 290	13 369	95 797
Austrália	782	562	255	1 841	83	3 526
Severná Amerika	15 889	30 748	6 922	33 917	14 577	106 603
Latinská Amerika	947	3 529	1 985	5 331	1 395	14 789
Afrika	367	706	249	1 357	260	3 200
Celkom	39 181	99 296	20 522	93 714	42 221	322 981

Tab. 9 Výroba vlákien podľa jednotlivých druhov vo svete v r. 2000 (v tis. ton)

	Chemické	Mechanické	Ostatné	Celkom
Európa	30 609	15 108	1 029	46 746
Európska únia	22 740	11 844	559	35 183
Ostatné štáty západnej Európy	859	1 738	97	2 694
Západná Európa - celkom	23 598	13 622	656	37 877
Východná Európa	7 011	1 485	373	8 869
Ázia	15 071	2 455	21 320	38 846
Austrália	1 289	1 200	0	2 422
Severná Amerika	66 318	17 487	0	83 805
Latinská Amerika	10 320	435	1 578	12 333
Afrika	2 348	320	208	2 876
Celkom	125 956	37 005	24 135	187 095

Tab. 10 Rebríček krajín podľa spotreby papiera a lepenky na obyvateľa v r. 2010 (v kg/obyv. za rok)

Krajina	Spotreba PaL	Krajina	Spotreba PaL	Krajina	Spotreba PaL
Fínsko	334	Nemecko	235	Grécko	76,2
USA	312	Švajčiarsko	210	Bulharsko	35,8
Kanada	277	Veľká Británia	208	Rusko	34,5
Belgicko	264	Luxembursko	198	Rumunsko	25,6
Dánsko	257	Taliansko	195	Čína	33,6
Japonsko	250	Francúzsko	183	Vietnam	6,3
Rakúsko	245	Španielsko	166	Kuba	4,7
Nemecko	235	Česko	116	India	4,4
Holandsko	227	Maďarsko	82	Iran	9,8
Švédsko	223	Poľsko	80	Irak	1,4

Poznámka: Spotreba PaL v SR bola v r. 2012 – 90,9 kg/obyv. za rok

Celulózo-papierenský priemysel v SR dnes možno charakterizovať ako stabilný pilier slovenskej ekonomiky, vysoko zhodnocujúci domácu drevnú surovinu a zabezpečujúci aktívne saldo v obchode so zahraničím. V dôsledku rozsiahlych investícií, reštrukturalizácií a vstupu zahraničného kapitálu do najvýznamnejších firiem, sú dnes slovenské firmy vysoko konkurencieschopné.

7. TERMICKÉ SPRACOVANIE DREVA

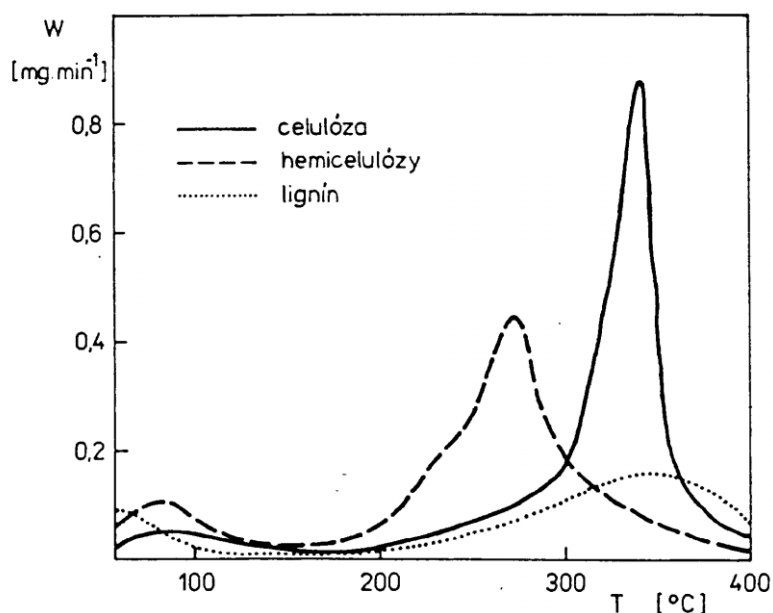
Termický rozklad dreva slúžil od najstarších čias na získanie energie a na výrobu niektorých produktov. Známe sú postupy výroby drevného uhlia – zuhoľňovaním dreva alebo suchou destiláciou dreva, pričom sa okrem drevného uhlia získa drevný ocot, drevný lieh a dechtovitá frakcia.

Termickým rozkladom sa dajú vyrobiť aj plynné alebo kvapalné palivá. V tom prípade hovoríme o splyňovaní, resp. o skvapalňovaní dreva.

Použitie biomasy pre energiu je založené hlavne na spaľovaní pevnej biomasy a výluhov z výroby buničiny za účelom získania tepla, pary a elektrickej energie. Produkty získané tepelným rozkladom biomasy sú použiteľné ako plynné, kvapalné alebo pevné medziprodukty výroby bioenergie. Význam splyňovania a skvapalňovania biomasy bude vzrastať s vyššou efektívnosťou procesu znížením emisií a zlepšením ekonomiky.

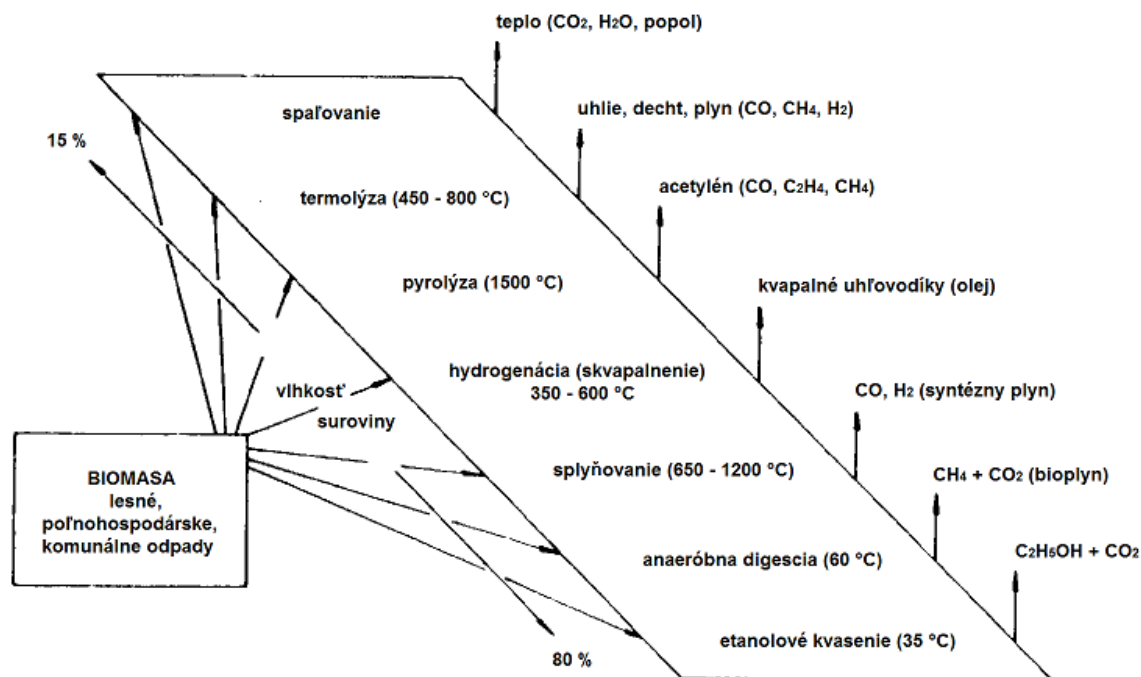
Drevo je veľmi dôležité ako palivo hlavne v rozvojových krajinách. Kalorická hodnota suchého dreva je približne 43 % kalorickej hodnoty ropy a 67 % kalorickej hodnoty uhlia.

V procese horenia polymérne zložky dreva podliehajú hydrolytickým, oxidačným, dehydratačným a pyrolytickým reakciám so zvyšujúcou sa teplotou za vzniku prchavých produktov. Hemicelulózy sú najprístupnejšie termickému rozkladu pri vyšších teplotách, celulóza je relatívne stabilnejšia a lignín prispieva viac ako iné polyméry k tvorbe uhlia a tým pomáha chrániť drevo od ďalšej termickej degradácie. Na základe štúdia termolytických reakcií zložiek dreva sa zistilo, že aktívny rozklad hemicelulóz prebieha pri nižšej teplote, ale nižšou rýchlosťou ako rozklad celulózy. Zo stanovenia maximálnej rýchlosti rozkladu $W_{\max}$ (obr. 34) vyplýva nasledovný pomer relatívnych rýchlostí termického rozkladu zložiek dreva celulóza : hemicelulózy: lignín = 1,00 : 0,52 : 0,19.



Obr. 34 Diferenčná termická gravimetria (DTG) hlavných zložiek dreva

Najdôležitejšie postupy energetického využitia dreva (biomasy) sú schematicky znázornené na obr. 35.



Obr. 35 Možnosti energetického spracovania biomasy

Postupy výroby tuhých, kvapalných a plyných palív majú oproti priamemu spaľovaniu dreva tú výhodu, že časť produktov možno využiť okrem energie ako suroviny pre chemický priemysel.

Z hľadiska terminológie možno rozlišovať rozklad dreva samotným teplom - termolýza a pyrolytický rozklad dreva, pri ktorom pôsobí tiež teplo alebo častejšie plameň vznikajúci z rozkladajúcej sa časti suroviny v reťazovom procese. **Pyrolýza dreva** (rozklad dreva ohňom) sa môže uskutočniť takmer za vylúčenia prívodu vzduchu do reakčného prostredia alebo za kontrolovaného prívodu rôzneho množstva oxidovadla.

Zatiaľ čo samotný **termolytický rozklad dreva** (teplom) sa v praktických podmienkach takmer nedá uskutočniť (niektoré postupy kontinuálnej, rýchlej pyrolýzy s použitím nepriameho ohrevu sa k takémuto postupu iba približujú), pyrolýza je súčasťou praktických postupov termického spracovania dreva a súčasťou procesu horenia dreva, resp. jeho zložiek, izolovaných lignínov.

Po dokonalom spaľovaní v čistom kyslíku uvoľnené teplo sa vyjadruje ako **výhrevnosť**, ktorá pri absolútne suchom dreve je $18,8 \text{ MJ.kg}^{-1}$. Táto hodnota dosahuje asi 2/3 výhrevnosti kamenného uhlia a je 1/2 z výhrevnosti ropy. Skutočná výhrevnosť dreva je závislá v rozhodujúcej miere od vlhkosti dreva a v menšom rozsahu tiež od obsahu popola a obsahu extraktívnych látok. Priemerne nižší obsah popola a veľmi malé podiely síry sú prakticky výhody dreva ako paliva. Výhrevnosť absolútne suchej kôry je vyššia ako pri dreve ($18,5$ až $22,7 \text{ MJ.kg}^{-1}$) a je závislá od chemického zloženia, a tým aj od druhu dreva.

Dôsledkom nedokonalnej oxidácie v spaľovacom priestore je tvorba uhľovodíkových plynov. Ich obsah sa vyjadruje z hľadiska emisných limitov ako celkový organický uhlík. Hodnoty emisií jednotlivých druhov palív sú uvedené v tab. 11.

Tab. 11 Špecifické hodnoty emisií vyjadrené ako množstvo uhlíkovodíkov (na jednotku hmotnosti vybraných druhov palív)

PALIVO	EMISIE (g.kg ⁻¹)
Kusové drevo	10,9 - 37,3
Drevné štiepky	11,6 - 26,6
Drevné uhlie	2,5
Hnedé uhlie - brikety	6,8
Antracit	5,0
Koks	2,9

Z údajov v tab.11 vyplýva, že pri spaľovaní dreva vzniká viac uhlíkovodíkov ako v prípade iných palív. Emitované uhlíkovodíky obsahujú stopové množstvá toxických látok.

Vlastnosti rozličných typov biomasy pri **termochemickej konverzii** sa menia v závislosti na ich organickej štruktúre a obsahu anorganických zložiek. Palivové charakteristiky a chemické zloženie popola, niektorých druhov lesnej a poľnohospodárskej biomasy sú uvedené v tab. 12.

Tab. 12 Palivové vlastnosti drevnej a poľnohospodárskej biomasy

Biomasa	Prchavé produkty (%)	Popol (%)	C (%)	H (%)	N (%)	Stopové prvky (ppm)		Teplota tavenia (°C)
						Na+K	Cl	
Drevné štiepky	80,0	0,6	51,8	6,1	0,3	1 025	42	1 210 - 1 275
Lesný odpad	79,3	1,3	51,3	6,1	0,4	1 453	76	1 175 - 1 250
Borovicová kôra	73,0	1,7	52,5	5,7	0,4	2 133	85	1 340 - 1 650
Vřba	79,9	1,2	49,7	6,1	0,4	4 095	37	1 490 - 1 580
Agát	80,0	1,0	50,7	5,7	0,5		800	
Pšeničná slama	77,7	4,7	47,3	5,9	0,6	5 620	1 710	860 - 1 365
Repka olejnatá	79,2	2,9	48,1	5,9	0,8	5 934	965	1 500 - 1 600
Kanárska tráva	73,5	8,9	45,0	5,7	1,4	3 633	639	1 455 - 1 605
Trstina	77,9	3,7	47,7	6,0	0,5	9 889	2 992	1 040 - 1 070

Obsah popola v drevinách pestovaných v 3-4 ročných cykloch a jednoročných rastlinách je vyšší ako v dreve. Okrem toho uvedené druhy biomasy obsahujú značné množstvo alkalických kovov a chlóru v dôsledku používania umelých hnojív. Teplota tavenia popola z poľnohospodárskej biomasy je nižšia, a preto sa zvyšuje riziko korózie chloridmi v spaľovacích zariadeniach. Ako vyplýva z teploty tavenia popola, repka olejnatá a kanárska tráva sú výhodnejšie z hľadiska energetického využitia ako iné druhy poľnohospodárskej biomasy. Ďalší faktor, ktorý významne ovplyvňuje efektívnosť spaľovania, pyrolýzy a splynovania je sušenie biomasy. Parciálne odstránenie vody umožňuje lacnejšiu dopravu.

Priame spaľovanie biomasy, ktorá obsahuje vyššie podiely popola ako drevo, nie je veľmi výhodné z hľadiska nových environmentálnych kritérií:

- tvorba prchavých organických zlúčenín a CO,
- recyklizácia popola a minerálnych látok,
- vplyv na ľudský organizmus, toxické látky a ťažké kovy vo vzduchu,
- vznik prekursorov kyslých dažďov zahrňujúce NO_x a SO_x.

V uvedených súvislostiach je výhodnejšia pyrolýza a splynovanie, ktoré umožňujú vyššiu účinnosť a redukciu environmentálnych problémov v budúcnosti.

Kvapalné uhlíkovodíky v bio-palivovom oleji získanom rýchlou (flesh) pyrolýzou sú vhodné pre vysoko účinné dieselové motory a plynové turbíny alebo môžu byť použité ako chemické medziprodukty pre výrobu materiálov (adhezíva, plasty, atď.).

Keďže biomasa akumuluje ťažké kovy - kadmium a zinok z priemyselných odpadov bola navrhnutá frakcionácia popola a minerálnych látok na časť vhodnú ako prídavok do pôdy a časť obsahujúcu hlavne toxické ťažké kovy, ktorá sa zachytáva ako úletový popol, ktorý sa pridáva do priemyselných odpadov. Spaľovanie biomasy súčasne s uhlím je perspektívne, pretože uhlík z biomasy nahrádza časť fosílného uhlíka z uhlia. Prídavok biomasy zlepšuje emisné charakteristiky spaľovania uhlia, ktoré prispievajú k tvorbe skleníkových plynov.

Pyrolýzou rastlín sa získajú z biomasy biooleje. Ich vlastnosti sú uvedené v *tab. 13*. Pyrolýzny olej bude ekonomicky zaujímavý, keď bude k dispozícii lacná biomasa dostupná v dostatočnom množstve. V kvapalnej forme je biomasa použiteľná ako palivo v elektrárňach.

Tab. 13 Vlastnosti bioolejov

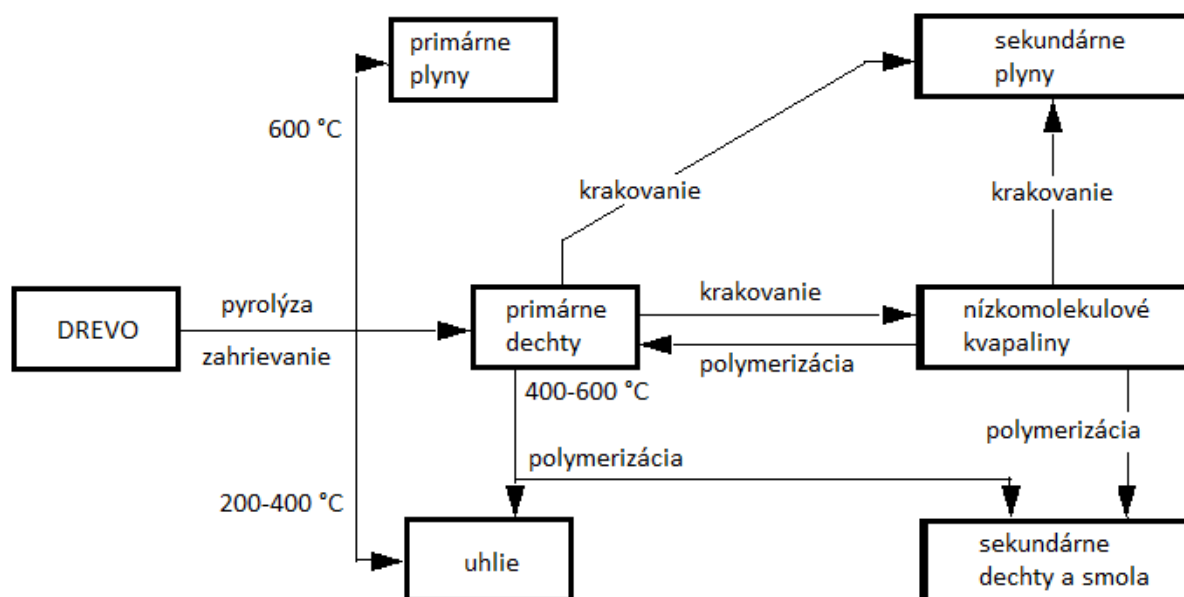
		Pyrolýzne oleje		Repkový olej	Ťažké palivové oleje	Vyhrievacie oleje	Tálový olej
		drevo	slama				
špecifická hmotnosť (15 °C)	kg.m ⁻³	1 200	1 170	920	1 000	870	955
viskozita (15 °C)	mm ² .s ⁻¹	15	7	8	80-700	pod 6	47
obsah vody	%	25	29	0,1	0,1	0,02	0,06
pH		2,9					
Elementárna analýza na suchú vzorku							
C	%	53,0	53,0	77,0	85,7		82,2
H	%	6,5	7,2	12,2	10,4		11,7
O	%	40	39	10	0,6		6,0
N	%	0,1	0,6	400-800 ppm	0,6		0,1
S	%	0,0	0,05	10-20 ppm	1,0-2,5	0,18	0,1
popol	%	0,3	0,4	0,01	0,1	<0,01	0,1
výhrevnosť	MJ.kg ⁻¹	15,0	13,8	37,0	40,0	42,0	
bod vznietenia	°C	55		300	80	90	36

Ďalšie alternatívne palivá sa získavajú z **tálového oleja** - vedľajšieho produktu sulfátovej výroby buničiny alebo z rastlinných olejov napr. repky olejnej. Rafináciou surového tálového oleja sa získa čistý tálový olej, ktorý sa používa na výrobu sodného mazľavého mydla, sulfonovaného textilného mydla a tiež ako olej vrtný, rezací a flotačný. Uvedené biologicky degradovateľné mazacie oleje sa používajú pre traktory a iné zariadenia v lese a na poľnohospodárskej pôde alebo ako hydraulické oleje. Perspektívne je dôležité nahradiť petrochemické oleje pre určité použitie, kde znečistenie životného prostredia je veľmi citlivý problém ako napr. motorové člny na jazerách a riekach, mazacími olejmi z rastlinných olejov. Potenciálny trh pre biodegradovateľné rastlinné mazacie oleje na svete je 5-6.10⁶ ton/rok a v Európe 650-800.10³ ton/rok.

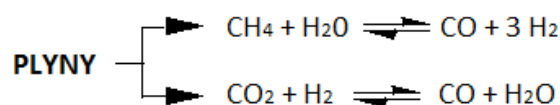
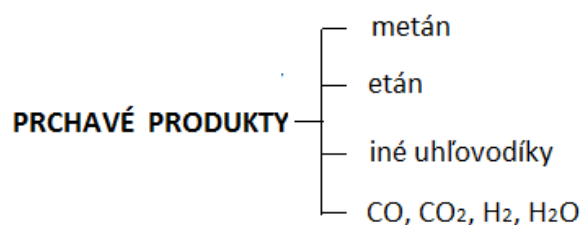
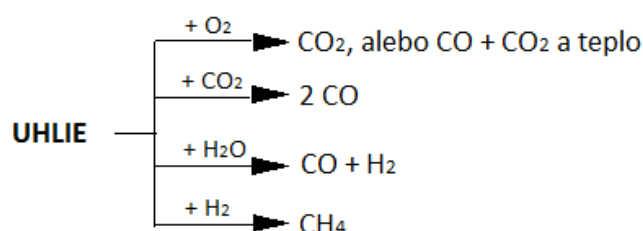
Princípy termochemickej konverzie biomasy

Princípom termochemických spôsobov získavania tekutých palív z organických surovín sú termolytické a redukčné reakcie. Pri vysokej teplote uhlík, oxid uhoľnatý, vodík alebo hydrogenodonorné zlúčeniny súčasne pôsobia ako redukovačlá. Použitie vlhkých surovín, resp. vodnej pary, umožňuje tvorbu syntézneho plynu, pozostávajúceho prevažne z vodíka a oxidu uhoľnatého. Ten môže byť základom tzv. CO/H₂-chémie.

