

Uporaba CO₂ v tehnološkem procesu izdelave kartona

The use of CO₂ in technological process of paperboard making

B. Viltušnik^{1,*}, H. Gutenberger², M. Poberžnik¹, A. Lobnik³

¹ Inštitut za okoljevarstvo in senzorje, d.o.o., Maribor

² Messer Group GmbH, Germany

³ Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Maribor

*E-pošta: branka.viltuznik@ios.si

Povzetek

Raziskava v slovenski proizvodnji kartona je bila izvedena z namenom izboljšati tehnološki proces izdelave kartona z uvajanjem ogljikovega dioksida (CO₂) v papirno pulpo. Naraščanje uporabe recikliranih vlaken in uvajanje zaprtih krogotokov predstavljata priložnost za optimizacijo obratovalnih stroškov in za zmanjševanje negativnih vplivov na okolje. Reciklirana vlakna so namreč glavni izvor onesnaženja papirne pulpe z mikroorganizmi. Prisotnost mikroorganizmov v papirni pulpi privede do nihanja pH vrednosti, kar vpliva na proces raztapljanja oz. obarjanja kalcijevega karbonata (CaCO₃), ki se v papirni industriji uporablja kot polnilo.

Raziskava je pokazala, da uvajanje CO₂ v papirno pulpo stabilizira tehnološke pogoje, saj ohranja karbonatno ravnotežje v mokri fazi izdelave kartona. Mikrobiološka aktivnost in poraba kemikalij (aluminijev sulfat, biocidi, fiksirna sredstva in retencijska sredstva) se zaradi stabilizacije pH vrednosti znižata. Končni rezultat se odraža v zanesljivejši proizvodnji in znatno boljši kakovosti papirnih izdelkov.

Ključne besede: papirna pulpa, karbonatno ravnotežje, CO₂, karton

Abstract

Research in the Slovenian paperboard production was carried out in order to improve the cardboard technological process by introducing carbon dioxide (CO₂) into the paper pulp. Usage of an increased share of recycled fibres and implementation of closed circular processes can reduce the environmental impacts and operational costs. On the other hand, recycled fibres are the main source of paper pulp microbiological pollution. The presence of microorganisms in paper pulp leads to pH variations and uneven dissolving of CaCO₃ that is nowadays increasingly used as a filler.

Presented research results indicated that the introduction of CO₂ into the paper pulp stabilized technological conditions by keeping the carbonate equilibrium constant in the wet phases. Microbiological activity and consumption of chemicals (aluminium sulphate, biocides, fixing and retention agents) was reduced as the pH value was stabilized. Finally, the improved technological process reflected in a more reliable production and a significantly better quality of the paper product.

Keywords: paper pulp, carbonate equilibrium, CO₂, paperboard

Uvod

Industrija papirja je eden izmed največjih porabnikov vode, ki se večinoma uporablja za pripravo papirne pulpe [1]. Vzpostavitev zaprtih vodotokov v proizvodnem procesu predstavlja gospodarske in ekološke prednosti, kljub povečanju nekaterih ekoloških parametrov, kot so biološka potreba po kisiku (BPK) in kemijska potreba po kisiku (KPK) [2]. V papirni industriji je zelo pomembno, da so vzpostavljeni optimalni tehnološki pogoji, saj se s tem zmanjšajo izgube in obremenitve tehnoloških vod ter se zagotovi ustrezna kakovost končnega produkta, tj. papirja ali kartona [3].

Uporaba recikliranih vlaken kot surovine v proizvodnji papirja prinese ekonomske in ekološke prednosti, kljub potrebi po nekaterih dodatnih postopkih čiščenja pred uvajanjem sekundarne surovine v proces [4, 5]. Po drugi strani pa so onesnažena regenerirana vlakna glavni vzrok za razvoj in rast mikroorganizmov, kot so bakterije, plesni, kvasovke in alge v papirni pulpi, kar povzroča neugodne okoliščine v proizvodnji papirja [3, 6, 7].

