

LIDIA ANTKOWIAK

## Źródła produktów żywicznych — stan obecny w świecie i w Polsce

**D**o produktów żywicznych należą kalafonia, terpentyna i olej flotacyjny. Do II wojny światowej większe znaczenie miała terpentyna, gdyż jako surowiec znajdowała szersze zastosowanie. Obecnie nastąpiło przewartościowanie tych produktów. Wzrosło zainteresowanie kalafonią, natomiast drogą terpentynę balsamiczną można nieraz z powodzeniem zastąpić tańszymi związkami syntetycznymi. Z uwagi na to chcąc wykazać możliwości produkcji oraz znaczenie produktów żywicznych należy uwzględnić przede wszystkim możliwości produkcji i znaczenie kalafonii. Obecnie w rozwiniętych krajach zużywa się na głowę mieszkańca 1,8 kg kalafonii (8). Zużycie jej jest miarą technicznego rozwoju danego kraju.

W zależności od sposobu przerobu żywicy uzyskujemy kalafonię o różnych właściwościach chemicznych. Znane są cztery źródła otrzymywania produktów żywicznych. Trzy z nich to żywica naturalna w różnych postaciach oraz produkty naftopochodne. **Kalafonia balsamiczna** produkowana na drodze destylacji z parą wodną z żywicy balsamicznej jest najdroższa, ale i pod względem właściwości chemicznych i możliwości zastosowania najwartościowsza, gdyż bez uszlachetniania nadaje się do syntezy chemicznej.

Wydajność kalafonii balsamicznej produkowanej na drodze destylacji z parą wodną wynosi od 65 do 80%. W Polsce po złagodzeniu normy na żywicę co nastąpiło w 1979 r. wydajność wynosi około 60%.

**Kalafonia ekstrakcyjna** produkowana na drodze ekstrakcji z karpiny przemysłowej jest znacznie ciemniejsza i gorsza pod względem chemicznym od kalafonii balsamicznej. Kalafonia ekstrakcyjna nadaje się jedynie do produkcji klejów papierniczych i lakierów oraz płyt gramofonowych. Dopiero uszlachetnianie czyni ją bardziej przydatną.

Istnieją przemysłowe sposoby jej rozjaśniania za pomocą furfurołu, ziemi krzemkowej i węgla aktywowanego. Jedyną metodą do przyjęcia w Polsce jest metoda oparta na stosowaniu ziemi krzemkowej, gdyż u nas od lat brakuje furfurołu, natomiast metoda oparta na stosowaniu węgla aktywowanego jest niewygodna. W obecnej sytuacji nie warto

rozważać problemu uszlachetniania kalafonii ekstrakcyjnej, tym bardziej iż istnieje możliwość produkcji taniej kalafonii z oleju talowego — odpadu pochodzącego z przemysłu celulozowo-papierniczego, produkującego celulozę z drewna metodą siarczanową przy użyciu NaOH, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Zaletą tej produkcji polega m.in. na tym, iż wykorzystuje się kłopotliwe odpady, bardzo szkodliwe dla środowiska i trudne do zlikwidowania (11).

**Kalafonia talowa** jest pod względem barwy tylko nieco gorsza od kalafonii balsamicznej. Charakteryzuje się wysokim stopniem krystalizacji co jest niewskazane w przemyśle papierniczym. Mankament ten można usunąć stosując siarkę albo wzmacniając kleje papiernicze dodatkiem bezwodnika maleinowego, który przeciwdziała krystalizacji.

Poza tym kalafonia talowa jest zanieczyszczona siarką i dlatego proces jej modyfikacji jest bardziej energochłonny, stąd bardziej kosztowny niż proces modyfikacji kalafonii balsamicznej. Mimo to produkcja kalafonii talowej łącznie z jej uszlachetnianiem jest najtańsza w porównaniu z trzema pozostałymi możliwościami (2, 6). Z tych względów świat nastawia się na produkcję kalafonii talowej i z biegiem lat procentowy udział tej kalafonii w ogólnej produkcji będzie rósł.

Wydajność tej produkcji wynosi 37% (33% jasnej kalafonii i 4% kalafonii ciemnej) (5), a poza tym obok kalafonii można dodatkowo uzyskać z posiarczanowych mydeł żywicznych i z pakuł po destylacji oleju talowego fitosterole, które mają duże znaczenie jako składniki środków farmakologicznych i kosmetycznych. Szczególnie poszukiwany jest  $\beta$ -sitosterol (9).