Termolýza je rozkladný proces, ktorý prebieha účinkom tepla za neprístupu kyslíka a bez pridania ďalších reakčných činidiel alebo katalyzátorov. Ako ilustruje *obr. 36*, termolytickými reakciami vznikajú z dreva nasledovné produkty: uhlie, dechty, plyny.



TRANSFORMÁCIA PYROLÝZNYCH PRODUKTOV



Obr. 36 Vplyv podmienok na pyrolýzu dreva a transformácia pyrolýznych produktov

Výťažky jednotlivých produktov závisia na podmienkach pyrolýzy. Za relatívne nízkych teplôt (200-400 °C) vzniká prevažne uhlie, zatiaľ čo plyny sa tvoria pri teplote nad 600 °C a dechty v oblasti teplôt 400-600 °C.

Termolytické postupy patria medzi najstaršie spôsoby využitia dreva. Zuholnatenie dreva poskytovalo pomocné suroviny pre metalurgiu, chemický priemysel a drevné uhlie - surovina na výrobu aktívneho uhlia. Neskôr sa používala suchá destilácia dreva, ktorou sa získavali okrem uhlia ďalšie produkty, predovšetkým drevný decht, drevný lieh a drevný ocot, ktorá mala tradíciu aj na území Slovenska. Firma Lignochémia produkovala v malokarpatskej oblasti výroby suchej destilácie listnatého dreva, ktoré exportovala do rozličných krajín

Európy.

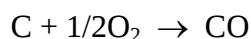
V súčasnej dobe sa termolytické postupy využívajú aj v energetickej oblasti spracovania biomasy. Namiesto plnohodnotného dreva sa pozornosť zameriava na lesný odpad a ďalšie rozličné odpady zo spracovania drevnej suroviny. Najdôležitejším produktom pri termolýze je decht, ktorý má najvyššiu kalorickú hodnotu. Plyn obsahuje veľké množstvo CO₂, menej CO, H₂ a CH₄. Jeho kalorická hodnota je menšia ako 9,0 kJ.m⁻³. Uhlie sa môže v ďalšom stupni spracovať (napr. syntézny plyn).

Termolytické reakcie zložiek dreva, ale aj postupné reakcie primárnych produktov možno katalyzovať rozmanitými spôsobmi. Použitím katalytických spôsobov a surovín s malým rozmerom častíc sa menia postupy pyrolýzy dreva na postupy chemických konverzií uskutočňované za vysokých teplôt. Podstatne sa skracujú reakčné časy. Katalyzujú sa hlavne:

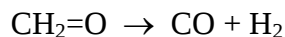
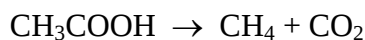
- oxidačno-redukčné reakcie (**splyňovanie dreva**),
- redukčné a hydrogenačné reakcie (**skvapalňovanie dreva**, získavanie monomérnych fenolov),
- dehydratačné reakcie (pyrolýzna výroba 2-furaldehydu).

Výroba plynných palív

Podstatou prípravy plynných palív termickými postupmi je **oxidácia uhlíka**. Katalyzovanou oxidáciou uhlíka sa tvorí aj oxid uhoľnatý. Oxidácia sa uskutočňuje rýchlo, ale neúplne:



Pri vysokých teplotách sa rozkladá množstvo primárnych produktov, napr. kyselina octová a formaldehyd:



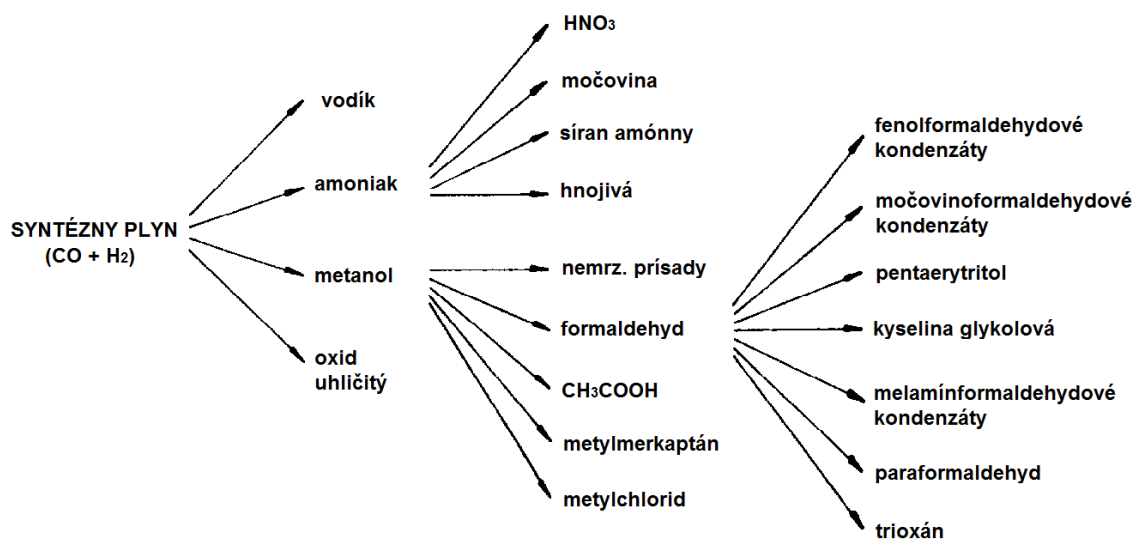
Plynné produkty sa tak obohacujú o horľavé zložky, medzi ktorými prevláda CO, H₂, CH₄. Medzi hlavné nehorľavé zložky patrí CO₂ a dusík, ak sa pri splyňovaní používa vzduch. Zloženie plynných produktov pri rôznych postupoch splyňovania dreva je uvedené v tab.14.

Tab. 14 Zloženie a energetický obsah plynných palív, vyrobených z dreva

Zložka	Splyňovanie použitím vzduchu (%)	Splyňovanie použitím kyslíka (%)	Flesh pyrolýza (%)
CO	26 (v/v)	45 (v/v)	48 (v/v)
H ₂	20	26	26
CO ₂	12,5	18	6,5
CH ₄	2	5	13
N ₂	40	—	—
Energetický obsah (kJ.m⁻³)	5 000	12 500	18 000

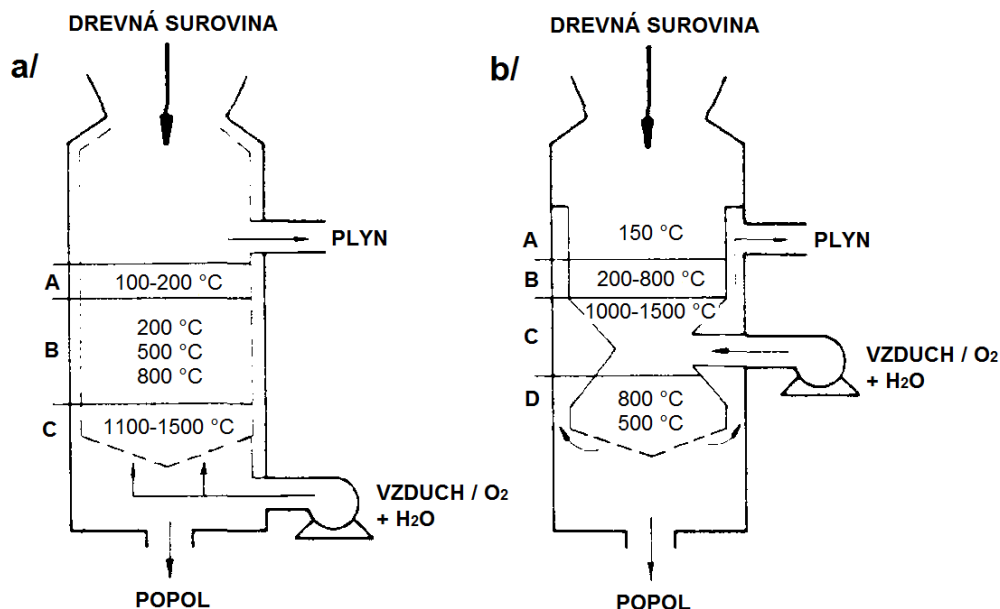
Drevné odpady, odpadové ligníny (podobne ako uhlie) **splyňovaním** poskytnú syntézny plyn, ktorý je surovinou pre tzv. CO/H₂-chémiu. Z 1 kg suchého dreva sa získa 1,7-1,9 m³ plynu obsahujúceho 27-30 % CO a 10-15 % H₂. Sú známe postupy, ktoré umožňujú na báze CO/H₂-plynu vyrábať etanol alebo priamo niektoré cenné monoméry, ako napr. toluéniizokyanát - veľmi cenný monomér na prípravu polyuretánov. Hlavný produkt CO/H₂-chémiu je pochopiteľne metanol a z hľadiska získavania chemických surovín má význam najmä konverzia metanolu na formaldehyd. Formaldehyd môže byť surovinovým

zdrojom polymérov rozličného typu (obr. 37).



Obr. 37 Syntéza polymérov zo syntézneho plynu a ďalšie produkty CO/H₂ chémie

Na splyňovanie drevných odpadov sa používajú dva typy reaktorov (obr. 38). Priamy postup (a), pri ktorom sa surovina dávkuje zhora a do spodnej časti generátora sa privádza vzduch, resp. O₂ a vodná para. Iný typ generátorov má v spodnej časti tzv. redukčnú zónu, ktorá umožňuje lepšie využiť horľavé zložky plynu, nakoľko v nej vytvorené prchavé produkty neprechádzajú cez zónu horenia.



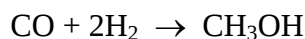
Obr. 38 Výroba plyných palív v generátoroch. a - priamy postup, b - obrátený postup;
A - sušenie, B - pyrolýza, C - splyňovanie - horenie, D - redukcia

Miesto pre prívod vzduchu do splyňovacieho generátora a priestor pre odvod generátorového plynu z neho má veľký význam pre tvorbu a chemické zloženie generátorového plynu.

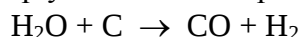
Splyňovací generátor s priamym splynovacím procesom produkuje plyny, ktoré

obsahujú vždy kondenzovateľné splodiny, po ochladení sa skvapalnia a od plynu sa oddelia. Pri splyňovaní listnatého a ihličnatého dreva v pomere 75:25 obsahuje 1 m³ **generátorového plynu**: 450-480 g vody, 45-130 g dechtu, 5-25 g kyselín, 3-8 g alkoholov, čo v prepočte na výťažok a. s. dreva predstavuje 3 až 4 % kyselín, 1 až 1,5 % alkoholov, 10 až 15 % dechtu.

Výhodou postupov splyňovania oproti priamemu zužitkovaniu dreva je, že postup splyňovania nevyžaduje suchú surovinu, naopak voda je reakčným činidlom pri splyňovaní. Plynné palivo sa dá lepšie využiť homogénnym spaľovaním v spaľovacej turbíne, alebo plyn slúži ako chemická surovina pre tzv. CO+H₂ syntetické postupy. Napríklad syntézny plyn slúži na výrobu metanolu:



Syntézny, resp. tzv. vodný plyn obsahuje najmä oxid uhoľnatý a vodík, ktoré vznikajú endotermickou reakciou pri splyňovaní dreva s prídavkom vodnej pary:



Okrem týchto hlavných zložiek obsahuje vodný plyn ešte malé množstvo CO₂, N₂ a CH₄. Má vyššiu výhrevnosť 10 až 11 MJ.m⁻³. Svojím zložením je dôležitou surovinou pre syntézu amoniaku a niektorých organických zlúčenín, ako napr. metanolu. Výroba metanolu z dreva splyňovaním je aj v budúcnosti najvhodnejšia metóda.

Pri vysokej teplote (1 500°C) sa pyrolýzou rozpráškovaného dreva, resp. lignínu získal plyn bohatý na acetylén. Výťažok acetylénu pri použití ihličnatého dreva pri krátkej pyrolýze bol 15 % (hmotnosti suchého dreva) a pri použití sulfátového lignínu až 23 %. Získaný plyn tiež obsahoval CO, H₂ a malé množstvá iných uhlíkovodíkov (C₂H₄, CH₄).

Pri sledovaní vplyvu aditívnych zlúčenín na priebeh splyňovania celulózy sa najlepšie výsledky dosiahli pri použití uhličitanu draselného, ktorý zvyšoval rýchlosť a výťažok plynných produktov a súčasne zvyšoval ich kalorickú hodnotu, keďže v získanom plyne vzrastal obsah vodíka. Prídavok K₂CO₃ alebo ZnCr₂O₄ pozmenil zastúpenie prchavých produktov. Najmenej účinný bol oxid železitý. Vykonávané experimenty sa uskutočnili v prúde hélia za atmosférického tlaku a v prúde hélia s prídavkom vodných pár (pri 2 500 kPa). Prídavok vody značne pozmenil pomer CO₂ + H₂/CO.

Proces splyňovania sa môže výhodne uskutočniť vo **fluidnej vrstve** s použitím nosného plynu vhodného zloženia. Časť tuhého paliva sa nepremieňa na plynné produkty priamo, ale cez kvapalný medziprodukt (decht), takže proces je potrebné považovať za viacstupňový:

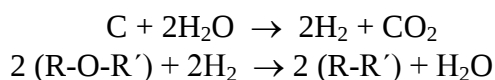
biomasa → uhlie + kondenzujúca kvapalina + plyn

kondenzujúca kvapalina → plyn

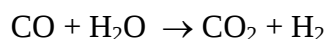
V druhom stupni sa premieňajú na plyn ťažko prchavé produkty.

Výroba kvapalných palív

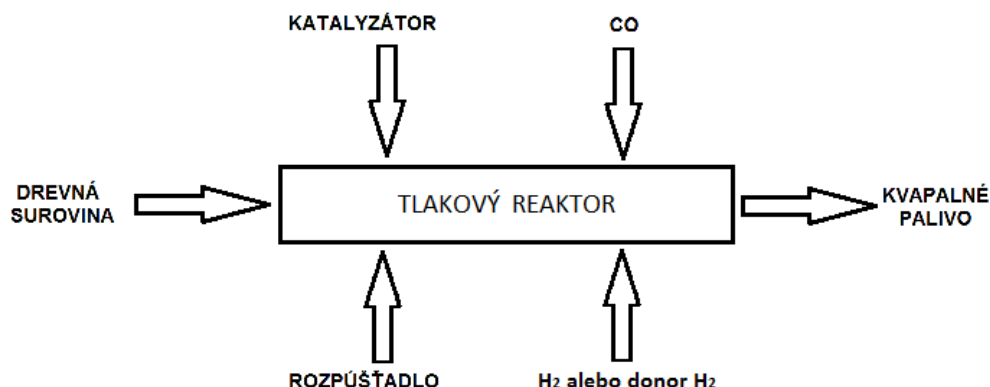
Princípom výroby kvapalných palív z dreva sú **pyrolytické a hydrogenačné**, resp. redukčné reakcie primárnych produktov. Väčšina dôležitých reakcií pre proces skvapalňovania sa dá vysvetliť nasledujúcimi rovnicami:



Pritom vodík, ktorý sa zúčastní reakcie, nemusí byť dodaný do reakčnej zmesi, ale môže sa v nej tvoriť, napr. reakciou:



Rozdrobený drevný odpad sa privádza do reaktora vo forme suspenzie a v priebehu reakcie sa získa olejovitá kvapalina strednej výhrevnosti (obr. 39).



Obr. 39 Schéma postupu prípravy kvapalných palív

Schéma obr. 39 ilustruje tri možnosti:

- postup hydrogenačnej prípravy,
- postup redukcie v alkalickom nevodnom prostredí,
- postup redukcie v alkalickom vodnom prostredí.

Vo všetkých prípadoch sa získajú kvapaliny, ktoré obsahujú podstatne menej kyslíka ako pôvodná surovina.

Nový dvojstupňový proces pre konverziu lignínu na **vysokokvalitný benzín** bol vypracovaný v NREL, Golden (USA) s aplikáciou metanolu alebo etanolu v reakčnom médiu miesto vody. Roztoky hydroxidu vápenatého alebo draselného v týchto alkoholoch sa použili ako katalyzátory. Konverziou organosolvolytického lignínu uvedenou metódou sa získali mono-, di- a polyalkylsubstituované fenoly a benzény vo výťažku približne 95 %. V druhom stupni procesu depolymerizované lignínové produkty boli spracované dvomi alternatívnymi spôsobmi, pričom sa získali dva rozličné typy benzínu. Zmes di-, tri- a tetraalkylsubstituované cyklohexány/cyklopentány a vetvené parafíny sa získali z depolymerizovaných lignínov s nízkym obsahom kyslíka (1. spôsob). V druhom spôsobe selektívnou hydrogenáciou aromatických jadier depolymerizovaných lignínov s vysokým obsahom kyslíka vznikla zmes alkylovaných cyklohexanolov a cyklopentanolov. V alternatívnom procese sa získal éterifikovaný benzín.

Na Slovensku je v súčasnosti snaha podporovať využívanie biomasy na energetické účely. V slovenskom ponímaní sa však pojem „biomasa“ takmer výlučne zužuje iba na **dendromasu** (drevnú hmotu lesných porastov) a teda na palivové drevo, na drevnú a lesnú štiepku (štiepku vyrobenú z odpadov z priemyselnej výroby, z odpadov v lese – haluziny, tenčiny).

Tab. 15 Množstvo dendromasy produkované v lesnom hospodárstve na energetické využitie

Rok	Lesné štiepky [tis. t]	Palivové drevo [tis. t]	SPOLU [tis. t]
1990	2	368	370
2000	5	471	476
2004	25	598	622
2005	120	640	760
2010	250	695	945

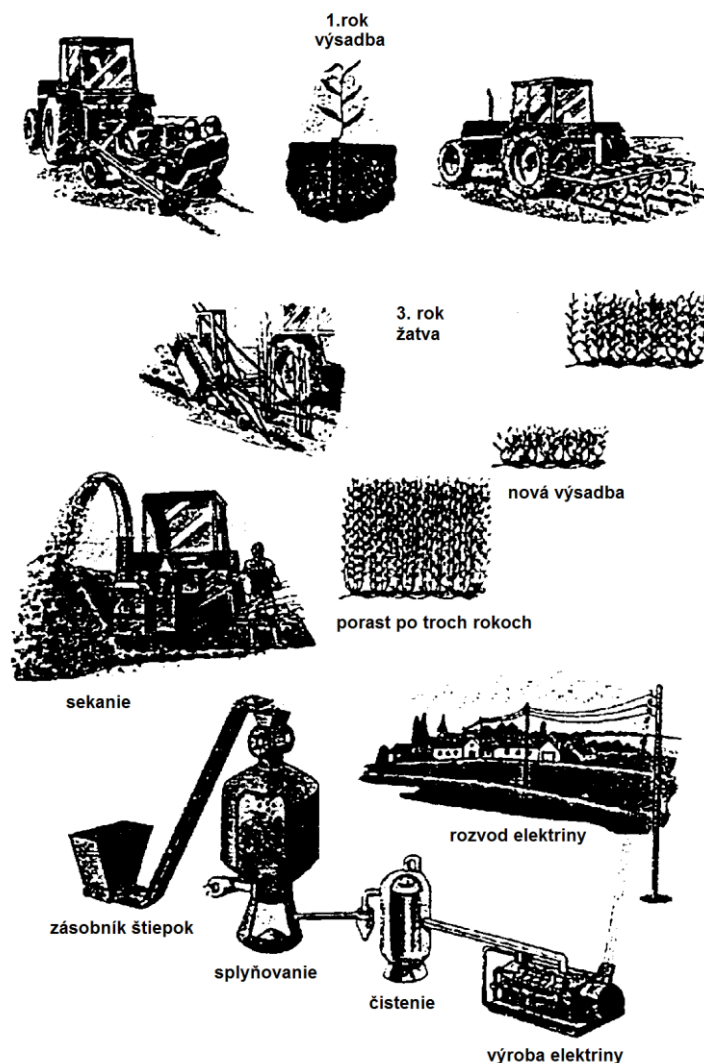
2013	620	820	1440
------	-----	-----	------

Tab. 16 Súčasný využiteľný potenciál palivovej dendromasy

Producent	Množstvo [tis. t/rok]	Energetický ekvivalent [PJ]
Lesné hospodárstvo	2 310	21,8
Spracovatelia dreva	1 928	23,2
Poľnohospodárstvo	170	1,6
Komunálna sféra	230	2,4
Spolu	4 638	49,0

V Dánsku bol vypracovaný projekt výroby elektrickej energie z biomasy, ktorý pozostáva z troch hlavných častí (obr. 40):

1. Pestovanie vŕbových a topoľových porastov na poľnohospodárskej pôde, ktoré sa budú zberať každé 3-4 roky a znovu vysádzať počas 20-25 rokov.
2. Mechanizácia pestovania uvedených rýchlorastúcich porastov a príprava drevných produktov na splyňovanie.
3. Optimalizácia podmienok splyňovania a kompletná automatizácia riadenia výrobného procesu.



Obr. 40 Výroba elektrickej energie splyňovaním 3-4 ročných vŕbových a topoľových porastov

Priemerný výťažok uvedených druhov drevín je 8-16 t suchého materiálu na hektár za rok. Vyrubovanie sa robí v zimnom období, keď opadne lístie a pôda má pevný podklad. V prípade 3-ročného rotačného cyklu celkový kultivovaný povrch pôdy je približne 12 ha, z ktorých 4 ha sa vyrubujú každý rok. Pre výrobu 150 kWh za 1000 h je potrebných 130 t suchého materiálu za rok. Sociálno-ekonomický a ekologický dôsledok pestovania biomasy uvedeným spôsobom za účelom vybudovania malých elektrární v poľnohospodárskych oblastiach je veľmi významný.