Različni vplivi mikroorganizmov v papirni industriji so bili v preteklosti predmet številnih raziskav [3, 9, 10], med drugim so preučevali tudi razvoj mikroflore v kartonu, ki vsebuje različne količine ponovno uporabljenih vlaken [8]. Sistemi na papirnih strojih so primerno okolje za rast mikroorganizmov zaradi ugodnih pogojev, kot so pH, visoka temperatura in visoka raven hranil [18]. Nenadzorovana rast mikrobov v sistemu poslabša kakovost izdelkov [11]. Neprijeten vonj, korozija [9] in rast biofilma [12] predstavlja le nekaj stranskih učinkov mikrobiološke aktivnosti [14]. Za zmanjšanje vsebnosti mikroorganizmov v papirni pulpi se najpogosteje uporabljajo biocidi [13], vendar je industrija prisiljena iskati alternativne rešitve zaradi varnosti delavcev, okoljskih vplivov ter upoštevanja vse strožjih predpisov.

Na kakovost kartona prav tako močno vpliva raztapljanje kalcijevega karbonata (CaCO_3), ki se pogosto uporablja kot polnilo v papirni industriji. Kalcijev karbonat (CaCO_3) se raztaplja pri pH nižjem od 8 in v vodi razpade na kalcijeve ione (Ca^{2+}) in ogljikov dioksid (CO_2) [15]. Presežek Ca^{2+} ionov povzroči nastanek sedimentov, umazanije in lukenj v papirju. Kalcijevi ioni (Ca^{2+}), ki z vlakni v pulpi ne reagirajo selektivno, lahko pridejo v kontakt z drugimi raztopljenimi ioni in kemikalijami ter tvorijo CaCO_3 , CaSO_4 , Ca-oksalate in Ca-mila, ki so razlog za pojav mikro in makro lepljivih snovi [16, 17]. Razlike v koncentraciji Ca^{2+} ionov povzročajo videz umazanije na papirju [3]. Večja količina prostih Ca^{2+} ionov v raztopini zahteva več dodatnih kemikalij in polimerov za strjevanje papirne pulpe, kar je povezano tako z višjimi stroški, kot tudi z vplivi na okolje.

V. M. Saucedo in D. Duarte sta raziskovala dinamični model za uporabo ogljikovega dioksida (CO_2) kot dodatka za zmanjšanje motenj v mokrih fazah tehnološkega procesa in uporabo optimalnih količin kemičnih dodatkov v papirni industriji, ki kot polnilo uporablja kalcijev karbonat (CaCO_3) [16]. Ogljikov dioksid (CO_2) je dobro topen v suspenziji papirne pulpe; ni toksičen, ob kontroliranem vnosu ni koroziven in deluje kot pufer [17]. Namen uporabe CO_2 v proizvodnji papirja je stabilizacija pH vrednosti in vsebnosti Ca^{2+} ionov skozi proizvodno linijo. Korelacijo med Ca^{2+} ioni in dodajanjem CO_2 je preučeval Domingo s sodelavci [19].

Podjetje AGA Aktiebolag Company iz Švedske je avtor patenta »Process for stabilizing the pH of a pulp suspension in the paper production line« (Patent ID US6991705). V patentu »Use of carbon dioxide for pH control of the wet end section of a paper machine« (EP20060300114 20060207) so opisane metode za kontrolo pH v pretoku celulozne pulpe na papirnem stroju, kjer so uvajali ogljikov dioksid v vsaj en vodni medij [24].

Z dodatkom CO_2 v papirno pulpo lahko uspešno nadomestimo uporabo mineralnih kislin, ki se običajno uporabljajo v papirni industriji za nevtralizacijo [17]. C. Leigraf in sodelavci so poročali o konvencionalnem procesu nevtralizacije z žveplovo kislino, ki so jo

nadomestili s CO₂. Z uporabo CO₂ so se izognili slabostim žveplove kisline, kot so pojav korozije in nastanek mavca. Sistem je postal bolj stabilen, prav tako ni bilo večjih nihanj pH vrednosti [22].

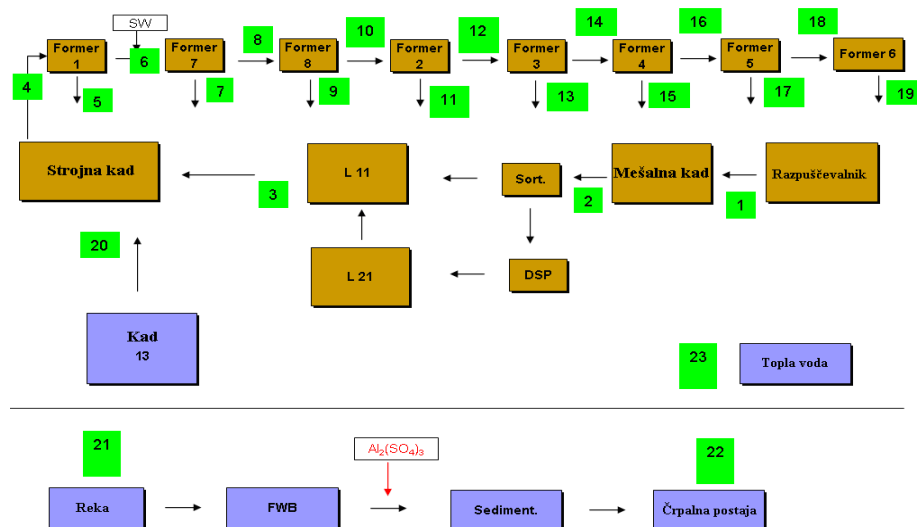
Podjetje Linde je razvilo nekaj tehnoloških aplikacij CO₂ v papirni industriji - za preprečitev raztapljanja kalcijevega karbonata (CaCO₃), za stabilizacijo trdote vode in pH vrednosti, torej za izboljšanje stabilnosti procesa (»CODIP® Process Improver« [20], »GRAFICO® Calcium Carbonate Saver« [20] in »ADALKA® Process« [20, 22]). Tudi podjetje Messer intenzivno razvija uporabo CO₂ v papirni industriji [17]. Vpliv CO₂ na mikroorganizme obravnavajo v članku »Microbicidal Effect of Pressurized CO₂ and the Influence of Sensitizing Additives«. Pokazali so, da je obdelava s CO₂ odvisna od vrste mikroorganizmov in senzibilizatorjev [23].

Med mnogimi pristopi za optimizacijo tehnološkega procesa in zmanjševanje okoljskih onesnaženj proizvodnje kartona, se je uvajanje CO₂ v proizvodno linijo kartona izkazalo kot perspektiven način za prilagoditev in nadzor nihanj, kot tudi za njihovo stabilizacijo. V okviru predstavljene raziskave smo obdelali vpliv uvajanja CO₂ v proizvodno linijo kartona na nekatere ključne procesne parametre, kot so pH vrednost, skupna trdota, m-alkaliteteta, KPK (kemijska potreba po kisiku), retencija in čas odvodnjavanja. Poudarek je tudi na posrednem spremljanju mikrobiološke aktivnosti v papirni dejavnosti in na zmanjšanju porabe kemikalij (posledično zmanjšanje KPK) z dodajanjem znane količine CO₂ v papirno pulpo, pridobljeno iz recikliranih vlaken.

2. Materiali in metode

2.1 Proizvodna linija izdelave kartona

Eksperimentalno delo smo izvedli v proizvodni papirja, kjer kot surovino uporabljajo tudi reciklirana vlakna. Vzorce smo jemali 6 mesecev, enkrat na teden, dvakrat dnevno. Shema proizvodne linije kartona s 23 odvzemnimi mesti je prikazana na Sliki 1.



Slika 1: Shema proizvodne linije kartona z označenimi odvzemnimi mesti

Kot tehnološka voda je bila uporabljena neobdelana rečna voda. Vzorčevalna mesta od 1 do 3 se nahajajo na liniji priprave papirne pulpe, od 4 do 19 pa na papirnem stroju, kjer se oblikuje papirni list. Tehnološka voda vstopa na točkah 21, 22 in 23, kjer smo vodo analizirali občasno.

CO₂ se je uvajal v papirno pulpo za mešalno kadjo, kjer so se dodajala retencijska sredstva, fiksirna sredstva, biocidi, antipenilci, škrob in Al₂(SO₄)₂. Količine omenjenih dodatkov in pomožnih sredstev niso bile konstantne, saj so bile tako kot količina dodanega CO₂ (1,6 do 2,6 kg CO₂/t pulpe) odvisne od lastnosti surovin, začetne pH vrednosti in vrste proizvedenega kartona.