Biomasa môže predstavovať hlavný produkt kultivácie (rastliny, mikroorganizmy) alebo odpad (poľnohospodársky, komunálny alebo priemyselný). Veľmi perspektívne sú lignocelulózové materiály. Drevná biomasa (odpad z lesa a drevospracujúceho priemyslu) je v porovnaní s inými zdrojmi výhodnejšia z hľadiska zberu, transportu a uskladňovania. Ďalším zdrojom biomasy sú odpady z celulózo-papierenského priemyslu, hlavne krátke celulózné vlákna, ktoré vznikajú pri výrobe buničiny a papiera. Pomocou pomerne jednoduchého biotechnologického postupu je možné z kalov tvorených papierensky nevyužitelnými celulóзовými vláknami vyrobiť hodnotné organické hnojivo - biohumus. Za účelom získania vhodnej štruktúry kalov je potrebné pridávať rozdrvenú kôru a tento materiál intenzívne prevzdušňovať v tunelovom bioreaktore stlačeným vzduchom. K zmesi kalu a kôry sa pridáva kryštalická močovina v takom množstve, aby sa dosiahol pomer uhlíka a dusíka 25:1 až 40:1. Použité technologické zariadenie umožňuje výrazne zvýšiť produkciu biohumusu v porovnaní s klasickým kompostovaním.

Začínajú sa tiež zámerne pestovať niektoré druhy rias na veľkých vodných plochách za účelom výživy alebo výroby energie. V uvedených prípadoch sa ako substrát pre výrobu rastlinnej biomasy využívala prírodná alebo hospodársky kultivovaná pôda. V prípade kultivácie mikrobiálnej biomasy napr. pre výrobu jednobunkových bielkovín (SCP – single cell protein) sa používajú ako substrát n-alkány (frakcie C₁₀ – C₂₃). Perspektívnou surovinou je metanol, ktorý sa vyrába katalytickou oxidáciou zemného plynu.

Veľmi dôležitým zdrojom biomasy sú poľnohospodárske odpady – **exkrementy z veľkokochovu úžitkových zvierat a hydiny**, ktoré možno využiť spolu z odpadmi z dreva a krmovín na výrobu bioplynu alebo elektrickej energie.

Ekonomické aspekty termického spracovania dreva

Aj keď je termické spracovanie dreva (bioenergetika) na Slovensku veľmi populárne a patrí mu popredné miesto, je to hlavne vďaka štátnym dotáciám, ktoré v súčasnosti do tejto oblasti idú. Bez nich by tento smer spracovania dreva bolo potrebné radikálne prehodnotiť. Čím skôr sa tak stane, tým menšie celospoločenské škody vzniknú. V krajinách, kde už prehodnotili svoju energetickú politiku (Rakúsko, Česko), nastavili iné ekonomické a legislatívne nástroje a stanovili iné priority.

Oblasť výroby kvapalných biopalív (bioetanol, MERO) je na Slovensku v štádiu intenzívneho výskumu a cesta k ich praktickej realizácii je ešte dlhá. Jednou z hlavných príčin, prečo tieto postupy nie sú u nás zatiaľ rozšírené, je nízka efektívnosť ich výroby.

8. HYDROLÝZA POLYSACHARIDOV RASTLINNEJ BIOMASY

Podstata postupov hydrolýzy polysacharidov rastlinnej biomasy je ich prevedenie na monoméne, resp. na oligoméne vodorozpusťné produkty, ktoré sa následne spracovávajú chemickými alebo biochemickými postupmi. Nie všetky polysacharidy hydrolyzujú rovnakou rýchlosťou, preto rozlišujeme:

- ***ľahkohydrolyzovateľné polysacharidy*** (škrob a časť hemicelulóz, napr. arabán) a
- ***ťažkohydrolyzovateľné polysacharidy*** (celulóza a niektoré stabilné hemicelulózy).

Podľa podmienok hydrolýzneho procesu (teplota, čas, katalyzátor) sa môže hydrolýza uskutočniť do určitého stupňa, preto rozlišujeme hydrolýzu:

- ***čiasťnú (parciálnu)*** a
- ***úplnú (totálnu)***.

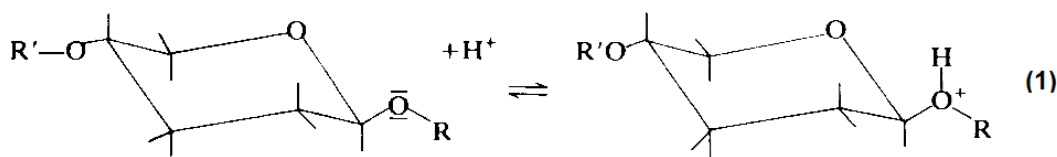
Pri rozklade dreva sa stretávame aj s ***autokatylyzou***, pri ktorej sa na drevo pôsobí vodou (parou) pri teplotách 175 až 200 °C a nízkom hydromodule (1:1). Pri autohydrolýze sa narušuje štruktúra dreva, že dochádza k čiastočnej hydrolýze hemicelulóz k depolymerizácii lignínu, ktorý potom možno vyextrahovať organickými alebo inými rozpúšťadlami (napr. roztokom hydroxidu sodného).

Napokon k hydrolýznym procesom zaraďujeme aj ***hydrotermickú úpravu dreva***, pri ktorej sa na drevo pôsobí vodou (parou) pri nižších teplotách (do 150 °C) za účelom určitej plastifikácie jeho zložiek (najmä lignínu) so zameraním na jeho ďalšie spracovanie v drevárskom a nábytkárskom priemysle.

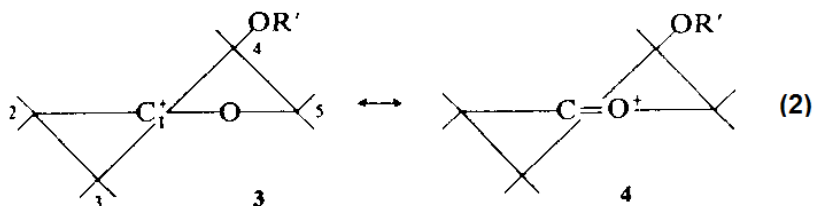
Hydrolýza môže byť katalyzovaná ***kyselinami*** alebo ***enzýmami***. Kyslá hydrolýza vyžaduje drastické podmienky a enzymatická hydrolýza predspracovanie za účelom zvýšenia akcesibility pre celulolytické enzýmy. Účinkom kyselín na rastlinnú biomasu, ktorá obsahuje široké spektrum hydroxylových skupín (primárne a sekundárne hydroxylové skupiny celulózy a hemicelulóz ako aj fenolické a alifatické skupiny lignínu) dochádza k rozličným zložitým reakciám.

Hydrolýza zriedenými kyselinami

Hlavná reakcia pri hydrolýze zriedenými kyselinami je hydrolýza β-1,4-glykozidovej väzby polysacharidov. Reakcia sa začína adíciou protónu na voľný elektrónový pár glykozidického kyslíka (1).



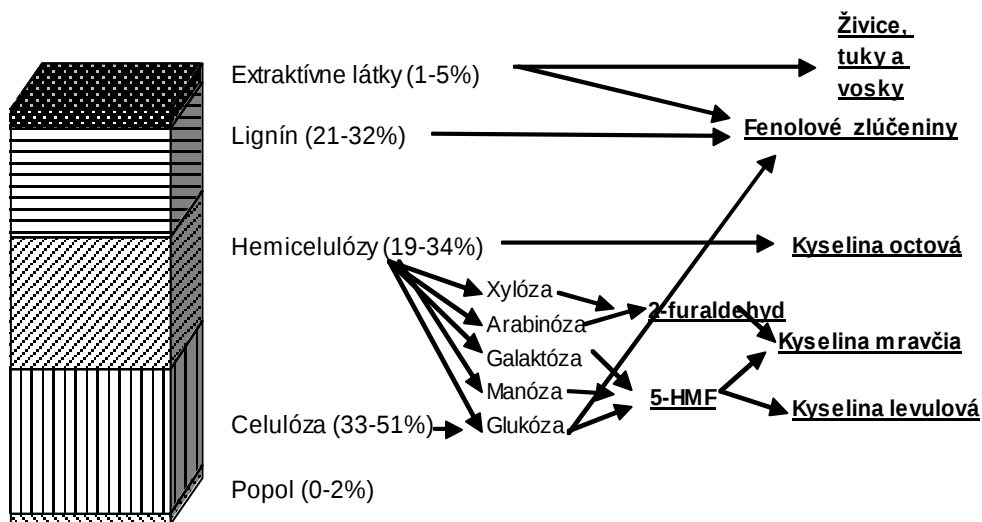
Vzniká labilný komplex – konjugovaná kyselina (2), ktorý sa rozkladá za vzniku karboxóniových iónov (3) a (4). Adíciou vody vzniká pyranózová jednotka aldózy a protón sa regeneruje.



Pri hydrolýze katalyzovanej zriedenými kyselinami sa reakcia začína adíciou protónu

na voľný elektrónový pár glykozidického kyslíka. Ide o relatívne rýchlu, ale rovnovážnu reakciu.

Produkt hydrolýzy - zriedené kyslé hydrolyzáty, obsahujú okrem sacharidov inhibítory fermentácie, ktoré vznikajú degradáciou hemicelulóz a celulózy ako aj z extraktívnych látok uvoľnených z dreva a parciálnou degradáciou lignínu. Tvorbu inhibítorov v procese hydrolýzy zriedenými kyselinami ilustruje *obr. 41*.



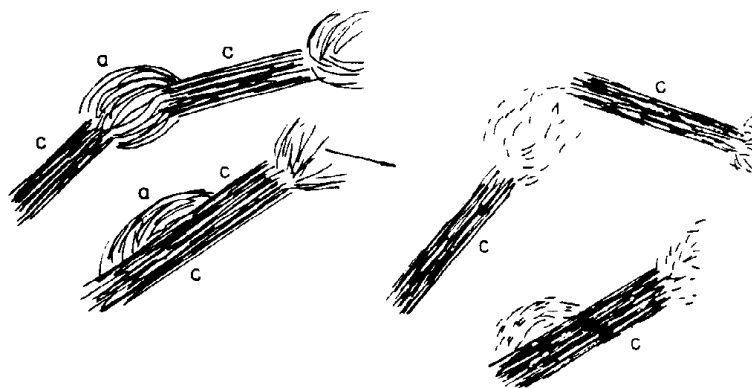
Obr. 41 Tvorba inhibítorov v procese hydrolýzy lignocelulóзовých materiálov zriedenými kyselinami

Kyselina octová vzniká deacetyláciou hemicelulóзовých sacharidov. Za podmienok štiepenia celulózy na glukózu pri vysokej teplote degradáciou uvoľnených sacharidov vznikajú furánové deriváty: 2-furaldehyd z pentózových sacharidov a 5-hydroxymetyl-2-furaldehyd (5-HMF) z hexózových sacharidov. 5-HMF sa ďalej štiepi na ekvimolárne množstvá kyseliny levulovej a mravej. 2-Furaldehyd sa degraduje na kyselinu mravčiu alebo polymerizuje.

V priebehu hydrolýzy v dôsledku rozpúšťania extraktívnych látok ako aj degradácie malého množstva lignínu vznikajú rozličné fenolické zlúčeniny v hydrolyzátoch ihličnatého a listnatého dreva. Ďalšia skupina fenolických zlúčenín môže vznikať z glukózy, fruktózy, xylózy, arabinózy a urónových kyselín ich zahrievaním v kyslom prostredí.

Pôsobením zriedených kyselín sa polysacharidické zložky hydrolyzujú a vznikajú fragmenty s nižším polymerizačným stupňom. Hemicelulózy, ktoré sú v natívnom stave prevažne amorfné, sú prístupnejšie účinku kyselín vo väčšej miere ako vysokomolekulová kryštalická celulóza. V dôsledku toho je možné v praxi uskutočniť parciálnu hydrolýzu hemicelulóзовej zložky dreva. Obzvlášť hemicelulóзовé podiely listnatého dreva, ktoré obsahujú reaktívne pentózové stavebné jednotky, je možné hydrolyzovať na monosacharidy alebo na 2-furaldehyd, pričom 90 % celulóзовej zložky zostáva v pevnom nezmenenom stave.

Za určitých podmienok sa pôsobením 1 % kyseliny (H_2SO_4 a HCl) pri teplote $100\text{ }^{\circ}C$ hydrolyzujú amorfné oblasti celulózy až na monomérnu glukózu, zatiaľ čo kryštalické oblasti zostávajú prakticky nezmenené. Uvedeným spôsobom vzniká tzv. **mikrokryštalická celulóza** s priemerným polymerizačným stupňom 160-180, ktorá zodpovedá prakticky dĺžke kryštalinitov, zistenej röntgenovou analýzou (*obr. 42*).



Obr. 42 Tvorba mikrokryštalickej práškovej celulózy; a – amorfný podiel; c – kryštalický podiel

Hydrolyza celulózy zriedenými kyselinami je heterogénna reakcia. Reakčná konštanta ľahko hydrolyzovateľnej frakcie je 160-2300-násobne vyššia ako v prípade rezistentnej zvyškovej frakcie. Ďalšia dôležitá reakcia v procese kyslej hydrolyzy zriedenými kyselinami je degradácia sacharidov. Pri konverzii polysacharidov na monoméne sacharidy súčasne dochádza k ich degradácii na rozličné zlúčeniny, obzvlášť pri vyššej teplote.

Hydrolyza koncentrovanými kyselinami

Na rozdiel od zriedených kyselín, **koncentrované kyseliny** sú schopné hydrolyzovať aj kryštalickú celulózu. Penetrujú postupne do kryštalických vrstiev celulózy a vytvárajú ľahko hydrolyzovateľné adičné zlúčeniny:

$(C_6H_{10}O_5 \cdot 4 H_2O \cdot H_2SO_4)_n$	v kyseline sírovej
$(C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O \cdot HNO_3)_n$	v kyseline dusičnej
$(C_6H_{10}O_5 \cdot 2 H_2O \cdot H_3PO_4)_n$	v kyseline fosforečnej
$(C_6H_{10}O_5 \cdot 4 H_2O \cdot HCl)_n$	v kyseline chlorovodíkovej

Hydrolyza celulózy je významne ovplyvnená koncentráciou kyseliny. V 80 % kyseline sírovej približne 90 % celulózy sa hydrolyzuje v priebehu 1 h pri 0 °C. Na druhej strane viac ako 90 % celulózy sa získa ako zvyšok po 5 h spracovaní 72 % kyselinou sírovou pri 0,5 °C. Keď sa teplota zvýši na 40 °C, 62 % kyselina sírová má rovnakú účinnosť ako 80 %. Preto kontrola koncentrácie kyseliny v procese hydrolyzy je veľmi dôležitá.

Hydrolyza celulózy koncentrovanými kyselinami môže byť charakterizovaná ako homogénna reakcia, pretože celulóza je úplne napučená v kyselinách.

Aplikácia koncentrovaných kyselín sa významne študovala v období 2. svetovej vojny a našla praktické uplatnenie v USA, Taliansku a Japonsku. Zistilo sa, že nie je výhodné hydrolyzovať drevné polysacharidy priamo na monosacharidy s koncentrovanými kyselinami, pretože v uvedenom procese dochádza súčasne k významnej degradácii sacharidov.

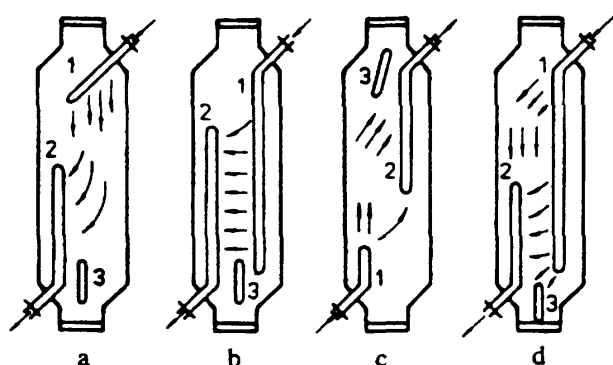
V Japonsku vyvinutý hydrolyzný proces **Hokkaido** pozostáva z troch stupňov:

1. stupeň - hydrolyza hemicelulóz zriedenými kyselinami (185 °C, 2 h) - odstránenie hemicelulóz prevažne vo forme 2-furaldehydu,
2. stupeň - hydrolyza celulózy koncentrovanými kyselinami (80 % H_2SO_4 , 60 °C, 3-5 min),
3. stupeň - hydrolyza dimérnych a oligomérnych sacharidov na glukózu zriedenými kyselinami (4 % HCl, 100 °C, 4 h).

Tento proces sa používal v Asahikawa (Japonsko) od r. 1963 pre hydrolýzu 100 t dreva/deň. Uvedený závod je už ale v súčasnosti uzavretý pre nerentabilnosť a koróziu kovových častí zariadenia.

Jednostupňový postup hydrolýzy biomasy (odpady zo spracovania dreva) s 65-72 % kyselinou sírovou, ktorá sa pridáva k surovine v jemne rozprášenej forme, tzv. **Rižský spôsob**, bol vypracovaný na ICHD v Lotyšsku. Hydrolyzáty po inverzii sa využívali na výrobu kŕmnych bielkovín.

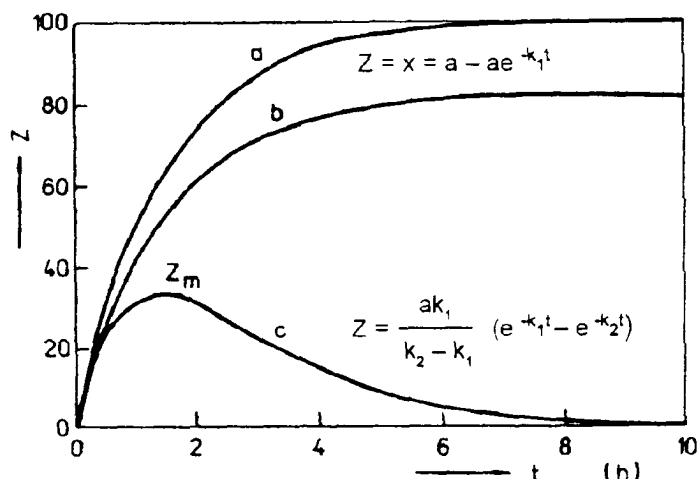
Prínosom k technológii hydrolýzy zriedenými kyselinami bolo vypracovanie **perkolačných procesov** (obr. 43), kde hydrolyzáty je priebežne nahradzovaný čerstvým roztokom kyseliny, čím sa eliminuje degradácia sacharidov. V prípade hydrolýzy s 0,8-1,2 % H_2SO_4 v priebehu 10-14 h sa kyslý roztok nahradil 12-krát. Posledný roztok obsahoval iba 4 % sacharidov. Zlepšením uvedeného postupu hydrolýzy je **Madisonov proces** pri teplote $160^{\circ}C$ za 3-3,5 hod.



Obr. 43 Rôzne spôsoby perkolaácie

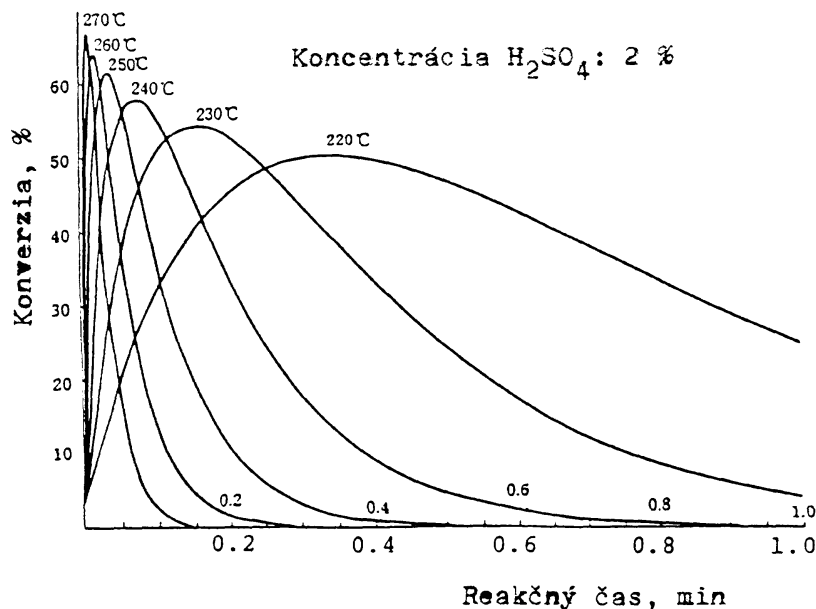
- a) sprchový vertikálny postup;
 - b) horizontálny postup;
 - c) obrátený postup s predĺženými filterami;
 - d) perkolačný a súčasný bočný prívod
- 1 - prívod kyseliny; 2 - dlhé filtre;
3 - krátke filtre

Priebeh jednorázovej, perkolačnej a ideálnej hydrolýzy dreva zriedenou kyselinou je ilustrovaný na obr. 44.