2.2 Metode za karakterizacijo papirne pulpe

Papirno pulpo smo okarakterizirali na osnovi pH vrednosti, m-alkalitete, skupne trdote in koncentracije Ca²⁺ ionov. Določili smo še retencijo, čas odvodnjavanja in kemijsko potrebo po kisiku.

pH vrednost pulpe smo določili z uporabo konvencionalnega pH metra (SIST ISO 10523:1996). Nato smo vzorce pulpe prefiltrirali in izmerili pH vrednost filtrata. Filtratu smo izmerili skupno trdoto in m-alkaliteto z uporabo hitrih testov Aquamerck® 1.08039.00011 in 1.08033.0001 (skupna trdota) in 1.11109.0001 (m-alkaliteta). Alkaliteto smo določevali titrimetrično s klorovodikovo kislino ter porabo kisline izrazili v mmol/L H⁺. Skupno trdoto (°dH) smo določili s titracijo z raztopino etilendinitrilotetraoetne kisline dinatrijeve soli dihidrata (Titriplex® III).

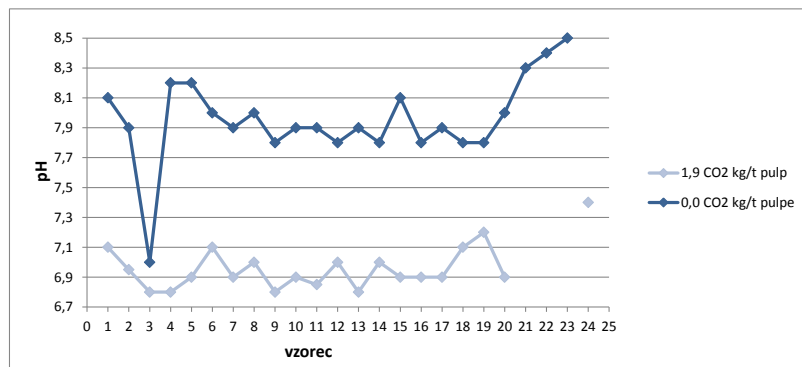
Začetno papirno konsistenco, tj delež suhih vlaken v določenem volumnu, smo izračunali iz razmerja med maso absolutno suhe in mokre papirne mase. Ustrezen volumen papirne pulpe smo preračunali glede na predpisano končno vrednost konsistence 2 g/L. Retencijo (%) smo preračunali kot pozitivno razliko v konsistenci med dvema točkama na proizvodni liniji. Čas odvodnjavanja je definiran kot čas, ko dosežemo 30 % vsebnost vode iz papirne pulpe. Kemijsko potrebo po kisiku (KPK) smo določili po standardu SIST ISO 6060:1996.

3. Rezultati in diskusija

Namen raziskave je bil preučiti vpliv uvajanja CO₂ v papirno pulpo na procesne parametre, kot so pH vrednost, koncentracija Ca²⁺ ionov, kemijska potreba po kisiku (KPK) ter porabo kemikalij in pomožnih sredstev (CaCO₃, retencijska sredstva, fiksirna sredstva, biocidi itd.). Optimalna količina dodanega CO₂, ki je bila določena s preliminarnimi testiranjmi v proizvodni liniji, je odvisna od sestave recikliranih vlaken, sestave vstopne procesne vode in končne kakovosti proizvodov, ki se razlikujejo glede na zahteve strank in končne uporabe.

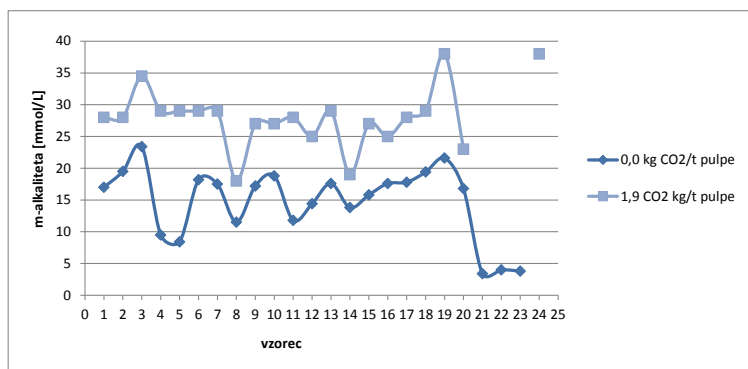
3.1 Vpliv dodajanja CO₂ na pH vrednost in koncentracijo Ca²⁺ ionov

Slika 2 predstavlja spremembe v pH vrednosti pred in po uvajanju CO₂ v papirno pulpo.