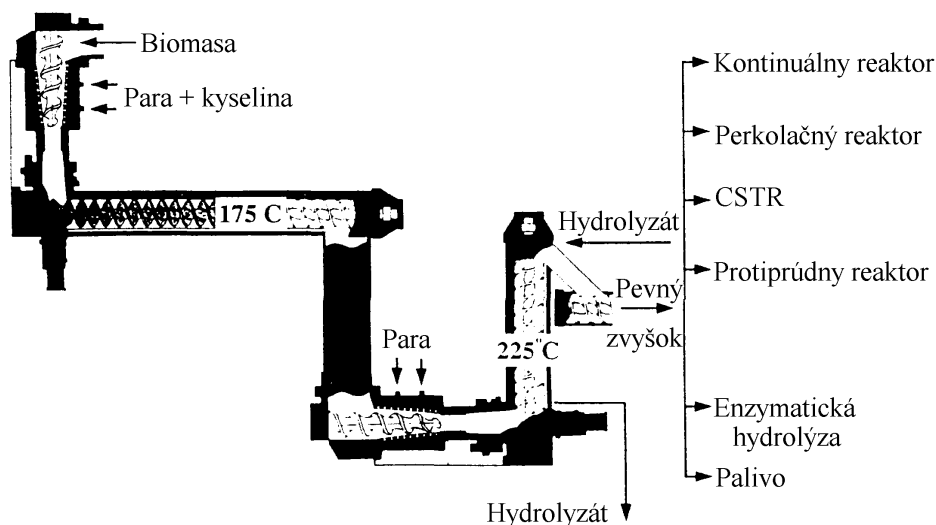
Obr. 44 Priebeh jednorázovej (c), perkolačnej (b) a ideálnej (a) hydrolýzy dreva zriedenou kyselinou

Bolo vypracovaných niekoľko typov kontinuálnych procesov kyslej hydrolýzy, ktoré umožňujú vysoký stupeň konverzie lignocelulóзовých materiálov na monoméne sacharidy v relatívne krátkom reakčnom čase pri vysokých teplotách (obr. 45).



Obr. 45 Závislosť reakčného času a konverzie celulózy na glukózu v kontinuálnom procese kyslej hydrolýzy od reakčného času

Na prípravu akcesibilných lignocelulóзовých materiálov sa používajú rozličné spôsoby predspracovania za účelom dosiahnutia efektívnej hydrolýzy s obmedzením tvorby 2-furaldehydu, ktorý je inhibítorom uvedeného procesu. Bol vypracovaný nový trojstupňový kontinuálny proces spracovania biomasy s použitím zriedenej kyseliny sírovej (NREL - USA), ktorý umožňuje získať xylózu vo vysokom výťažku miesto 2-furaldehydu (obr. 46).



Obr. 46 Schéma 3-stupňovej hydrolýzy biomasy s rozličnými alternatívami v 3. stupni

V 1. stupni pri teplote 175 °C sa hydrolyzuje 70 % hemicelulózy topoľových štiepok, zatiaľ čo hydrolýza celulózy prebieha v nepatrnej miere. V 2. protiprúdnom stupni vo vertikálnom reaktore sa hydrolyzuje nerozpustný podiel z 1. stupňa (zvyšok hemicelulózy a 50-60 % celulózy) roztokom zriedenej kyseliny sírovej pri teplote 225 °C. V 3. stupni sa hydrolyzuje zostávajúcich 40 % celulózy pri teplote 235 °C, 10 min. Celkovo sa v uvedenom procese získa 80 % glukózy. Ďalšou alternatívou 3. stupňa je enzymatická hydrolýza zvyšku celulózy z 2. stupňa, alebo sa 3. stupeň vynechá a celulóza sa použije bez hydrolýzy spolu s lignínom ako palivo pre ohrievanie zásobníkov vody. Sacharidy uvoľnené sacharifikáciou

predhydrolyzovaných drevných štiepok sa môžu fermentovať na etanol s použitím *Zymomonas mobilis* 55 h. Predspracovanie lignocelulózových materiálov so zriedenou kyselinou sírovou umožňuje zvýšiť výťažok sacharidov a znížiť množstvo potrebných enzýmov v dôsledku zvýšenia ich akcesibility alebo parciálnej prípadne kompletnej hydrolýzy celulózovej frakcie.

Významné zlepšenie sacharifikácie lignocelulózových materiálov umožňuje GIT proces (Georgia Institute of Technology), ktorý zahrňuje dva stupne explozívnej defibrácie v procese predspracovania a hlavnom hydrolyzačnom stupni.

V analogickom procese sa používa na extrakciu lignínu z explozívne defibrovaného dreva 75 %-ný etanol. Postup pre sacharifikáciu zberového papiera zahrňuje dezintegráciu suroviny, hydrolýzu 1 %-nou H_2SO_4 a explozívnu defibráciu v reaktore pri teplote 230 °C a čase 11 s. Konverziou papiera sa získala glukóza v 55 %-nom výťažku. Pre kyslú hydrolýzu sa aplikovali aj iné kyseliny: mravčia, fosforečná, trifluoroctová a bezvodá fluorovodíková kyselina, ako katalyzátory sacharifikácie dreva (tab. 18).

Tab. 18 Porovnanie niektorých charakteristík postupov hydrolýzy

Charakteristika	Postup hydrolýzy			
	zriedené kyseliny	koncentrované kyseliny	HF sacharifikácia	enzýmové postupy
Výťažok D-glukózy (%)	50	85 až 90	90-95	-
Spotreba kyseliny	stredná	vysoká	veľmi nízka	-
Reaktivita hydrolyt.lignínu	nízka	nízka - stredná	vysoká	vysoká
Stav technológie	komerčne Lotyšsko	poloprevádzka	laboratórne	poloprevádzka

Najperspektívnejšia a najefektívnejšia je **bezvodá kyselina fluorovodíková**, ale je veľmi korozívna a nebezpečná. Uvedený spôsob hydrolýzy bol študovaný v Kanade (Forintek Corp. Ottawa). Zistilo sa, že drevné hydrolyzáty sa depolymerizujú fluorovodíkovou kyselinou na monoméne fluoridy sacharidov vo vysokom výťažku pri 0-20 °C. Fluoridy sacharidov sa premieňajú na monoméne sacharidy pridaním vody. Depolymerizácia polysacharidov nie je účinná v prípade použitia 80 % alebo nižšej koncentrácie fluorovodíkovej kyseliny.

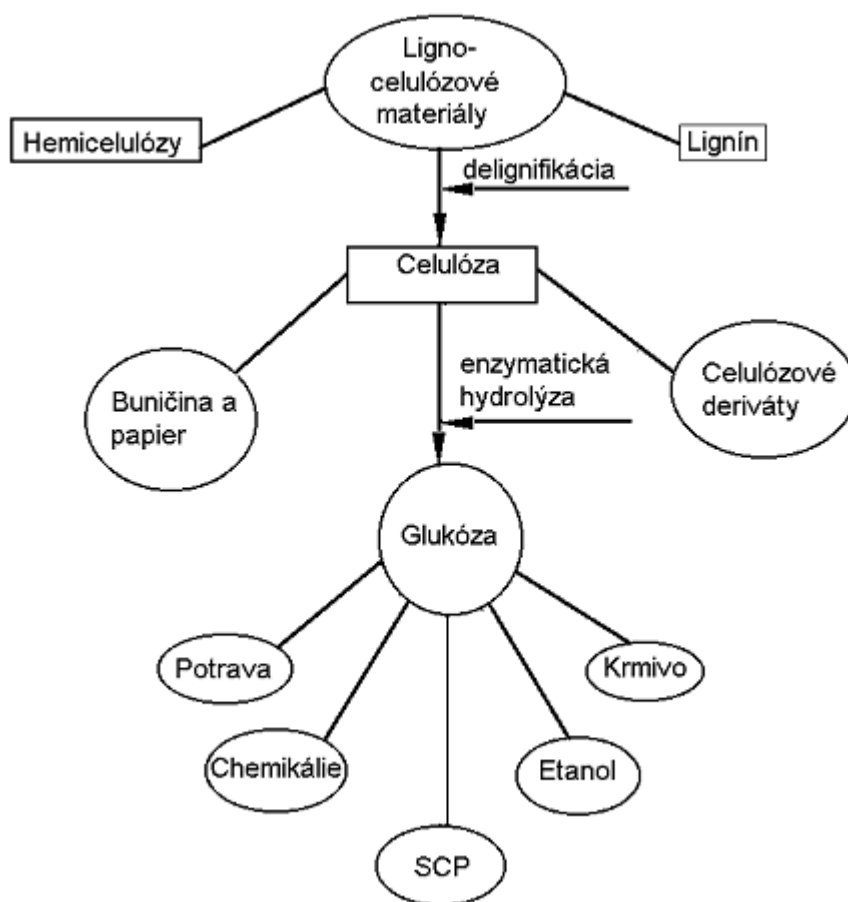
Enzymatická hydrolýza

Enzymatickej hydrolýze lignocelulózových materiálov sa venovala veľká pozornosť za účelom vyriešenia nedostatku potravinových zdrojov vo svete. Biokonverzia celulózy na rozpustné oligosacharidy a glukózu je katalyzovaná skupinou enzýmov, ktoré sa nazývajú **celulázy**. Mikroorganizmy (huby, baktérie a aktinomycéty) produkujú hlavne tri typy celulázových zložiek:

- endo-1,4- β -D-glukanáza
- exo-1,4- β -D-glukanáza
- β -glukozidáza.

Celulázy boli izolované hlavne z húb *Trichoderma viride*, *Trichoderma reesei* a iných. Medzi najvýznamnejšie patria termofilné mikroorganizmy ako *Clostridium thermocellum*, ktoré produkujú termostabilné celulázy v kyslom a alkalickom prostredí pri teplote 90 °C

s minimálnou kontamináciou. Zistenie, že celulóзовé odpady je možné premeniť na glukózu, rozpustné oligosacharidy, alkohol a proteíny a iné priemyselne užitočné chemikálie (obr. 47) umožnilo komerčnú aplikáciu mikrobiálnych celuláz v rozličných oblastiach.



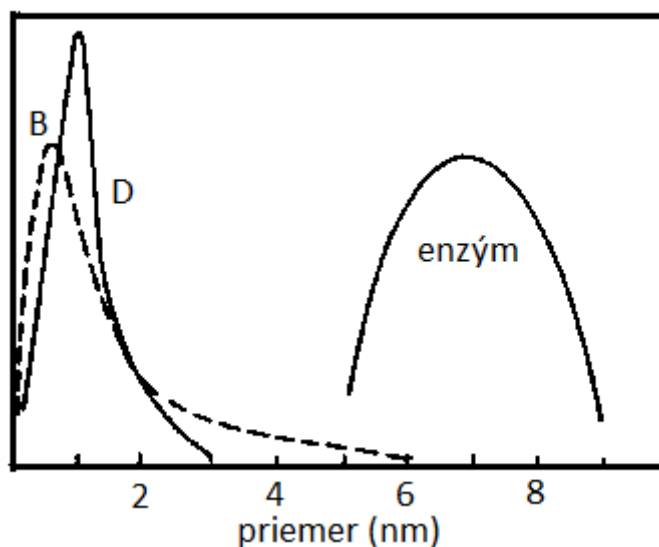
Obr. 47 Produkty enzymatickej konverzie lignocelulóзовých materiálov

Spôsobypredspracovania biomasy

Z reakčno-kinetického hľadiska je enzýmovo katalyzovaná hydrolýza celulóзовých materiálov micelárno-permutoidný proces, pri ktorom je dôležité, aby enzým mohol preniknúť do vnútra celulóзовého materiálu a viazať sa prechodne na glykozidovú väzbu za účelom jej rozrušenia. Lignifikovaná bunková stena nie je dostatočne prístupná pre enzýmy a okrem toho celulóзовá vláknitá štruktúra neumožňuje prienik enzýmov, pretože priestory v kryštalických oblastiach zodpovedajú rádovo rozmerom vodíkových väzieb, ktoré sú približne dvojnásobne menšie ako veľkosť častíc enzýmu (obr. 48). Z uvedených dôvodov je veľký rozdiel v aktivite amylázy a celulázy.

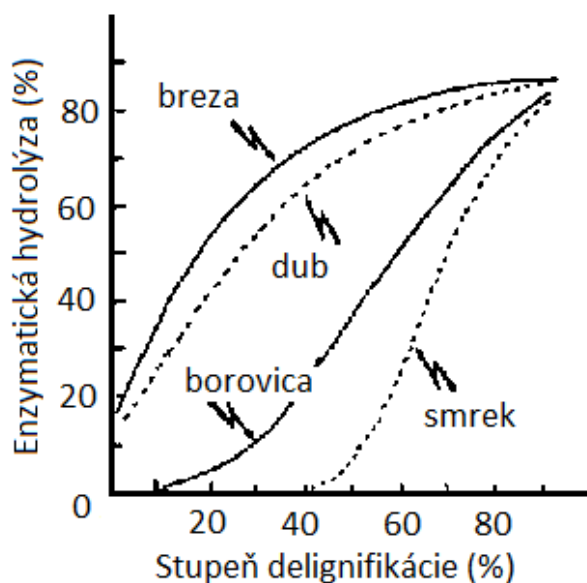
Hlavnou príčinou pre nižšiu aktivitu celulázy pre celulóзовé materiály je nerozpustnosť a kryštalická štruktúra celulózy. Neupravené rastlinné lignocelulóзовé materiály sa hydrolyzujú veľmi pomaly. Efektívnosť hydrolýzy sa znižuje:

- so zvyšujúcim stupňom kryštalinity polysacharidov,
- s narastajúcim obsahom lignínu,
- prítomnosťou inhibítorov (extraktívne fenolické látky, terpény).



Obr. 48 Porovnanie rozmerov pórov v kryštalických oblastiach bavlny (B), drevnej celulózy (D) a rozmerov hydrolytického enzýmu

Lignín sa považuje všeobecne za zložku, ktorá blokuje prístup celuláz k polysacharidom. Predspracovanie chemickou alebo biologickou delignifikáciou značne urýchľuje mikrobiálny rozklad dreva a enzymatickú sacharifikáciu (obr. 49), ktorá je efektívnejšia v prípade listnatého dreva v porovnaní s ihličnatým.



Obr. 49 Závislosť enzymatickej hydrolyzy na stupni delignifikácie dreva

Pre zvýšenie akcesibility celulózy v procese hydrolyzy lignocelulóзовých materiálov sa používajú rozličné metódy: chemická delignifikácia, napučanie v alkáliách alebo kyselinách, mletie, zmrazovanie, gamma žiarenie, vysokoenergetické elektrónové žiarenie, atď., ktorých cieľom je čiastočná delignifikácia lignocelulóзовých materiálov a dekrystalizácia celulózovej zložky (tab. 19).

Tab. 19 Spôsoby predhydrolytickej úpravy lignocelulózových materiálov

Typ úpravy a použité činidlá	Prednosti	Nevýhody
Mletie - kladivkový mlyn - koloidný (molekulový mlyn) - diskový defibrátor (rafinér)	nízke náklady vysoká účinnosť	nízka účinnosť vysoká spotreba energie
Parenie - nízkotepelné - explozívna defibrácia	relatívne nízke náklady účinné	vysoká spotreba energie
Ohrev Zmrazovanie	jednoduché	vedľajšie reakcie
Radiácia - žiarenie - žiarenie urýchlené	prevádzkovo nenáročné	nákladné
Napúčanie - NaOH - NH_3 + amíny	v rôznej miere účinné	neutralizácia vnášanie cudších prvkov
Delignifikácia	účinné	nákladné (tvorba exhalátov)

Na **mechanickú úpravu** sa používajú guľové alebo kladivkové mlyny. Účinnosť mlecích zariadení sa zvyšuje napučaním biomasy v alkalických hydroxidoch a amoniaku alebo pôsobením vodnej pary.

Zmeny v procese parenia závisia od použitej teploty. Pri teplotách nad 110 °C prebieha autohydrolyza katalyzovaná kyselinami uvoľnenými najmä deacetyláciou hemicelulózu (CH_3COOH) a mäknutie strednej lamely, ktoré je spôsobené prechodom lignínovej zložky dreva zo sklovitého do pseudoelastického stavu. Súčasne dochádza k fyzikálno-chemickým zmenám dreva a rozpúšťaniu nízkomolekulových lignínových a sacharidických fragmentov.

Paréním lignocelulózových materiálov (pšeničná slama, bukové piliny) v prítomnosti hydroxidu sodného alebo kyseliny sírovej sa zvýšila účinnosť enzymatickej hydrolýzy. Najvýznamnejší efekt sa dosiahol v prípade predspracovania s prídavkom 1 % NaOH a parením pri tlaku nasýtenej pary 1 MPa s následnou enzymatickou hydrolýzou, v ktorej sa po 12 hodinách časť hydrolyzátu (50 %) nahradila čerstvým enzýmom.

V súvislosti s výskumom zameraným na využitie drevných odpadov ako objemovo-energetického krmiva sa zistilo, že parenie bukových pilín (160 °C, 1 h), ktoré zapríčiňuje štiepenie lignín-sacharidového komplexu, pravdepodobne deštrukciou trojrozmernej sieťovej štruktúry lignínu, je efektívnou metódou na zvýšenie stráviteľnosti drevného materiálu obzvlášť v kombinácii s mletím.

Ekonomická výroba **objemovo-energetického krmiva** na báze lignocelulózového materiálu vyžaduje jeho úpravu takým spôsobom, aby sa maximálne zvýšila enzymatická akcesibilita, minimalizovali sa straty sacharidov a získal sa lignín ako vedľajší produkt vo vysokom výťažku. Pre tento účel sa študovala stráviteľnosť a zmena ultraštruktúry bukových štiepok parených pri 200 °C v prítomnosti alebo bez prítomnosti kyseliny dusičnej alebo hydroxidu sodného, ako aj explozívne defibrovaného osikového dreva (255 °C, 55 s, 15 min).

Zvýšenie teploty parenia na 200 °C a prídavok alkálií alebo kyselín pri enzymatickej hydrolýze významne prispieva k extenzívnemu štiepeniu lignínových β -aryléterických väzieb

ako aj väzieb medzi lignínom a hemicelulózami, v dôsledku čoho sa hemicelulózy rozpúšťajú vo vode a značné množstvo lignínu je rozpustné v organických rozpúšťadlách.

Parenie dreva pri vysokých teplotách ako aj explozívna defibrácia listnatých drevín umožňuje zvýšenie stráviteľnosti (tab. 20). Pozorované zmeny ultraštruktúry pareného dreva korelujú s extrahovateľnosťou lignínovej zložky. Prídavok kyseliny dusičnej v hydrotermickom procese prispieva k degradácii, zatiaľ čo hydroxid sodný zvyšuje stupeň kondenzácie lignínu. Následnou extrakciou vodonerozpustného podielu pareného dreva s organickými rozpúšťadlami je možné odstrániť 50-80 % lignínu. Vypracovaná metóda frakcionácie drevných štiepok predstavuje nový spôsob v komplexnom využití zložiek dreva a prispieva k zvýšeniu jeho akcesibility pre enzymatickú hydrolýzu.

Tab. 20 Charakterizácia pareného bukového a osikového dreva

Vzorka dreva	Stráviteľnosť %	Lignín extrahovaný acetónom		Lignín extrahovaný etanol-NH ₄ OH (1:1)		Celkový extrahovaný lignín %
		%*	M _w	%*	M _w	
Buk parený - NaOH - HNO ₃	49,9	40,0	3 100	12,2	9 400	52,2
	49,4	20,6	2 800	28,1	17 000	48,7
	34,7	32,0	2 440	36,6	5 600	68,6
Explozívne defibrovaná osika	60,9	60,5	3 000	21,1	9 800	81,6

*% lignínu v pôvodnom dreve: buk 22,8 %, osika 21,8 %

Explozívna defibrácia je výhodná pre spracovanie rozličných zdrojov biomasy (štiepok listnatého dreva, poľnohospodárskych steblových zvyškov atď.) s vysokotlakovou parou a následnou rýchlou (explozívnou) dekompresiou. V dôsledku explozívnej defibrácie zložky biomasy sa stávajú čiastočne rozpustné vo vode, alkáliách alebo organických rozpúšťadlách, explozívne defibrované vlákna majú vysokú enzymatickú akcesibilitu a sú rozpustné v nekonvenčných organických rozpúšťadlách. Explozívne defibrovaná vlákna sa môže použiť aj na výrobu baliacich papierov.

Depolymerizované nekryštalické polyméry (hemicelulózy) sa rozpúšťajú vo vode. Nerozpustný podiel biomasy pozostáva z celulózy a lignínu. Explozívne defibrovaná biomasa reprezentujúca približne 100 % východiskovej suroviny sa môže frakcionovať premývaním s vodou a následnou extrakciou nerozpustného podielu s vodným roztokom alkálií sa oddelí rozpustný lignín. Nerozpustný zvyšok obsahuje hlavne celulózu.

Explozívne defibrovaná biomasa je vhodná pre enzymatickú hydrolýzu. Ďalšia možnosť jej využitia na nekonvenčné produkty je založená na extrakcii s kyselinou octovou, ktorá výborne rozpúšťa lignín z vláknitého materiálu premytého vodou. Následné spracovanie nerozpustného produktu s acetanhydridom pri zvýšenej teplote poskytuje acetylované vlákna, ktoré majú vysokú priestorovú a tepelnú stabilitu. Pri aplikácii tejto reakcie na vláknitý podiel, z ktorého sa neodstránil lignín, vznikajú termoplastické zmesné estery celulózy a lignínu.

Mechanizmus enzymatickej hydrolýzy

Izolácia **celulázového** enzýmu, ktorý je schopný depolymerizovať celulózu na glukózu v r. 1961, bola začiatkom enzymatickej sacharifikácie celulóзовých materiálov. Celuláza získaná z *Trichoderma sp.* je zmes exo-celulózy C1, endo-celulózy Cx a β-glukozidázy. V súčasnej dobe je akceptovaný Cx-C1 mechanizmus hydrolýzy celulózy,

podľa ktorého Cx enzýmy (endo-celuláza) atakuje amorfné oblasti celulózy a následne C1 enzým (exo-celuláza) odštiepuje celobiózové jednotky z novovytvorených celulóзовých reťazcov. Celobiózové jednotky sa hydrolyzujú β -glukozidázou na glukózu.

Endo-exo (Cx-C1) mechanizmus postupnej hydrolýzy celulózy systémom celulóзовých enzýmov endo-celuláz, exo-celuláz a β -glukozidáz je nasledovný:

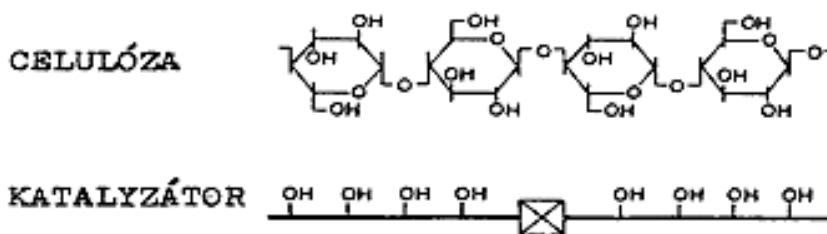
- endo-celulázy (Cx) katalyzujú štiepenie amorfných oblastí celulóзовého substrátu vo vnútri celulóзовého vlákna
- exo-celulázy (C1) štiepia koncové celobiózové jednotky
- celobióza a oligosacharidy sa tvoria opakovanými hydrolytickými reakciami
- hydrolýza celobiózových a oligomérnych jednotiek na glukózu β -glukozidázou

Enzymatická hydrolýza celulózy vyžaduje iba enzýmy hydrolyzujúce 1,4- β -glykozidickú väzbu. Vzhľadom k tomu, že štruktúra xylánových hemicelulóz dreva zahŕňa okrem lineárne 1,4- β -viazaných reťazcov xylózy aj vetvené heterosacharidy, pre **enzymatickú hydrolýzu hemicelulóz** listnatého dreva sú potrebné rozličné typy enzýmov: endo-1,4- β -xylanáza, 1,4- β -xylozidáza, α -glukuronozidáza, α -L-arabinozidáza a acetylesteráza. Hemicelulózy ihličnatého dreva pozostávajúce z galaktoglukomanánov sa hydrolyzujú pôsobením β -manozidáz, β -glukozidáz a α -galaktozidáz.

V posledných rokoch sa veľký záujem sústreďuje na mikrobiálnu a enzymatickú konverziu lignocelulóзовých materiálov na dôležité produkty.

Ekonomická realizovateľnosť enzymatickej sacharifikácie je daná cenou etanolu získaného kyslou hydrolýzou. Nové, priemyselne dostupné enzýmy - celulázy, hemicelulázy, katalázy, lipázy a oxidoreduktázy otvárajú nové možnosti pre aplikáciu v rôznych oblastiach, pričom je dôležitá ich primeraná cena a vysoká aktivita.

Na hydrolýzu celulózy sa aplikovali aj nové biomimetické katalyzátory na báze polyalkoholov, ktoré sú schopné vytvárať vodíkové väzby s hydroxylovými skupinami celulóзовých substrátov (obr. 50).



Obr. 50 Schematický diagram biomimetickej polymérnej živice s SO_3H^+ skupinou, ktorá je katalyzátorom hydrolýzy celulózy

Perspektívna príprava **biomimetických katalyzátorov** podobných polysacharidázam a ligninázam, ktoré sa nedegradujú teplom, vzduchom a oxidačnými produktmi lignínu predstavuje novú ekonomickejšiu alternatívu hydrolýzy biomasy.

Fermentovateľnosť hydrolyzátorov

Biochemické postupy spracovania hydrolyzátorov možno rozdeliť do dvoch skupín:

- **biodegradačné** (výroba etanolu, acetónu, butanolu, butylénglykolu, kyseliny octovej, kyseliny mliečnej a ďalších kyselín, metánová digestcia),

- **biosyntetické** (výroba mikrobiálnych bielkovín, antibiotík, individuálnych aminokyselín, vitamínov a iných látok).

Pri **biodegradačných postupoch** sa využívajú reakcie enzýmov mikroorganizmov (kvasiniek, baktérií, plesní) tak, aby sa sacharidy (a iné disimilovateľné látky) zmenili na vhodné produkty. Výťažok fermentácie pri použití hydrolyzáta určitého zloženia závisí od:

- použitých mikroorganizmov (kvasiniek, baktérií, plesní),
- podmienok kultivácie (koncentrácia O₂, teplota).

Z tab. 21 je zrejmé, že pre jednotlivé biochemické technológie sa používajú rôzne mikroorganizmy, kvasinky, plesne alebo baktérie. Fermentácia prebieha v prísne anaeróbných podmienkach, bez prítomnosti kyslíka (etanolové kvasenie), alebo sa substrát intenzívnejšie prevzdušňuje - aeróbná fermentácia.

Tab. 21 Prehľad podmienok niektorých biochemických technológií

PRODUKT KULTIVÁCIE	MIKROORGANIZMUS	PODMIENKY
etanol	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> - anaeróbne	30 až 40°C
acetón-butanol	<i>Clostridium acetobutylicum</i>	
glycerol	<i>Candida utilis</i>	SO ₃ ²⁻
2,3-butyldenglykol	<i>Aerobacter aerogenes</i>	aeróbne
kyselina mliečna	<i>Lactobacillus delbruecki</i>	46 až 50°C
kyselina citrónová	<i>Aspergillus niger</i>	35 až 40°C
metán (bioplyn)	Termofilné baktérie anaeróbne	40 až 60°C

Veľký vplyv na rýchlosť a ekonomické zhodnotenie procesu má použitá teplota. Niektoré mikroorganizmy vyžadujú mezofilné podmienky (40 až 50 °C) alebo až termofilné podmienky (45 až 60 °C). Kultivačné médium, okrem zdrojov uhlíka (najčastejšie sacharidy), vyžaduje zdroj dusíka, fosforu a draslíka. Obsah ďalších prvkov Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Co, ktoré sa pridávajú vo forme rôznych zlúčenín, sa zabezpečuje často v stopových množstvách.

Biologické a chemické metódy pre zníženie toxicity hydrolyzáto

Fermentácia hydrolyzáto sa charakterizuje nasledovnými parametrami:

- výťažok etanolu (množstvo získaného etanolu/množstvo fermentovateľných sacharidov v hydrolyzáte)
- produktivita etanolu
- výťažok biomasy
- celkový výťažok etanolu (množstvo etanolu získaného zo 100 g suchého dreva).

Za účelom vysokej konverzie na etanol je potrebné parciálne odstránenie toxických látok.

Pre zníženie tvorby inhibítorov existujú rozličné stratégie:

- optimalizácia podmienok hydrolýzy
- detoxikácia hydrolyzáto pred fermentáciou
- genetická modifikácia mikroorganizmu pre zvýšenie rezistencie voči inhibítorm
- použitie špeciálnych kmeňov pre adaptáciu mikroorganizmu na hydrolyzáty s inhibítormi.

Inhibítory mikrobiálnej fermentácie lignocelulóзовých hydrolyzáto je možné rozdeliť do troch skupín:

1. nízkomolekulové alifatické kyseliny (kyselina octová, mravčia a levulová)
2. furánové deriváty (2-furaldehyd a 5-hydroxymetyl-2-furaldehyd)
3. fenolické zlúčeniny (aromatické monoméry, diméry a polyméry s rozličnými substituentmi).

Je všeobecne známe, že nízkomolekulové fenolické látky inhibujú rast *S. cerevisiae* a iných kvasiniek. Kyslé fenolické zlúčeniny môžu negatívne ovplyvniť elektrochemický gradient transportu protónov späť cez membrány. Okrem toho metabolizmus fenolických zlúčenín v eukaryotických bunkách môže regenerovať reaktívne kyslíkové zlúčeniny ako napr. superoxidový anión a peroxid vodíka, ktoré majú mutagénny efekt.

Fenolické zlúčeniny prispievajú k inhibícii, pretože ich selektívne odstránenie, pri ktorom zostáva koncentrácia furánov a nízkomolekulových alifatických kyselín nezmenená, výrazne zvyšuje fermentovateľnosť. Zistilo sa, že fenolické zlúčeniny prejavujú inhibičný účinok v procese fermentácie v zriedených hydrolyzátoch smreka, zatiaľ čo furánové deriváty a alifatické kyseliny ovplyvňujú konverziu na etanol v menšej miere.

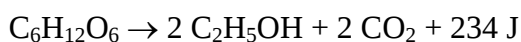
Veľmi známa metóda pre zvýšenie fermentovateľnosti hydrolyzátovej je ich detoxikácia alkalickým spracovaním, t.j. zvýšením pH na 5-10 s NaOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ alebo NH₄OH. Zistilo sa, že sulfitové spracovanie alebo použitie vymieňačov iónov sú veľmi efektívne metódy pre zvýšenie produkcie etanolu. V prípade spracovania hydrolyzátovej smrekového dreva s vymieňačom aniónov sa dosiahne lepšia fermentovateľnosť ako spracovaním s vymieňačom kationov.

Biotechnologické metódy zahŕňujú použitie huby *Trichoderma reesei* alebo enzýmov peroxidázy a lakázy izolovaných z huby *Trametes versicolor*. Enzymatická detoxikácia s lakázou efektívne zvyšuje fermentovateľnosť hydrolyzátovej z vŕby v dôsledku 98 %-ného zníženia obsahu fenolických látok v hydrolyzáte. V prípade smrekového dreva sa dosiahlo 93 %-né zníženie koncentrácie fenolických látok. Získané výsledky ukázali, že fenolické látky prispievajú významne k inhibícii konverzie sacharidov na etanol. Ich selektívne odstránenie, pri ktorom sa koncentrácia furánov a nízkomolekulových alifatických kyselín nemení, umožňuje efektívnejšiu fermentovateľnosť.

Uvedené detoxikačné postupy významne zlepšujú fermentáciu hydrolyzátovej získaných pôsobením zriedenej kyseliny sírovej na ihličnaté a listnaté drevo, ako aj hydrolyzátovej získaných impregnáciou dreva s SO₂ alebo spracovaním mikroorganizmami. Súčasne zvyšujú cenu získaného etanolu.

Výroba etanolu

Pre fermentáciu hydrolyzátovej sa používajú kvasinky *Saccharomyces cerevisiae* (pekárske droždie), ktoré sú atraktívne pre priemyselné využitie a produkujú etanol relatívne veľkou rýchlosťou podľa rovnice:



V skutočnosti je táto reakcia veľmi zložitá a prebieha cez rad fosforových medziproduktov, pričom dôležitú úlohu má adenosíntrifosfát (ATP). Ako vedľajšie produkty vznikajú vyššie alkoholy a glycerol. Monosacharidy sa esterifikujú kyselinou fosforečnou (v polohe C₁ a C₆) a následne sa hexózy štiepia na trojuhlíkové štepy, z ktorých sa prechodne vytvorí kyselina pyrohroznová.



Kyselina pyrohroznová sa dekarboxyluje a vzniknutý acetaldehyd sa redukuje na etanol, ako konečný (stabilný) produkt biochemických reakcií.



Samotný proces skvasovania prebieha v troch stupňoch. Prvá fáza je **aktivácia** kvasiniek (skvasovanie prakticky nie je pozorovateľné), druhá fáza je intenzívne **skvasovanie**

sacharidov, pričom sa vytvorí cca 80 až 85 % etanolu z jeho celkove vzniknutého množstva, tretia fáza je **dokvasovanie** ťažkoskvasiteľnej galaktózy, hromadenie produktov skvasovania (rýchlosť skvasovania sa spomaľuje) a kvasinky sedimentujú. Pri periodickom skvasovaní všetky tri fázy prebiehajú v jednom fermentore a celkový čas skvasovania je 3 až 4 dni. V súčasnej dobe prevláda kontinuálny postup skvasovania s recirkuláciou odseparovaných kvasníc. Zápara, ktorá vzniká skvasením hexóz z hydrolyznej sladinky, obsahuje asi 1 % etanolu, ktorý sa koncentruje destiláciou a čistí sa od vedľajších produktov (aldehydov, metanolu a pribudlín) rektifikáciou až na 96 % rafinátu.

Ako vedľajší produkt liehového kvasenia možno získať oxid uhličitý, ktorý po očistení od prímiesí liehu, esterov, aldehydov a pod. je veľmi čistý a kompresiou a chladením sa môže skvapalniť. Tlak pre skvapalnenie pri teplote 20 °C je 5,6 MPa. Čiastočným odparením kvapalného CO₂ za súčasného znižovania tlaku o 0,1 MPa a teploty až do -78,9 °C vzniká tuhý CO₂, zlisovaním ktorého sa vyrába tzv. **suchý ľad**; používa sa pre chladenie na nízke teploty až -78,9 °C. Odpad destilačnej kolóny, tzv. **výpalky**, obsahujú neskvasiteľné pentózy, ktoré možno spracovať na **krmne bielkoviny** (kvasnice) spôsobom ďalej uvedeným.

Principiálne možno spracovaním hydrolyzátu podľa uvedeného smeru získať z tony ihličnatého a.s. dreva produkty v týchto množstvách:

- etanol, 96%	180 l,
- kvapalný CO ₂	70 kg,
- suchý ľad (tuhý CO ₂)	50 kg,
- suché kvasnice	40 kg,
- pribudlina, metanol, terpentín, 2-furaldehyd	menšie množstvo,
- technický lignín	320 kg,
- sadra (získaná pálením zo sadrového kalu)	220 kg.

Kvasinky *Saccharomyces cerevisiae* majú vysokú toleranciu voči etanolu ako aj inhibítorom v hydrolyzátoch. Nevýhodou uvedeného kvasinkovitého kmeňa je, že nie je schopný fermentovať pentózy.

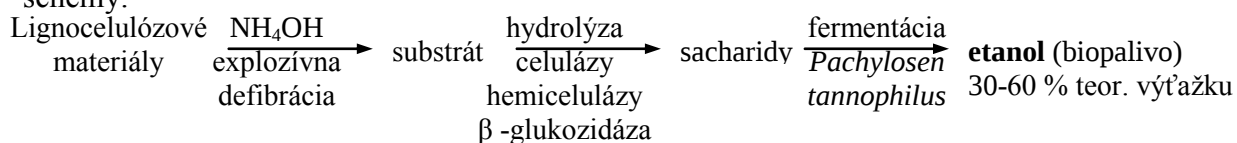
Kompletnú hydrolyzu je možné dosiahnuť extrakciou glukózy s organickými rozpúšťadlami (benzaldehyd alebo butyraldehyd v zmesi s vodou 1:1), čím sa posúva rovnováha smerom k produkcii glukózy. Ďalší spôsob je imobilizácia posledného enzýmu β-glukozidázy, čo umožňuje dosiahnuť 100 % výťažok.

Je známe, že klasické mikroorganizmy (kvasinky) fermentujú hexózy (C₆) ako napr. glukózu, ale nie pentózy (C₅) ako napr. xylózu. Obidva uvedené typy sú prítomné v hemicelulózach mnohých rastlín, obzvlášť listnatých drevín a jednoročných rastlín. Súčasná fermentácia pentózových a hexózových sacharidov môže zvýšiť potenciál pre kompletnú biokonverziu polysacharidov z lignocelulózových materiálov. Zistilo sa, že niektoré termofilné mikroorganizmy (*Candida quilliermondii*, *Candida parapsilosis*) fermentujú všetky sacharidy rýchlosťou 1,1g etanolu/g buniek za hodinu. Dva mikroorganizmy sa používajú v imobilizovanej forme v špeciálnom reaktore, aby sa zabránilo inhibícií fermentácie xylózy glukózou. Fermentáciou hemicelulózového hydrolyzáta z listnatého dreva *C. quilliermondii* sa získa z xylózy xylitol (25 g.l⁻¹) a etanol (13,5 g.l⁻¹).

Xylitol sa používa ako sladidlo pre diabetikov a ako aditívum v potravinárskom a tabakovom priemysle. Je vhodný na prípravu tenzidov a farmaceutických prípravkov. Vo Fínsku sa **vyrába D-xylitol biochemickým spôsobom** z upravených predhydrolyzátoz listnatého dreva.

Pre výrobu etanolu z krmovín (tráva, lucerka) a poľnohospodárskych zvyškov (kukuricné stebľa, jačmenná slama) bol vypracovaný proces, ktorý zahŕňa predspracovanie biomasy s hydroxidom amónnym a explozívnu defibráciu (AFEX), hydrolyzu substrátu

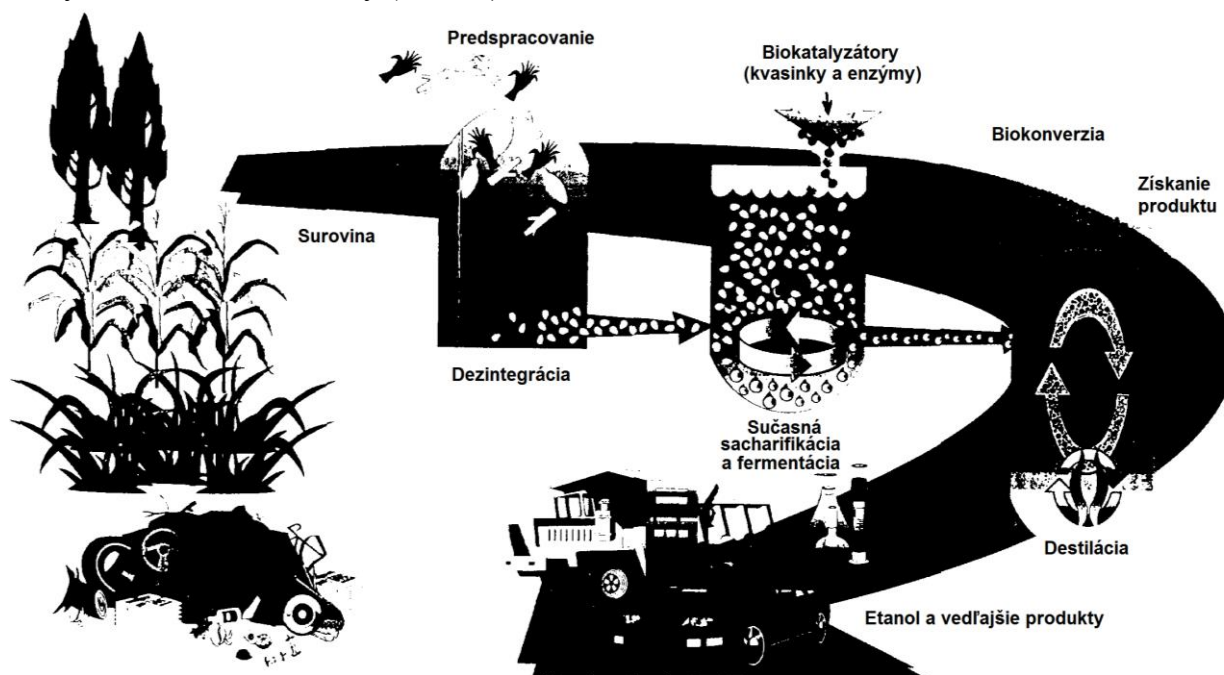
so zmesou celuláz a hemiceluláz ako aj následnú fermentáciu s *Pachyloson tannophilus* podľa schémy:



Ďalšie možnosti transformácie biomasy na etanol sú založené na aplikácii molekulárnej biológie. Z literatúry je známe, že prenosom génov je možné transformovať baktérie ako napr. *Escherichia coli* na organizmy, ktoré majú schopnosť produkovať etanol z glukózy. Gény hydrolytických enzýmov môžu byť transformované podobným spôsobom.

V procese využitia dreva, slamy, odpadového papiera a iných lignocelulózových materiálov ako substrátu pre fermentáciu je možné hydrolýzu a fermentáciu kombinovať do jedného stupňa. Uvedený postup umožňuje súčasnú hydrolýzu polysacharidov zmesou enzýmov na sacharidy a ich fermentáciu kvasinkami na etanol. Tento proces simultánnej hydrolýzy a fermentácie môže byť urýchlený kontinuálnou extrakciou etanolu.

Na obrázku je znázornený biotechnologický proces vypracovaný v USA (NREL) na výrobu etanolu z biomasy (obr. 51).



Obr. 51 Výroba etanolu z biomasy

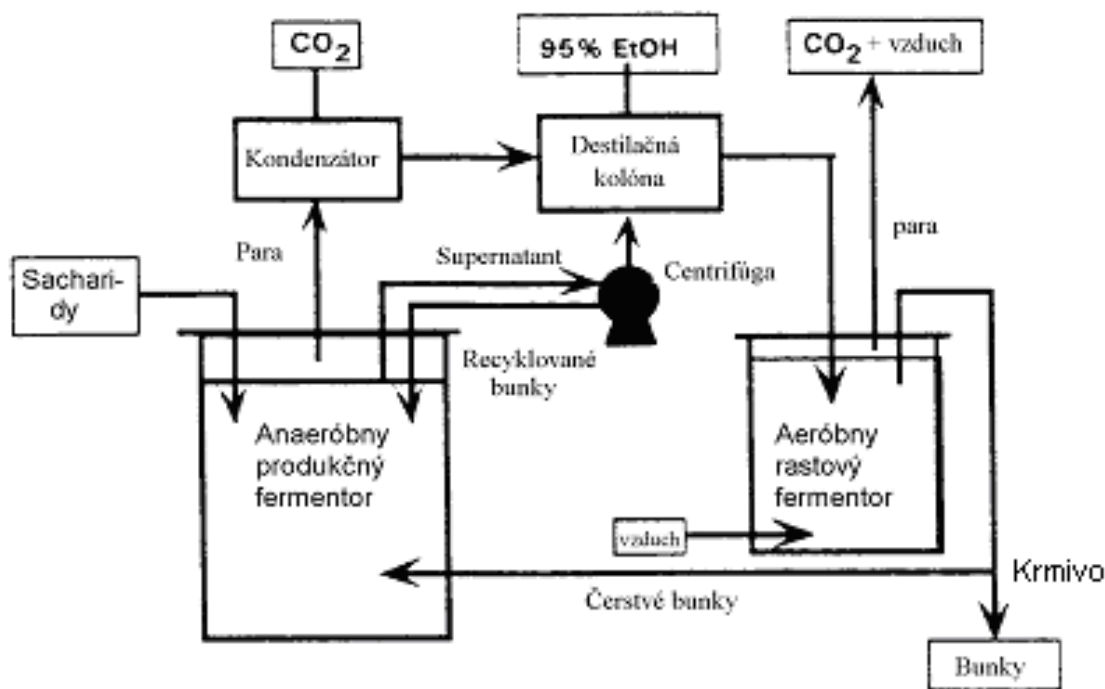
Výt'azok etanolu je v uvedenom procese značne vysoký. Z 1 kg biologického odpadu sa vyrobí až 400 g etanolu. Cena etanolu z biomasy je blízka trhovej cene benzínu.