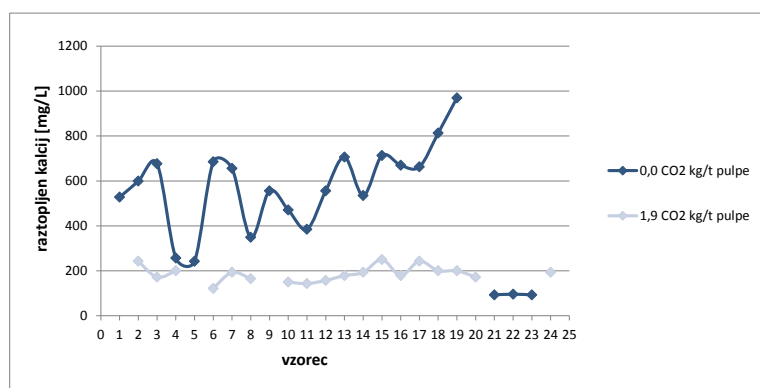
Slika 2: Primerjava pH vrednosti pred in po dodajanju CO₂ v papirno pulpo

Po uvajanju 1,9 kg CO₂/t pulpe se je pH vrednost znižala za približno eno pH enoto v nevtralnem področju, na okoli 7. pH vrednost skozi proizvodno linijo je bolj konstantna, odpravljena so bila izrazitejša nihanja. Standardni odklon pH vrednosti se je po dodajanju CO₂ v papirno pulpo zmanjšal za približno 25 %. Višje in/ali nižje pH vrednosti in nihanja okoli povprečja lahko pripišemo spremenljivim razmeram v (realni) proizvodnji. Velik vpliv imajo tudi vstopne surovine, reciklirana vlakna nestabilne kakovosti, kakor tudi neobdelana vstopna rečna voda, katere kakovost se lahko razlikuje glede na sezono, temperaturo, količino padavin ...



Slika 3: Primerjava m-alkalinitete pred in po dodajanju CO₂ v papirno pulpo

Slika 3 prikazuje povprečno povečanje m-alkalinitete po uvedbi 1,9 kg CO₂/t pulpe. Z dodajanjem CO₂ v papirno pulpo se je pH vrednost v povprečju znižala zaradi povečane koncentracije H⁺ ionov, posledično se je koncentracija HCO₃⁻ in CO₃²⁻ ionov v raztopini povečala, kar se kaže v povečanju alkalitete za približno 5-10 mmol/L, odvisno od odvzemnega mesta in dneva vzorčenja. Povprečna alkaliteta se je ob dodatku CO₂ povečala za 30-40 %, medtem ko se je na določenih odvzemnih mestih alkaliteta povečala celo za do 70 %.



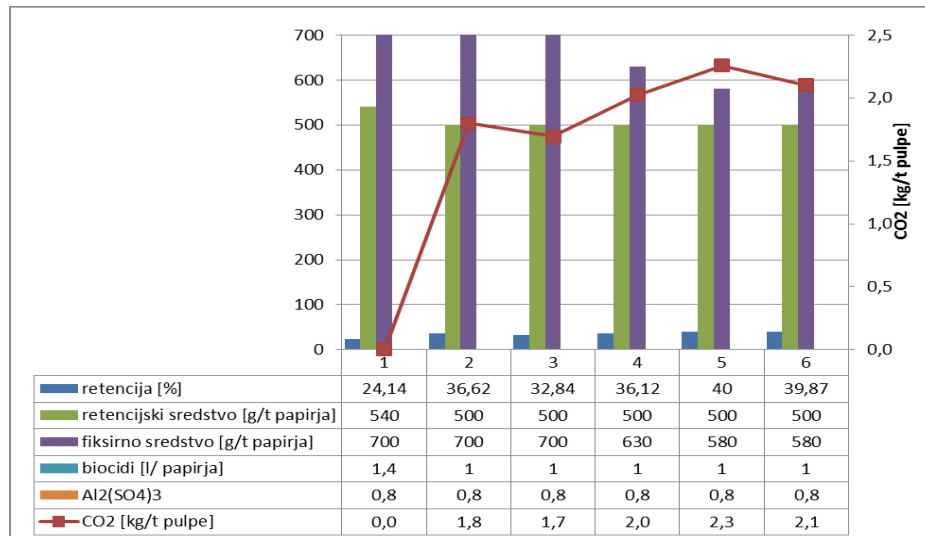
Slika 4: Primerjava Ca²⁺ ionov pred in po dodajanju CO₂ v papirno pulpo

Slika 4 prikazuje spremembo koncentracije Ca²⁺ ionov med dodajanjem CO₂ v papirno pulpo. Ob dodatku 1,9 kg CO₂/t pulpe v sistem, je količina Ca²⁺ ionov stabilnejša skozi celotno proizvodno linijo in znaša okoli 200 mg Ca²⁺/L.