Etanol sa používa hlavne ako motorové palivo. Najrozsiahlejší program výroby kvasného etanolu predstavuje brazílsky plán **Pro-alcohol**, jeho náklady dosiahli hodnotu 1,7 mld USD. Napr. v Brazílii využívajú etanol všetky osobné automobily a viac ako polovica nákladných vozidiel. Okrem zníženia závislosti na dovoze ropy má využitie etanolu ako motorového paliva význam v tom, že jeho spaľovaním sa prakticky neznečisťuje ovzdušie. Súčasne sa používa ako prídavok do benzínu v množstve 10-20 %, čím sa zlepšuje jeho oktanové číslo.

Hydrolýza a fermentácia biomasy na etanol s použitím zmesí enzýmov a mikroorganizmov alebo rozličných mikroorganizmov je veľmi perspektívna, pretože

umožňuje súčasnú transformáciu pentózových a hexózových sacharidov na etanol. Termofilné organizmy majú vysoký potenciál obzvlášť pre rýchlu a kompletnú hydrolyzu.

Nový fermentačný proces vypracovaný v Anglicku (obr. 52) zahrňuje použitie **mutantu termofilnej baktérie *Bacillus***, ktorý produkuje etanol veľmi rýchlo pri 70 °C zo zmesi rozličných sacharidov hemicelulóзовých odpadov. Za miernych podmienok vo vákuu sa etanol odstraňuje odparovaním za účelom koncentrácie sacharidov. Predbežné analýzy ukázali, že výroba je o 30-70 % lacnejšia ako súčasné ceny fermentačného a syntetického etanolu. Výhodné riešenie je spojiť produkciu etanolu s výrobou buničiny zo slamy ALCELL procesom, ktorý používa zmes etanol-voda ako delignifikačné činidlo.



Obr. 52 Výroba etanolu AGROL procesom

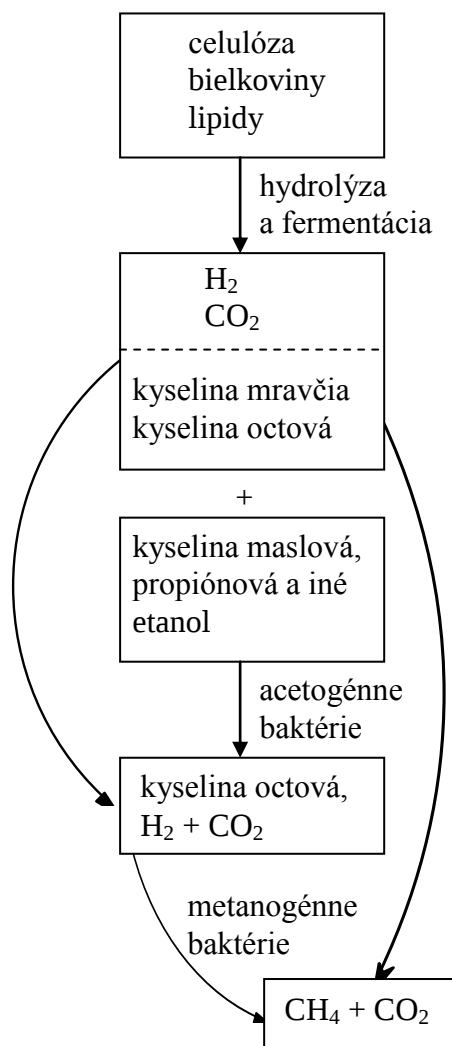
Výroba bioplynu

Bioplyn sa získava ako produkt fermentácie biomasy, ktorú predstavuje poľnohospodársky alebo iný organický odpad a rastliny priamo pestované pre tento účel. Rozklad organických látok prebieha anaeróbnym spôsobom pomocou termofilných baktérií (zmes *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanococcus voltae*, *Methanosarcina bakteri*, *Methanospirillum fungateni*; do úvahy prichádzajú *Ruminantium*, ktoré sa nachádzajú aj v predžalúdku prežúvavcov). Proces sa začína hydrolyzou polysacharidov účinkom celulózy, ktoré termofilné baktérie vlastnia. Následne dochádza k produkcii organických kyselín (kyseliny octovej, propiónovej a mravčej) a vodíka acetogénnymi baktériami. Od priebehu tohto stupňa závisí výhrevnosť bioplynu (obsah H₂). Pri vlastnej metánovej fermentácii sa metán (i niektoré uhl'ovodíky) tvorí z organických kyselín a vodíka.

Anaeróbny rozklad surovín je dvojfázový:

- **acidogénna fáza** - produkcia nižších mastných kyselín,
- **metanogénna fáza** - tvorba metánu z organických kyselín, z CO₂ a H₂.

Schéma výroby bioplynu je ilustrovaná na obr. 53.

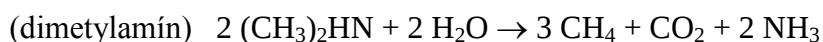
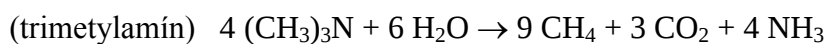
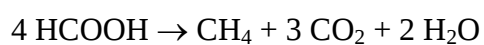
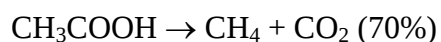
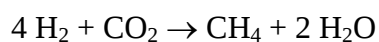


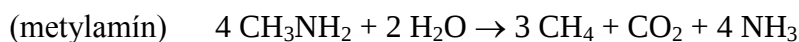
Obr. 53 Schéma anaeróbneho odbúrania biomasy procesom metanogenézy

Podstatou výrobného zariadenia sú jednotky:

- na úpravu a uskladnenie suroviny; úprava sa robí zriedenými kyselinami, parením s SO_2 a alkáliami, autohydrolýzou pri teplote 175 až 225 °C;
- anaeróbny fermentor s tepelnou izoláciou a miešaním;
- plynojem (zariadenie na čistenie, kompresiu a uskladnenie plynu);
- kontrolné a regulačné zariadenie.

Pri tvorbe metánu môžeme zaznamenať nasledovné reakcie:





Úspech fermentácie závisí od mnohých faktorov, ako je napr. množstvo a typ organických látok, pomer C/N, pH, teplota a iné. Optimálna teplota na dosiahnutie najvyššej rastovej rýchlosti metánových baktérií je relatívne vysoká 60 °C.

Bioplyn, ktorý obsahuje 50-70 % metánu, 30-50 % oxidu uhličitého, 1-3 % vodíka a 0,5-1 % kyslíka je dôležitým nízkokapacitným zdrojom energie. Teplotvorná schopnosť bioplynu je 21-23 MJ.m⁻³, čo zodpovedá približne množstvu tepla získaného spálením 0,7 l benzínu a 0,8 kg uhlia. Môže sa priamo spaľovať ako náhrada zemného plynu, propán-butánu, svietiplynu pre vyhrievanie, ohrev technologickej a úžitkovej vody, sušenie produktov a v klimatizačných zariadeniach. Ďalšie využitie bioplynu je v domácnostiach, závodných kuchyniach, v poľnohospodárskej výrobe a v podmienkach rastlinnej a živočíšnej výroby a na výrobu elektrickej energie v spaľovacích motoroch spojených s generátorom elektrického prúdu.

Tuhý zvyšok po anaeróbnom rozklade má veľmi dobré vlastnosti ako organické hnojivo. Jeho použitím na kultiváciu poľnohospodárskej výroby sa zlepšuje ekonomika celého procesu a riešia sa ekologické problémy. Ďalej sa zistilo, že má vysoký obsah vitamínu B₁₂. Vyššia teplota bezpečne inaktivuje vegetatívne bunky a vajíčka parazitov a táto skutočnosť je veľmi významná pre krmovinové využitie zvyšku. Vodný podiel po anaeróbnej fermentácii obsahuje pomerne veľa amoniaku a organických látok, najmä nižších mastných kyselín, preto je vhodný na kultiváciu kvasinkovitých mikroorganizmov.

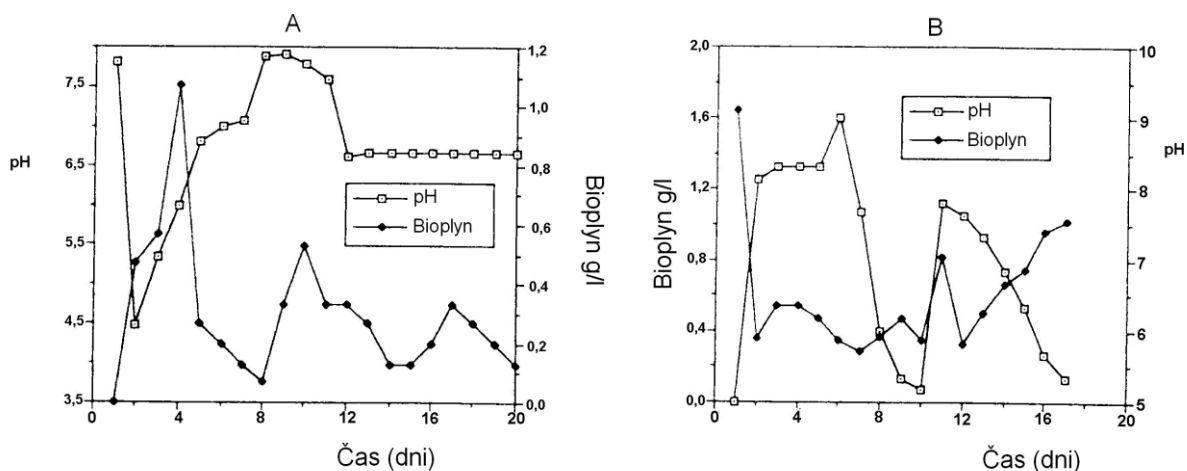
Uvedené skutočnosti zvyrazňujú ekonomický význam metánovej fermentácie pre využitie v energetickej a ďalších oblastiach. Takýmto spôsobom sa môžu spracovať najrozmanitejšie druhotné zdroje biomasy, napr. odpady z lesnej ťažby, znečistené piliny, brúsny prach, poľnohospodárske odpady (v rôznom stupni rozkladu), zvyšky etanolovej fermentácie a z výroby kŕmnych bielkovín, exkrementy a iné. Vzhľadom na malú koncentráciu spomínaných zdrojov surovín sa budujú prevažne malokapacitné výrobné jednotky (30 m³ bioplynu za deň).

Slovenská republika má značný potenciál v oblasti využitia technológií na báze bioplynu. Hlavnou surovinou v poľnohospodárskom sektore pre výrobu bioplynu sú exkrementy s produkciou 10 mil. t/rok. Napr. z exkrementov dojníc s hmotnosťou 550 kg sa získa bioplyn v množstve 1,7 m³/deň. Okrem toho je možné získať skládkový bioplyn z komunálneho odpadu (1,6 mil. t/rok), kalový bioplyn z čistiarní odpadových vôd a drevný bioplyn z odpadového dreva (0,5 mil. t/rok). V SRN produkuje 300 závodov bioplyn z exkrementov dobytka, ktorý zabezpečuje na farmách 50 % tepelnej a 35 % elektrickej energie. Predpokladá sa vybudovanie ďalších 4000 podobných závodov.

Konverzia metánu na elektrickú energiu predstavuje najpraktickejší spôsob využitia bioplynu. Metán je 20-násobne účinnejší skleníkový plyn ako CO₂, preto zníženie biologických metánových emisií predstavuje jeden z najdostupnejších spôsobov pre redukcii emisií skleníkových plynov.

V afrických krajinách (Nigéria, Senegal, a iné) sa na výrobu bioplynu používa aj biomasa z listov kaučukovníkovej rastliny *Calotropis procera*.

Produkcia bioplynu za mezofilných podmienok (37 °C) a termofilných podmienok (48 °C) v závislosti na čase fermentácie (obr. 54) ukazuje dve maximá, ktoré odpovedajú fermentácii a hydrolýze substrátu. Najvyššie množstvo prchavých mastných kyselín sa získalo za termofilných podmienok. Získaný bioplyn obsahujúci 65 % metánu poukazuje na perspektívnu možnosť zníženia spotreby dreva v afrických krajinách.



Obr. 54 Produkcia bioplynu v mezofilných (A) a termofilných (B) podmienkach fermentácie biomasy z *Calotropis procera*.

Biosyntetické postupy spracovania hydrolyzátov – výroba mikrobiálnych bielkovín

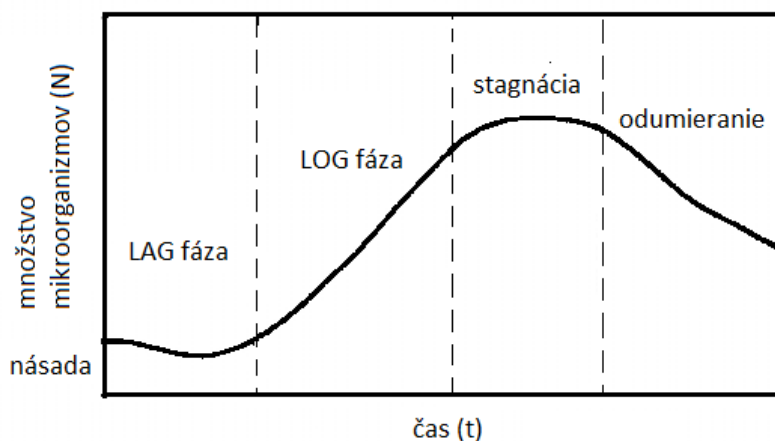
Biosyntetické postupy sa používajú hlavne na výrobu mikrobiálnych bielkovín a na izoláciu čistých proteínov, aminokyselín, vitamínov, antibiotík, enzýmov a iných látok. V tomto prípade je veľmi dôležité samotné rozmnožovanie, rast mikroorganizmov. Syntetizovaný produkt sa hromadí ako výsledok metabolizmu vo vnútri buniek, alebo sa dosiahne jeho vylučovanie do substrátu. Tieto postupy sa tiež nazývajú **vegetačné kvasenie**. Najviac sa používajú postupy biosyntézy, pri ktorých je hlavným produktom biomasa mikroorganizmov (SCP), používaná predovšetkým v oblasti výživy.

Za zvlášť dôležitú sa považuje mikrobiálna výroba **aminokyselín**. Tieto látky predstavujú základnú stavebnú zložku bielkovín a preto sú nevyhnutnou súčasťou všetkých živých organizmov. Mikrobiálna výroba aminokyselín je v mnohých prípadoch výhodnejšia ako klasická hydrolyza bielkovín alebo chemická syntéza. Tento spôsob výroby vyžaduje veľmi starostlivý výber produkčného mikroorganizmu a presné riadenie procesu fermentácie. Väčšinu týchto látok je možné vyrobiť priamo fermentáciou uhlíkatých substrátov. Medzi najväčších svetových výrobcov aminokyselín patria japonské firmy Ajinomoto Co. a Kyowa Kogyo Co. Firma Ajinomoto USA Inc. je najväčším svetovým producentom čistých aminokyselín aj pre farmaceutické účely. Medzi najvýznamnejšie aminokyseliny vyrábané biotechnologickými postupmi patrí kyselina glutamová, lyzín, kyselina asparagová, tryptofán a fenylalanín. Ako príklad ketogénnej fermentácie s praktickým významom možno uviesť výrobu sorbózy. Mikrobiálnou oxidáciou D-sorbitu baktériami rodu *Acetobacter* vzniká L-sorbóza – surovina pre výrobu kyseliny L-askorbovej (vitamínu C).

Hlavnou surovinou na výrobu bielkovín sú **hydrolyzáty dreva**. Menší objem tvoria **n-alkány a sulfitové výluhy**. V poslednej dobe sa začínajú bielkovinami obohacovať aj tuhé celulózoové odpady. Kvasinky *Candida utilis* sú najpoužívanejšie mikroorganizmy na výrobu kŕmnych bielkovín. Dosahujú pozoruhodné rastové rýchlosti na monosacharidoch (hexózach i pentózach) a sú schopné utilizovať mnohé ďalšie zložky hydrolyzátov, resp. výluhov (napr. kyselinu octovú). *Candida utilis* sa v prevádzkových podmienkach nahrádza odolnejšími druhmi, najčastejšie *Candida tropicalis*. Vo Fínsku sa súčasne používajú myceliálne huby *Paecilomyces varioti*, ktoré je možné na rozdiel od *Candida utilis* separovať filtráciou. Nevýhodou je, že *Paecilomyces* sú podstatne menej odolné proti infekcii. Vyžadujú prísne septicky uzavretý fermentor, čím sa zvyšujú náklady na výrobné zariadenie, ako aj na prevádzku. Na výrobu kŕmnych bielkovín zo sulfitových výpalkov, sú vhodné kvasinky

Cryptococcus difluens. Veľkou výhodou získavania kvasinkových bielkovín sú vysoké rastové rýchlosti týchto mikroorganizmov. Generačná doba, resp. čas zdvojnásobenia biomasy môže byť pri kvasinkách 20 až 120 minút, zatiaľ čo u hydiny sa hmotnosť biomasy zdvojnásobí v priebehu niekoľkých týždňov a pri chove dobytka až za niekoľko mesiacov.

Hlavnou súčasťou výrobného zariadenia je **kultivátor** (fermentor), ktorý môže byť diskontinuálny alebo kontinuálny. Výhoda prietokových, kontinuálnych kultivátorov spočíva v tom, že po určitom čase sa dosahujú podmienky blízke optimálnym pre rast mikroorganizmov a neopakuje sa počiatočná fáza (lag fáza), počas ktorej sa mikroorganizmy adaptujú pre podmienky reaktora (obr. 55).



Obr. 55 Priebeh rastu mikroorganizmov v procese jednorazovej kultivácie

Pri použití kontinuálnych prietokových kultivátorov sa pracuje s adaptovanými mikroorganizmami, zabezpečuje sa prívod živín a kyslíka a odoberajú sa mikroorganizmy, ktorých rastová rýchlosť stagnuje. Pre rýchlosť rastu mikroorganizmov v prietokovom reaktore vyhovuje rovnica (exponenciálneho rastu) $dN/dt = \omega \cdot e^{-kt}$, to znamená, že sa pracuje v podmienkach blízky k optimálnym pre logaritmickú fázu rastu. Skrátenie počiatočnej fázy a zvýšenie rastovej rýchlosti sa dosahuje vhodnou úpravou hydrolyzátov a výluhov, najmä odstránením inhibítorov rastu. Veľkou výhodou získavania mikrobiálnych bielkovín sú vysoké rastové rýchlosti.

Životná činnosť kvasiniek je aplikovateľná za aerobných alebo anaeróbnych podmienok. Z hľadiska získavania bielkovinovej biomasy sú aerobné podmienky dôležitejšie a aerácia má veľký vplyv na ich rastovú a špecifickú rastovú rýchlosť. Kvasinky využívajú kyslík rozpustený v kultivačnom médiu. Na prevzdušňovanie fermentorov sa spotrebuje značná časť energie potrebnej na výrobu kvasinkovitých bielkovín.

Vyrobené kŕmne bielkoviny obsahujú 40-60 % čistých proteínov, 20 % tukov a 20 % polysacharidov. Kvasnice sú bohatým zdrojom aminokyselín potrebných pre živý organizmus; boli dokázané tieto aminokyseliny: arginín, metionín, valín, tyrozín, izoleucín, treonín, leucín, tryptofán, lyzín, fenylalanín. Kvasnice sú tiež cenným zdrojom *ergosterolu* (provitamín D), ktorý má význam pre udržanie dobrého zdravotného stavu kŕmených zvierat, ako aj ďalších vitamínov (tiamín, riboflavín, kyselina nikotínová, kyselina pantoténová, biotín, vitamín B₁₂).

Chemické spracovanie hydrolyzátov – výroba 2-furaldehydu

Monosacharidy nachádzajúce sa v hydrolyzátach možno izolovať v kryštalickej forme a v tejto poskytnúť pre potreby potravinárskeho, farmaceutického a chemického priemyslu. Chemické konverzie sacharidov umožňujú získať ďalšie produkty, z ktorých niektoré majú

značný význam ako suroviny pre organickú syntézu. Ide najmä o tieto reakcie sacharidov:

- I. dehydratačné reakcie** → 2-furaldehyd, kyselina levulová;
- II. hydrogenačné a hydrogenolytické reakcie** → D-xylitol, sorbitol, glycerol, etylénglykol;
- III. oxidačné reakcie** → kyseliny trioxylglutarové (ďalšie dikarboxylové a monokarboxylové kyseliny)

2-Furaldehyd vzniká z pentóz, hlavne xylózy dehydratáciou s kyselinami. Okrem xylózy aj arabinóza a kyselina glukurónová (po odštiepení karboxylovej skupiny ako CO_2) poskytuje 2-furaldehyd. Je možné ho získať z polysacharidov:

- po predchádzajúcej hydrolýze,
- za podmienok súčasnej hydrolýzy polysacharidov a dehydratácie pentóz.

Rozlišujeme **priame technológie** (jednostupňové), pri ktorých hydrolýza pentózanov a dehydratácia pentóz prebiehajú v jednom reaktore alebo 2-furaldehyd sa tvorí priamo z polysacharidov. V prípade **nepriamych postupov** (dvojstupňových) sa predhydrolýzou alebo hydrolýzou pripraví roztok sacharidov, ktorý sa v ďalšom stupni dehydratuje. Napríklad hydrolýza pentózanov prebieha pri predhydrolýze suroviny pri výrobe buničiny a predhydrolýzát sa spracuje dehydratáciou v zariadení s vhodnou konštrukciou. Pri predhydrolýze rastlinných surovín s vysokým obsahom pentózanov (bagasa, niektoré listnaté dreviny) sa 2-furaldehyd tvorí priamo, prechádza do parnej fázy a môže sa izolovať z odplynov. Tento spôsob získavania 2-furaldehydu patrí medzi priame postupy.

Podľa spôsobu využitia rastlinnej suroviny rozlišujeme postupy poskytujúce:

- 2-furaldehyd + buničinu, resp. vláknité dosky,
- 2-furaldehyd + hexózanový hydrolyzát,
- 2-furaldehyd + hnojivo (Agrifuran),
- 2-furaldehyd + palivo (uhlie),
- 2-furaldehyd + energetické krmivo.

Uvedené kombinácie majú veľký význam pre ekonomické využitie použitej suroviny, pretože v samotnej konverzii pentózanov sa využije len asi 1/4 celkového množstva (podľa obsahu pentózanov). Niektoré listnaté dreviny obsahujú 20 až 25 % pentózanov a ihličnaté dreviny majú obsah pentózanov menší. Vysokým obsahom pentózanov sa vyznačujú niektoré druhy jednoročných rastlín (cukrová trstina, rákos - *Phragmites communis*, ale najmä ovsené šupky a kukuričné oklasky). Posledné sa najčastejšie používajú pre tento účel. Zvýšené výťažky 2-furaldehydu, až 70 %, sa dosiahnu pri použití dvojstupňovej katalýzy:

- I.** katalýza hydrolýzy H^+ (CH_3COOH , HCOOH - vo vnútri častíc),
- II.** katalýza dehydratácie H^+ (koncentrovaná H_2SO_4 - na povrchu častíc).

V poslednej dobe je výroba 2-furaldehydu súčasťou integrovanej technológie spracovania rastlinnej biomasy na chemikálie, materiály a biopalivá, čo významne prispieva k redukcii znečisťovania životného prostredia. Integrovaná technológia výroby 2-furaldehydu bola vypracovaná na ICHD v Rige (Lotyšsko). Tento proces umožňuje získať okrem 2-furaldehydu, kyseliny octovej, levoglukózanu, aktívneho uhlia aj **nové environmentálne akceptovateľné kompozity** lisovaním za tepla bez prídavku lepidla. Zvýšená priestorová stabilita, termická, chemická a biologická rezistentnosť lignocelulóзовých panelov sa dosiahla karbonizáciou lignocelulóзовých panelov z brezového dreva pri 600 °C.

Výroba chemikálií z rastlinnej biomasy

Postupy získavania chemických surovín z dreva alebo aj iných rastlín podobného zloženia sa nazývajú lignochemické postupy (chemiurgické). Názov **lignochémia** je určitou obdobou petrochémie. V poslednom čase boli vypracované postupy, ktoré môžu priamo substituovať získavanie petrochemických surovín - základných surovín syntetickej organickej chémie.

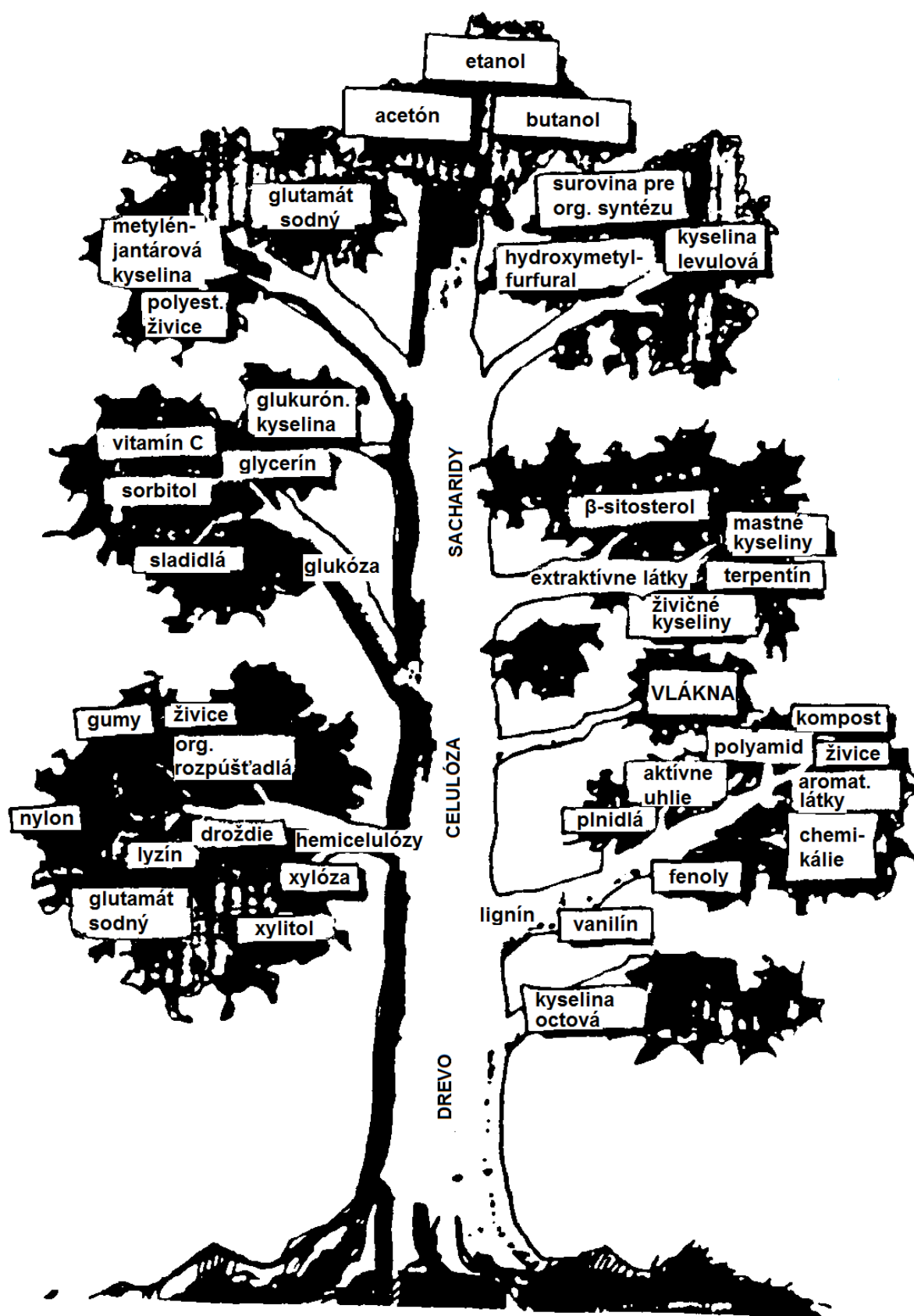
Význam uvedených postupov bude vzrastať s postupným vyčerpaním zdrojov fosílnych surovín a zvyšovaním ich ceny a s vytvorením dostatočného množstva zdrojov súčasného uhlíka v koncentrovanej forme. Pochopiteľne, že pre tento smer neprichádza do úvahy kvalitné drevo, ale iba zvyšková stromová hmota, resp. výluhy z výroby buničín, ak sa zabezpečí ekonomicky únosné pokrytie energetickej spotreby celulózk. Produkcia chemikálií z biomasy je všeobecne limitovaná ich vysokou cenou. Špeciálne chemikálie sa môžu vyrábať v malom množstve, zatiaľ čo extenzívna výroba chemikálií sa musí integrovať s celulózo-papierenským alebo potravinárskym priemyslom.

Zatiaľ čo pre využitie biomasy ako paliva nie je potrebná žiadna chemická charakterizácia štruktúry jednotlivých zložiek, efektívne a priemyselne akceptovateľné využitie drevných odpadov vyžaduje ich separáciu, pretože drevo je chemicky a fyzikálne kompozitný materiál, ktorý pozostáva z lignínu, celulózy a hemicelulózy. Drevo obsahuje minoritné chemické zložky: fenolické extraktívne látky, terpény, proteíny, pektíny a anorganické soli a fyzikálne frakcie kôry, koreňov a listov.

Chemické a fyzikálne zloženie sa mení s genetickým pôvodom a vekom stromov a klimatickými podmienkami rastu. Z uvedených dôvodov má drevo variabilnú štruktúru, čo je nevýhodou pre jeho využitie ako priemyselnej suroviny. Separácia zložiek dreva na čisté frakcie sa nazýva "drevná rafinéria" analogicky ako ropná rafinéria. Pre rafináciu dreva sa vypracovali rozličné postupy ako: autohydrolýza, delignifikácia s organickými rozpúšťadlami (organosolv delignifikácia), explozívna defibrácia, atď.

Chemikálie z drevnej biomasy

Drevná biomasa je nielen známe biopalivo a surovina drevospracujúceho a celulózo-papierenského priemyslu, ale stáva sa významným zdrojom špeciálnych látok dôležitých pre chemický, farmaceutický a kozmetický priemysel, ktoré sa môžu vyrobiť z jednotlivých zložiek dreva (obr. 56).

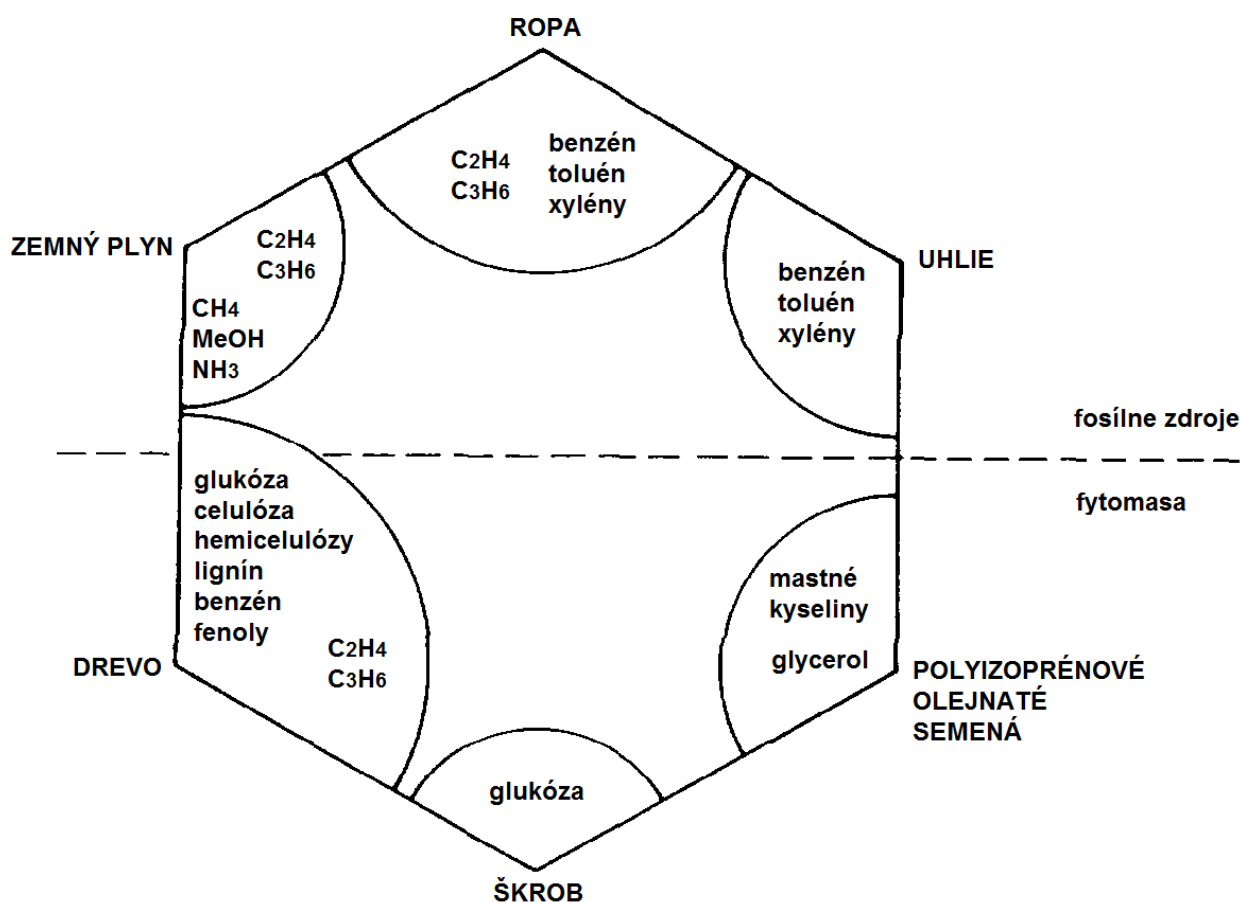


Obr. 56 Chemikálie z biomasy

Z **biomasy** - obnoviteľného prírodného zdroja je možné pripraviť päť základných chemikálií: etylén, propylén, benzén, toluén a xylén. Tieto sú potrebné pre výrobu viac ako 100 najdôležitejších priemyselných chemikálií, ktoré sa doteraz vyrábajú z ropy v petrochemickom priemysle. Okrem toho aj 2-furaldehyd - dôležitý medziprodukt, ktorý vzniká z hemicelulózovej zložky väčšiny rastlín.

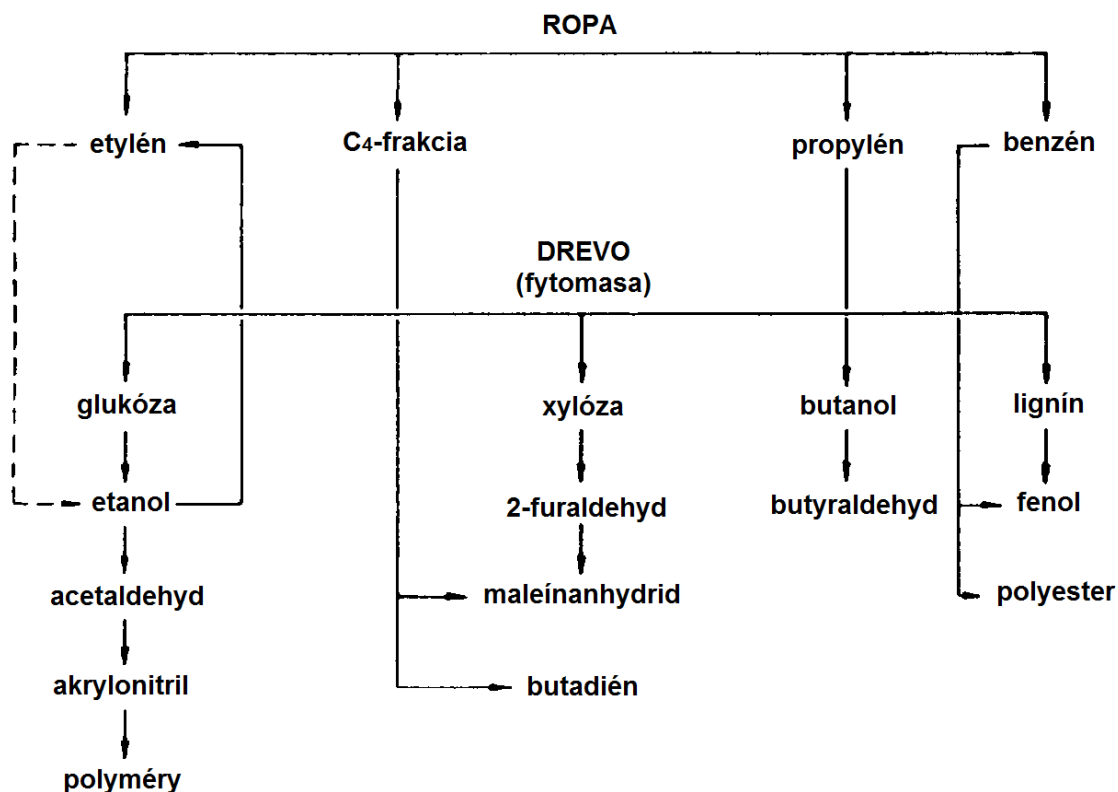
Podstatná časť **syntetických polymérov** (95 %) sa vyrába z nasledovných surovín: etylén/propylén (47 %), butadién (12 %), benzoidné monoméry, hlavne fenoly, styrény, aromatické kyseliny (36 %).

Všetky tieto suroviny je principiálne možné vyrobiť z biomasy (sacharidov a lignínu). Napr. ročnú produkciu polymérnych materiálov ($18 \cdot 10^6$ t) by bolo možné zabezpečiť spracovaním $60 \cdot 10^6$ t biomasy. Na obr. 57 sú uvedené základné zdroje organických uhlíkových surovín a hlavné monomérmne produkty, ktoré sa z týchto zdrojov získavajú.



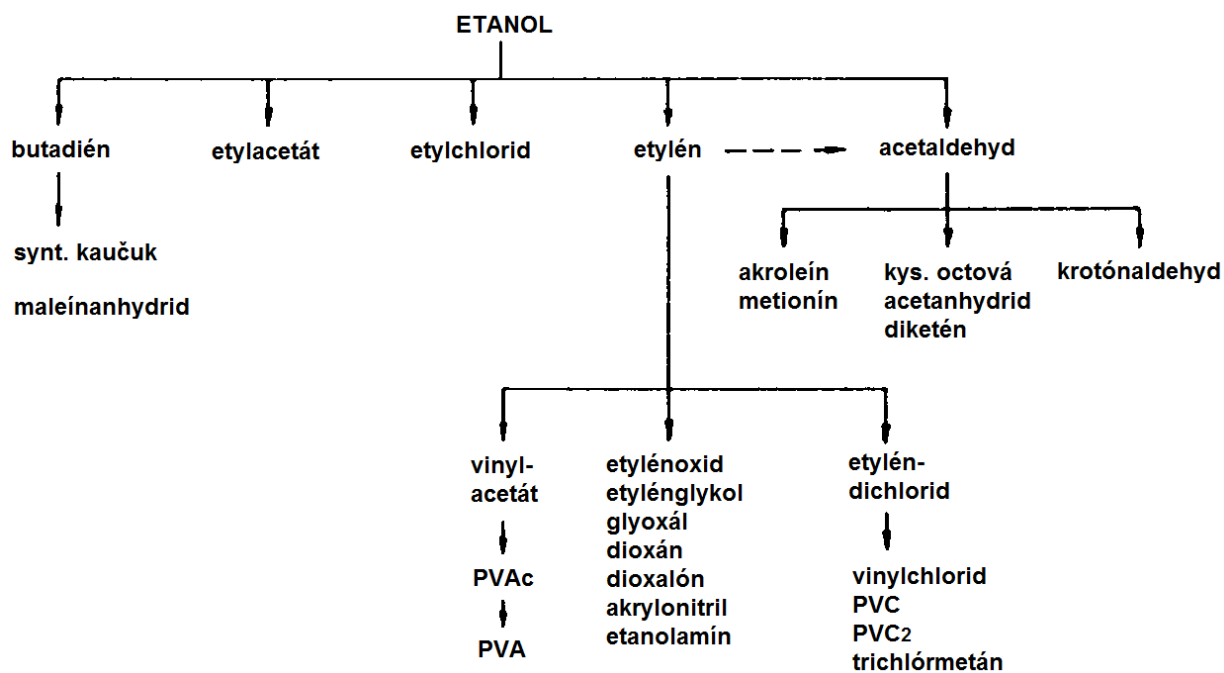
Obr. 57 Chemické uhlíkové suroviny z rozličných zdrojov

Pri priamych náhradách ropy sa uvažuje, ako nahradiť jej jednotlivé frakcie a získať rovnaké alebo veľmi podobné medziprodukty ako pri doterajších postupoch - obr. 58.



Obr. 58 Niektoré možnosti náhrady petrochemických surovín

Je možné predpokladať, že ceny syntetického etanolu vyrobeného z ropy, sa budú postupne zvyšovať. Na druhej strane, kvasný etanol vyrobený s použitím ekonomických technológií hydrolýzy biomasy bude možné použiť nielen ako palivo pre výbušné motory, ale aj ako cennú chemickú surovinu. Dehydratáciou etanolu sa získa etylén, ktorý sa následne spracuje na polyetylén, etylénoxid, vinylchlorid a propanol, resp. na produkty odvodené z týchto látok ako etylénglykol, polyvinylchlorid (obr. 59).



Obr. 59 Chemické spracovanie etanolu

Z biomasy sa získava 2-furaldehyd, reaktívna karbonylová zlúčenina obsahujúca aj prvky s diénovou alebo aromatickou štruktúrou.

Mliečne kvasenie je relatívne jednoduchý biochemický proces. Kyselina mliečna vzniká z kyseliny pyrohroznovej. Je prítomná ako hlavná kyselina vo výluhoch vznikajúcich pri sulfátovej a alkalicko-kyslíkatej výrobe buničiny. Kyselina mliečna poskytuje polyméry (polylaktidy) a je monomérom pre prípravu polyesterov a polyéterov. Kopolyméry laktidov kyseliny mliečnej a ϵ -kaprolaktámu (95:5, resp. 85:15), mali vlastnosti porovnateľné s polystyrénom, resp. flexibilným PVC.