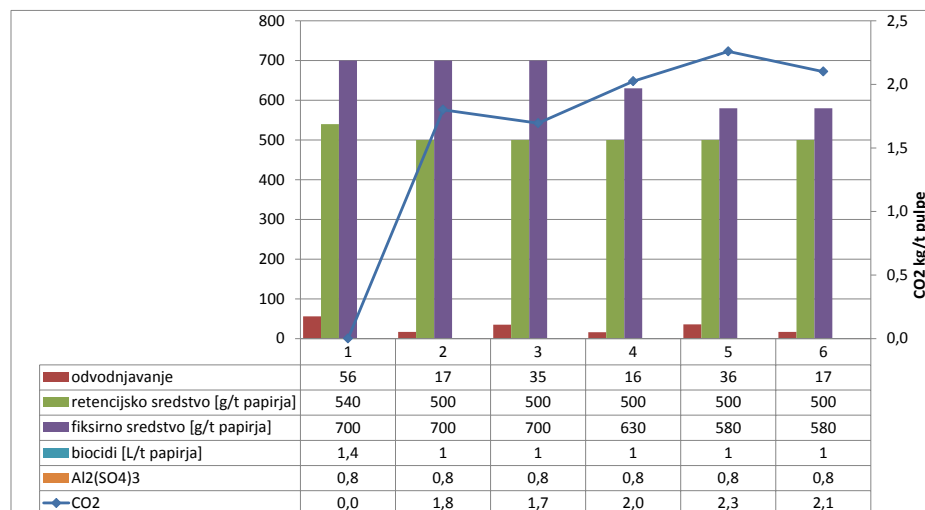
Standardni odklon koncentracije Ca²⁺ ionov je zmanjšan za približno 74 %. Razlika med najnižjo in najvišjo točko vsebnosti prostih Ca²⁺ ionov se je po dodatku CO₂ zmanjšala za okoli 82 %.

3.2 Vpliv dodajanja CO₂ v papirno pulpo na porabo kemikalij, retencijo in čas odvodnjavanja

Glavni namen dodajanja različnih količin CO₂ je povečanje retencije in zmanjšanje količine pomožnih sredstev (Slika 5). Rezultati eksperimentov so pokazali, da se je retencija povečala za približno 34 %, kljub zmanjšanju količine biocidov pri konstantni količini dodanega Al₂(SO₄)₃. V povprečju se je retencija povišala iz 24 % na približno 40 % kar kaže, da se z uvajanjem CO₂ poviša učinkovitost retencijskega sredstva. Čeprav na retencijo vpliva količina dodanega CO₂, ta korelacija ni popolna, saj nanjo vplivata tudi sestava recikliranih vlaken in lastnosti tehnološke vstopne vode.



Slika 5: Vpliv dodajanja CO₂ v papirno pulpo na porabo kemikalij in retencijo



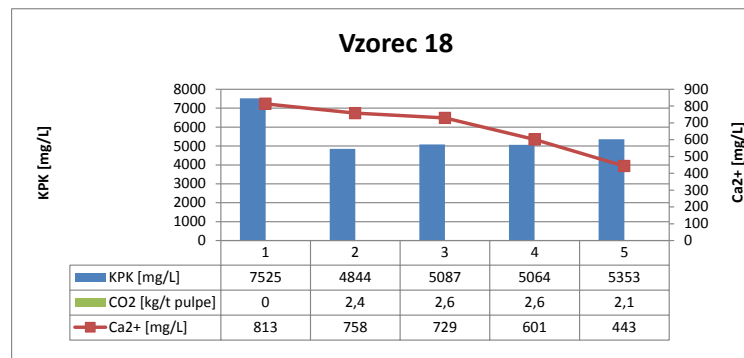
Slika 6: Vpliv dodajanja CO₂ v papirno pulpo na porabo kemikalij in čas odvodnjavanja