Kyselina levulová je takisto reaktívna bifunkčná zlúčenina, ktorá má široké uplatnenie v syntetickej chémii. Je možné napr. hydrogenáciou ju ďalej konvertovať na anhydrid kyseliny maleínovej, na metyletylketón a ďalšie zlúčeniny. Hydrogenáciou kyseliny levulovej a následnými reakciami sa získa 1,4-pentadiol a 1,3-pentadién.

Termomechanickou **konverziou poľnohospodárskej biomasy** (škrob, obilniny, kukuričné oklasky, kukurica, sójové proteíny a celulóзовé vlákna) boli pripravené **vymieňače iónov** s vysokou kapacitou ako náhrada nebiodegradabilných živíc vyrábaných z ropy pre odstraňovanie ťažkých kovov z priemyselných odpadových vôd.

Dôležitým zdrojom látok s aromatickou štruktúrou (predovšetkým rôzne substituovaných fenolov) sú ligníny. Fragmentácia lignínových makromolekúl môže nastať rozličnými spôsobmi, ale z technického hľadiska sú perspektívne nasledovné procesy:

- **solvolýza** - štiepenie benzyléterových väzieb,
- **oxidačná degradácia** - tvorba karbonylových a karboxylových skupín,
- **termolýza** - tvorba fenolických zlúčenín,
- **hydrogenolýza** - tvorba katecholových zlúčenín.

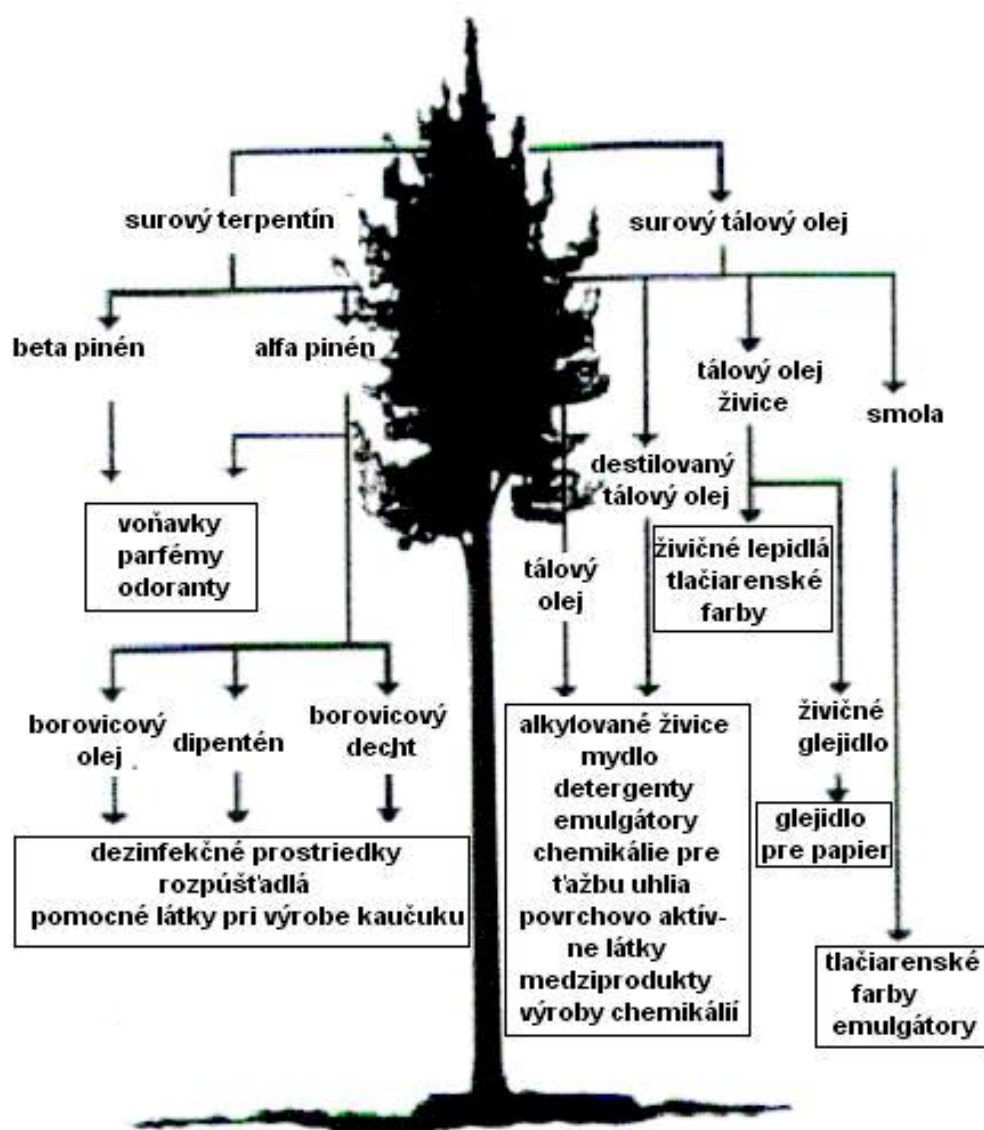
Nový spôsob výroby aromatických chemikálií je založený na **anaeróbnej mikrobiálnej konverzii** lignínových monomérov. Zatiaľ čo anaeróbnej konverzii celulóзовej a hemicelulóзовej zložky biomasy na etanol sa venuje veľká pozornosť s cieľom zníženia závislosti na etyléne vyrábanom z ropy, produkcia fenolických zlúčenín z lignínu s použitím mikroorganizmov nebola detailne študovaná. Uvedená problematika je zaujímavá aj z ekonomického hľadiska v krajinách, kde sa drevná surovina vyskytuje vo veľkom množstve, pretože výroba lignochemikálií bude znižovať závislosť na petrochemikáliách.

Za účelom získania vhodného zdroja aromatických syntéznych chemikálií je potrebná kombinácia fyzikálno-chemického alebo enzymatického predspracovania lignocelulóзовých materiálov, ktoré poskytuje monoméry lignínu s pôvodnou aromatickou štruktúrou. Následnou selektívnou mikrobiálnou konverziou vzniknutej zmesi monomérov lignínu sa získajú požadované fenolické produkty.

Je známe, že v prírode sa lignín degraduje rozličnými mikroorganizmami aerobným spôsobom. Monomerické zlúčeniny zistené v kultivačnom médiu rozkladu dreva hubami sú nasledovné kyseliny: vanilová, ferulová, syringová, *p*-hydroxybenzoová, *p*-hydroxyškoricová a ich aldehydy.

Výroba chemikálií z tálového oleja

Významná skupina chemikálií produkovaných na báze biomasy sa získa z tálového oleja v celulóзовo-papierenskom priemysle pri výrobe sulfátovej buničiny z borovicového dreva (obr. 60). Výťažky surového tálového oleja sú 30-50 kg/t buničiny, jeho produkcia vo svete je 1,3 mil. ton/rok.



Obr. 60 Chemikálie z terpentínu a tálového oleja borovicového dreva

Tálový olej predstavuje zmes živičných kyselín, mastných kyselín a neutrálnych látok. Získa sa stieraním peny z čierneho výluhu v delignifikačnom procese (sulfátové mydlo) a následným rozkladom minerálnymi kyselinami, hlavne 40 %-nou kyselinou sírovou. Surový tálový olej obsahuje v rovnakom pomere 30-60 % mastných kyselín, 35-60 % živičných kyselín a 13 % nezmydeliteľného elaiínu, 45-50 % kyseliny linolovej, 2 % kyseliny linolénovej a 16-18 % kyseliny miristovej, palmitovej a stearovej. Živičné kyseliny tvoria kyselina abietová a dihydroabietová.

Extrakciou sulfátového mydla alebo surového tálového oleja sa získa 2-7 % β -sitosterolu. Je známe, že vysoké hodnoty cholesterolu predstavujú vážny problém v modernej civilizácii. Zistilo sa, že estery hydrogenovaného β -sitosterolu významne znižujú hladinu cholesterolu, keď sa konzumujú denne vo forme prídavku napr. do rastlinných tukov.

5-stupňovou frakcionáciou tálového oleja sa získa smola, živica a mastné kyseliny. Získaná živica sa môže výhodne použiť ako glejivo pre výrobu papiera.

Za účelom fixácie anionoidných živíc na vlákna sa používa kationoidné činidlo síran hlinitý. Okrem toho sa živice používajú ako emulgátor pre polymerizáciu kaučuku

a v stavebníctve. Mastné kyseliny môžu nahradiť sójový olej – surovinu pre výrobu polyamidov. Ďalej sa používajú ako zložka epoxidových lepidiel a ako environmentálny mazací olej pre reťazové pily v lesnom priemysle.

V poslednej dobe sa uprednostňuje spracovanie frakcionovaných talových produktov a použitie derivátov živočíchnych a mastných kyselín. Tak napr. živočíchne kyseliny sa spracúvajú po predbežnej izomerizácii, dehydrogenácii, polymerizácii, kopolymerizácii, po adícii maleínanhydridu, formaldehydu a pod. Modifikované živočíchne kyseliny sa osvedčili na prípravu glejív, polyesterov, polyuretánov atď. Podobne modifikované mastné kyseliny sa používajú na syntézu špeciálnych polyamidov, akrylátov, zmäkčovadiel, inhibítorov korózie, detergentov a tenzidov.

Kamfén je zložkou terpentínového oleja, ktorá v značnej miere ovplyvňuje jeho biocídne vlastnosti. Z celkového množstva získaného terpentínu sa asi 15 % použije na výrobu chlórovaných insekticídov a 48 % na výrobu spomenutého borovicového oleja.

V stromovej kôre sa nachádzajú tiež látky (glykozidy), ktoré majú vlastnosti tenzidov. Lignínovo-sacharidové komplexy pozostávajú takisto z hydrofilnej a hydrofóbnej zložky lignínu. Obdobné tenzidy sa pripravili aj synteticky použitím lignínových modelových látok ako hydrofóbnej zložky. V posledných rokoch vzrastá spotreba látok s funkciou nemrznúcich prísad, predovšetkým aditív do chladiacich vôd, ale aj do betónov a pod. Najčastejšie sa na tento účel používajú niektoré viacsýtné alkoholy (etylénglykol, menej glycerol). Iný typ mrazuvzdorných prísad sa získava z derivátov kyseliny levulovej.

9. EXTRAKCIA DREVA

Drevo obsahuje okrem základných zložiek (celulóza, hemicelulózy, lignín) aj látky, ktoré z neho možno vyextrahovať špecifickými rozpúšťadlami organického charakteru a tiež vodou. Tieto látky sa označujú ako **extraktívne** a sú jednak anorganického, ale najmä organického pôvodu. V dreve plnia mnohé dôležité funkcie, najmä vo fyziológii a biogenéze rastu dreviny a ovplyvňujú jeho chemické, biologické, fyzikálne a mechanické vlastnosti

Extraktívne látky dreva sa rozdeľujú na **obligátne**, ktoré sú v malom množstve takmer v každom dreve (napr. cukry, škrob, tuky, bielkoviny, anorganické soli) a **špeciálne**, ktoré sa vyskytujú len v určitých drevinách (kaučuk, živice, terpentín, éterické oleje, triesloviny, farbivá, alkaloidy glykozidy a iné). V drevinách nášho klimatického pásma sú to predovšetkým živice spolu s terpentínom a trieslovinami.

Prírodná živica zahŕňa frakcie terpenov, terpenoidov, mastných kyselín, alkoholov, uhlíkovodíkov a iných neutrálnych zlúčenín. Listnaté dreviny obsahujú väčšinou menej než 1 % živice, ktorá sa nachádza výhradne v poarenchymatických bunkách dreňových lúčov. Ihličnaté dreviny obsahujú viac než 1 % živice, napr. borovica okolo 9-15 %. Živica sa v ihličnanoch nachádza v živočíchnych kanálikoch a v parenchymatických bunkách dreňových lúčov, pričom sa predpokladá, že ich zloženie je dosť odlišné. Viac živice sa nachádza v jadrovom dreve než v beľovom a v prízemnej časti kmeňa.

Pôsobením tepla a minerálnych kyselín na borovicovú živicu možno pripraviť technickú živicu – **kolofóniu**, ktorá má široké priemyselné uplatnenie, napr. ako glejivo v drevospracujúcom a papierenskom priemysle.

Priemyselne zaujímavý je aj **terpentín**, ktorý predstavuje zmes monoterpenov monocyklických (napr. dipentén, limonén, felandréni, bicyklických (α - a β -pinén, Δ^3 -karén) a monoterpenoidov kyslíkatých (napr. borneol) a je takmer výlučným zdrojom terpenov. Hlavným spotrebiteľom terpentínu je priemysel náterových hmôt, farmaceutický, textilný a voňavkářský priemysel.

Technológia výroby živice

Živica a terpentín sa priemyselne získavajú štyrmi základnými spôsobmi:

1. smoliarením,
2. extrakciou,
3. rozkladnou destiláciou,
4. spracovaním sulfátového mydla.

Smoliarenie na ihličnanoch je sústavné zraňovanie rastúcich stromov za účelom získavania živice. Výron živice, ktorý sa získava bezprostredne po poranení stromu, sa nazýva balzam. Schopnosť roniť živicu je najviac vyvinutá u borovic, potom limby. Na smrekú následkom slabého výronu balzamu pri zranení zostáva holé, často nechránené drevo.

Podstatou výroby kolofónie a terpentínu zo živičného balzamu je odstránenie prímiesi (vody a nečistôt), destiláciou sa získa terpentín a živičné kyseliny sa pretavia na kolofóniu.

Živičné látky sa môžu z dreva získavať **extrakciou zriedenými roztokmi NaOH** alebo **organických rozpúšťadiel**. V prvom prípade sa živičné látky zmydelnie lúhom a extrahujú sa ako tzv. živičné mydlo, v druhom prípade a extrahuje nezmenená kolofónia benzínom s bodom varu 100 až 120 °C alebo zmesou benzén-alkohol (1:1).

Spracovanie živičných látok extrakciou s NaOH nevyžaduje zložité zariadenia, avšak NaOH extrahuje z dreva okrem živičných látok aj určité množstvo lignínu, hemicelulóz a iných sprievodných látok

Terpentín a kolofónia sa môžu získať aj **rozkladnou destiláciou** borovicových pňov.

Technologický postup rozkladnej destilácie zahŕňa 5 stupňov:

1. ohrievanie dreva do 100 °C,
2. oddestilovanie terpentínu a vody – od 100 do 200 °C,
3. oddestilovanie živice za súčasného čiastočného rozkladu dreva - od 200 do 280 °C,
4. exotermický rozklad dreva (zuhlňovanie) – od 280 do 380 °C,
5. vypaľovanie drevného uhlia – od 380 do 450 °C.

Pri rozkladnej destilácii borovicových pňov sa získa asi 6 % terpentínu, 15 % živice, 30 % drevného uhlia. Získaný terpentín sa musí primerane čistiť.

Terpentín nachádzajúci sa v dreve je možné získať **pri odplynení varáka v procese výroby sulfátovej buničiny**. Plyná zmes odplynená z varáka obsahuje tzv. surový terpentín, metanol, kyselinu mravčiu a zápachajúce metylsírne zlúčeniny. Výťažok sulfátového terpentínu na 1 tonu vyrobenej buničiny je pri spracovaní smrekového dreva 1 až 2 kg, pri spracovaní borovicového dreva 8 až 16 kg.

Triesloviny

Dôležitú skupinu extraktívnych látok z hľadiska ich ďalšieho využitia tvoria **triesloviny (taníny)**, ktoré sa najčastejšie definujú ako zlúčeniny viacsýtnych fenolov (polyhydroxyfenoly), ktoré majú sťahujúcu chuť, vyčisňujú kožu na useň a zrážajú roztoky bielkovín a alkaloidov.

Z našich drevín väčšie množstvo trieslovín obsahuje drevo duba a gaštanu (5 až 9 %), vrbová a brezová kôra a najviac smreková kôra (10 až 12 %). Oveľa väčšie množstvo trieslovín obsahujú niektoré tropické dreviny, napr. quebracho 20 %, kôra mimózy až 36 %.

Technológia výroby trieslového extraktu prebieha v extraktoroch, ktoré sú spojené do batérie. Tu sa triesloviny extrahujú protiprúdovo horúcou vodou (90 až 100 °C), pričom sa rozpúšťajú aj sacharidové a minerálne látky a bielkoviny. Získaný extrakt je značne znečistený a nerozpustné látky je z neho potrebné odstrániť filtráciou alebo usadzovaním.

V minulosti sa triesloviny u nás získavali vodnou extrakciou tzv. lúpanej smrekovej kôry z kmeňa letnej ťažby. Extrakciou smrekovej kôry je možné získať v priemere 12,5 % trieslovín. Dnes sa už ale používajú u nás iba účinnejšie, synteticky vyrobené triesloviny.

10. KONTROLNÉ OTÁZKY

- 1/ Charakterizujte hlavné zložky dreva - celulózu, hemicelulózy, lignín
- 2/ Charakterizujte sprievodné zložky dreva, ultraštruktúra lignocelulózových materiálov
- 3/ Charakterizujte zdroje dreva pre chemické technológie
- 4/ Vysvetlite manipuláciu s drevom s dôrazom na preberanie a odkôrňovanie dreva
- 5/ Príprava a skladovanie štiepok
- 6/ Charakterizujte mechanické vlákna
- 7/ Klasifikujte spôsoby výroby buničín
- 8/ Sulfitová delignifikácia
- 9/ Sulfátová delignifikácia
- 10/ Bezsrne spôsoby výroby buničiny
- 11/ Vysvetlite princíp bielenia buničín
- 12/ Výroba papiera - charakteristika produktu a jeho použitie
- 13/ Klasifikujte vláknité suroviny pre výrobu papiera - vláknité materiály
- 14/ Klasifikujte nevláknité suroviny pre výrobu papiera - plnivá, glejivá, farbivá a optické zjasňovacie prostriedky
- 15/ Technológia výroby papiera
- 16/ Vysvetlite princípy termochemickej konverzie biomasy
- 17/ Výroba plyných palív
- 18/ Výroba kvapalných palív
- 19/ Vysvetlite princíp hydrolýzy polysacharidov rastlinnej biomasy
- 20/ Hydrolýza zriedenými kyselinami
- 21/ Hydrolýza koncentrovanými kyselinami
- 22/ Enzymatická hydrolýza
- 23/ Klasifikujte spôsoby predspracovania biomasy
- 24/ Zhodnoťte možnosti výroby chemikálií z drevnej biomasy
- 25/ Charakterizujte princíp extrakcie dreva a základné extrakčné produkty

LITERATÚRA

- Bučko, J., Osvald, A.: Rozklad dreva teplom a ohňom. 1. vyd. TU vo Zvolene, 1997. 100 s. ISBN 80-228-0639-0
- Bučko, J.: Chemické spracúvanie dreva v teórii a praxi. 2.vyd. Zvolen : Vydavateľstvo TU, 2001, 427 s. ISBN 80-228-1089-4
- Diesen M., Economics of the Pulp and Paper Industry. 1.ed. Helsinki : Fapet Oy, 1998, 186 p. ISBN 952-5216-01-2
- Dzurenda, L., Jandačka, J.: Energetické využitie dendromasy. 1. vyd. Zvolen : Vydavateľstvo TU, 2010, 162 s. ISBN 978-80-228-2082-0
- Gullichsen, J., Fogelholm C.-J.: Chemical pulping - A. 1.ed. Helsinki : Fapet Oy, 1999, 693 p. ISBN 952-5216-06-3
- Gullichsen, J., Fogelholm C.-J.: Chemical pulping - B. 1.ed. Helsinki : Fapet Oy, 1999, 497 p. ISBN 952-5216-06-3
- Hnětkovský, V. a kol: *Papírenská příručka*. 1.vyd. Praha : SNTL, 1983, 864 p.
- <http://swivel.com/charts/2381-Paper-Consumption-per-capita-by-Country>
- <http://www.cepi.org/content> - Key Statistics 2010. European Pulp and Paper Industry
- Jandačka, J., Malcho, M., Mikulík, M.: Biomasa ako zdroj energie. 1. vyd. Žilina : GEORG, 2007, 241 s. ISBN 978-80-969161-3-9
- Jokio, M.: Papermaking Part 3, Finishing, 1.ed. Helsinki : Fapet Oy, 1999, 361 p. ISBN 952-5216-10-1
- Kačík, F., Solár, R.: Analytická chémia dreva. 1. vyd. Zvolen : Vydavateľstvo TU, 2001, 369 s. ISBN 80-228-0882-0
- Karlsson, M.: Papermaking Part 2, Drying. 1.ed. Helsinki : Fapet Oy, 2000, 496 p. ISBN 952-5216-09-8
- Košíková, B., Bučko, J.: Biotechnologické a chemické spôsoby využitia rastlinnej biomasy. 1. vyd. Zvolen : Vydavateľstvo TU, 2002, 196 s. ISBN 80-228-1140-8
- Paulapuro H.: Papermaking Part 1, Preparation and Wet End. 1.ed. Helsinki : Fapet Oy, 2000, 461 p. ISBN 952-5216-08-0
- Požgaj, A. a i.: *Štruktúra a vlastnosti dreva*. 2. vyd. Bratislava : Svornosť, 1997. 485 s. ISBN 80-07-00960-4
- Správa o lesnom hospodárstve v Slovenskej republike za rok 2010 – Zelená správa. Bratislava : Ministerstvo pôdohospodárstva, 2011, 84 s.
- Štúdia World Alliance Merchant Finance Co. In: Zborník prednášok zo seminára „Modernizácia celulózky a výstavba papierne“, Bukóza Vranov n.T., 1995, 12 s.
- Šutý, L.: *Výroba a vlastnosti buničín*. 1.vyd. Bratislava : Alfa, 1982, 488 p.