Dodatek CO₂ v papirno pulpo ugodno vpliva na čas odvodnjavanja (Slika 6). Ugotovili smo, da se je čas odvodnjavanja z uvajanjem CO₂ skrajšal za približno 70%, iz 56 s na 16 s, kljub zmanjšanju ali konstantni količini kemikalij, kot so aluminijev sulfat (Al₂(SO₄)₃), biocidi, fiksirna sredstva in retencijska sredstva. Krajši čas odvodnjavanja izboljša produktivnost, kar pomeni, da je učinkovitost proizvodnje direktno odvisna od uvajanja CO₂. Manjša količina dodanih kemikalij se odraža v manjši onesnaženosti odpadne vode. Uvajanje CO₂ izboljša učinkovitost kemikalij (retencijskih sredstev, fiksirnih sredstev,

biocidov, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), kar pomeni, da zadostuje že manjša količina kemikalij, skrajša se tudi čas odvodnjavanja.

3.3 Vpliv dodajanja CO_2 v papirno pulpo na KPK – kemijsko potrebo po kisiku

Na sliki 7 je prikazan učinek dodatka CO_2 v papirno pulpo na KPK vrednost za izbran vzorec 18. Vrednost KPK se zmanjša za približno 30%, iz 7525 mg/L na 5000 mg/L. Rezultat potrjuje, da kemijska stabilizacija papirne pulpe omogoča kakovostno produkcijo ob dodatku manj kemikalij in pomožnih sredstev in posledično manj obremenjuje odpadno vodo.



Slika 7: Vpliv dodajanja CO_2 v papirno pulpo na KPK vrednost vzorca 18

4. Zaključek

V raziskavi smo preučevali vpliv dodajanja CO_2 v papirno pulpo na procesne parametre in kakovost izdelave kartona. Izkazalo se je, da je uvajanje CO_2 v papirno pulpo učinkovito in ima več pozitivnih vidikov. pH vrednost je bila v povprečju zmanjšana in stabilizirana skozi celotno proizvodno linijo, kar je hkrati povzročilo povečanje alkalitete. Nihanje pH vrednosti okoli povprečja se je zmanjšalo za 20-30%, alkaliteta raztopine se je posledično zvišala za 20-30%.

Izmerjene vrednosti so bile nekoliko različne od tedna do tedna zaradi spremenljivih razmer v realni proizvodnji. Kakovost recikliranih vlaken kot vstopne surovine, ni vedno enaka. Tudi tehnološka (neobdelana, rečna) voda ima velik vpliv na proizvodnjo, razlikuje pa se glede na sezono, padavine, temperaturo.

Koncentracija Ca^{2+} ionov v filtratu se je po dodatku CO_2 zmanjšala in ustalila. Posledično se je izboljšala učinkovitost kemikalij, vrednosti KPK so bile nižje, enak proizvodni učinek pa je bil dosežen že z manjšo količino dodanih kemikalij, kar vodi do znižanja proizvodnih stroškov ter manjše obremenjenosti odpadne vode. Manj onesnažene vode je možno reciklirati in vrniti v proces. Dodatek biocidnih sredstev smo lahko zmanjšali zaradi omejene mikrobiološke aktivnosti (vpliv CO_2), zmanjšala se je retencija in skrajšal čas odvodnjavanja. Prednost uvajanja CO_2 v pulpo je tudi v tem, da zreducirana in stabilizirana količina Ca^{2+} ionov v papirni pulpi ne vpliva samo na manjšo porabo kemikalij, ampak tudi na boljšo strukturo kartona. Poleg tega se z zmanjšanjem Ca^{2+} ionov v filtratu poveča vsebnost Ca ionov v papirni pulpi in v končnem izdelku, tj. kartonu.

Z rezultati raziskave smo dokazali, da lahko z dodajanjem ogljikovega dioksida (CO_2) v papirno pulpo optimiziramo proizvodni proces kartona, izboljšava pa predstavlja učinkovit pristop k reševanju okoljskih in ekonomskih težav v papirni industriji.

Literatura

- [1] Rutar, V., Stare, T. (2003): Razvoj in uporaba kombiniranih retencijskih sredstev, Zbornik gozdarstva in lesarstva 70, 53-69.
- [2] Pokhrel, D., Viraraghavan, T. (2004): Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review, Science of the Total Environment, 37-58.
- [3] Ivanuš, A. (2004): Mikrobiologija v papirni industriji, Gospodarjenje z odpadki, letn. 13, št. 49, 7-11.
- [4] Novak, G. (1998): Papir, karton, lepenka, Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana.
- [5] Monte, M. C., Fuente, E., Blanco, A., Negro, C. (2009): Waste management from pulp and paper production in the European Union, Waste Management, 293-308.
- [6] Chlad, M.; Kramár, F., Ruzicka, K. (2005): Microbiological aspects in the paper industry, Papir A Celuloza, 96-97.
- [7] Chaudhary, A., Gupta, L.K., Gupta, J.K., Banerjee, U.C. (1998): Levanases for control of slime in paper manufacture, Biotechnology advances, 899-912.
- [8] Johansson, A.; Hallmans, G. (2001): Microflora in paperboard with various contents of recycled fibers, Nordic pulp and paper research journal, 40-45.
- [9] Ivanuš, A. (1998): Mikrobiološka problematika v papirni industriji, 2. Kongres mikrobiologov Slovenije z mednarodno udeležbo, 359-362.
- [10] Ivanuš, A. (1995): Mikrobiološka kakovost papirja, kartona in lepenke, 22. Mednarodni letni simpozij, Bled, 54-57.
- [11] Kulkarni, A.G., Mathur, R.M., Jain, R.K., Gupta, Abha (2003): Microbial slime in papermaking operations – problems, monitoring and control practices, IPPTA: Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association, 121-125.
- [12] Schenker, A.; Hassler, T., Lindqvist, P. (2007): New microbiological growth control treatment programme for the pulp and paper industry, Paper technology, 38-40.
- [13] Bennett, Chris (1988): Control of microbiological problems in the paper industry, International biodeterioration, 381-386.
- [14] Stranger – Johannessen, Maria (1984): The role of microorganisms in the formation of pitch deposits in pulp and paper mills, Research review paper and status report part 2: Waste treatment and pollution control, Biotechnology Advances, 319-327.
- [15] Holik, H. (2006), Handbook of Paper and Board, Weley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [16] Saucedo, V. M., Duarte, D. (2006): Dynamic Modelling of the Wet End Using CO₂ to Control Charge Properties, J. Pulp Pap. Sci 32(2), 66.
- [17] Messer Group GmbH. Weak acid, strong effect, WWW: http://www.messergroup.com/de/Daten/Fachbroschueren/Umwelt/Weak_acid_stron_effect.pdf. [Accessed 10. January 2010]
- [18] Hatcher, Herbert J. (1980): Biochemical substances as aids in process control, Tappi, 93-96.
- [19] Domingo, C., Loste E., Gómez-Morales, J., García-Carmona, J., Fraile, J. (2006): Calcite preparation by a high-pressure CO₂ carbonation route, J. of supercritical fluids, 202-215.
- [20] Jansson, Ann-Charlotte, Steel, Ken (2009): Carbon dioxide based applications for optimisation of calcium carbonate containing papermaking processes, Appita Annual Conference, 63rd Appita Annual Conference and Exhibition – Conference Technical Papers, 315-319.
- [21] Patent search – Patent Attorneys – Patent Applications. WWW: <http://www.patents.com/Process-stabilizing-PH-a-pulp-suspension-producing-paper-stabilized-pulp/US6991705/en-US/>. [Accessed 3. February 2010]

- [22] Leigraf, C., Besser, J., Kleemann, S. (2002): CO₂ for pH-stabilization in specialty paper production through using of adalka process, *Wochenblatt fur Papierfabrikation*, 130(11-12), 772.
- [23] Oulé K. Mathias, Dickman Michael, Arul Joseph (2010): Microbicidal Effect of Pressurized CO₂ and the Influence of Sensitizing Additives, *European Journal of Scientific Research*, 570-582.
- [24] Freepatents Online. WWW: <http://www.freepatentsonline.com/EP1816259.html>. [Accessed 25. May 2010].
- [25] S. R. Grist, R. J. Canty: Carbon dioxide in pulp/paper mill stocks: fix or fizz?, Consultant Chemist.