Kalafonia i żywice syntetyczne produkowane na bazie ropy naftowej nie mogą konkurować z naturalnymi zarówno w cenie jak i w dostawach, nie mogą też być 100% substytutami. Wszystkie syntetyczne produkty żywiczne, wyprodukowane do tej pory, znacznie odbiegają swoimi właściwościami chemicznymi i możliwościami zastosowania od kalafonii balsamicznej względnie talowej. Wynika to z niedostatecznych możliwości technologicznych.

Przy obecnym rozwoju przemysłu zwykła kalafonia jako surowiec jest stosowana coraz rzadziej, a coraz częściej stosuje się do dalszego przerobu kalafonię zmodyfikowaną (uszlachetnioną), czyli kalafonię stabilną pod względem chemicznym.

Łatwość z jaką wtórne kwasy żywiczne wchodzące w skład kalafonii przyłączają tlen z powietrza jest znaczną wadą podczas jej stosowania w technice (11). Dla niektórych bowiem celów poszukiwane są kalafonie nie tylko jasne i o odpowiednich temperaturach mięknięcia oraz jak najwyższych liczbach kwasowych, lecz również o stałym składzie chemicznym. W celu otrzymania bardziej stabilnej kalafonii stosuje się najczęściej reakcję wodorowania, dysproporcjonowania i polimeryzacji kwasów żywicznych. Znane są również łagodniejsze sposoby podwyższania jakości kalafonii na drodze rafinacji (1).

Dysproporcjonowanie kalafonii polega na rozerwaniu podwójnych wiązań i nieodwracalnych zmianach w cząsteczce kwasów żywicznych. W podwyższonej temperaturze i w obecności katalizatora atomy wodoru cząsteczki kwasu abietynowego ulegają odczepieniu w miejscu podwójnego wiązania i w ten sposób przekształcają ją w cząsteczkę kwasu dehydroabietynowego. Odłączone atomy wodoru są natychmiast absorbowane przez bar-

dzo aktywne wiązania podwójne innej cząsteczki kwasu abietynowego i tworzy się stosunkowo trwałe kwas dwuhydroabietynowy a w niektórych przypadkach nawet czteroabietynowy. Głównym składnikiem kalafonii dysproporcjonowanej jest kwas dehydroabietynowy. W procesie dysproporcjonowania bardzo ważną rolę odgrywają warunki i katalizatory reakcji. Dysproporcjonowanie kalafonii przebiega w temperaturze 285°C w czasie 6 godzin przy zastosowaniu 0,1% selenu lub 0,5% siarki w przeliczeniu na kalafonię wyjściową. Choć selen daje bardziej stabilne produkty ekonomiczniejsze jest stosowanie siarki, choć kalafonia nabiera nieprzyjemnego zapachu, którego można się pozbyć (2).

Stosowanie uszlachetnionej kalafonii pozwala osiągnąć lepsze produkty finalne, ale również pozwala na zmniejszenie jej zużycia w porównaniu ze zwykłą kalafonią. Przykładem tego może być produkcja wzmocnionych klejów papierniczych ze zmodyfikowanej kalafonii. W tym przypadku zaoszczędza się około 50% kalafonii w porównaniu z klejami zwykłymi, wytworzonymi z kalafonii niezmodyfikowanej (7). Jest to znacząca oszczędność zważywszy, iż w Polsce w 1990 r. zapotrzebowanie na kleje papiernicze wynosiło 14 tys.ton. Kleje papiernicze można również produkować ze zmodyfikowanej kalafonii talowej bezwodnikiem maleinowym i trójetanoloaminą lub mocznikiem (6).

Kalafonia znajduje zastosowanie w 70 gałęziach przemysłu. W dużych ilościach zużywa się ją do produkcji papieru i mydła. Obecnie, przy tradycyjnej metodzie produkcji, na 1 tonę papieru zużywa się 16 kg kalafonii, zaś stosowanie zmodyfikowanej kalafonii za pomocą bezwodnika maleinowego pozwala zaoszczędzić od 30 do 50% kalafonii. Dobre mydło musi zawierać od 9 do 12% kalafonii. Uznaje się stosowanie kalafonii do produkcji mydła za marnotrawstwo i zaciąganie techniczne. Istnieją kraje, w których stosuje się inne zastępcze substancje.

Kalafonia jest surowcem do produkcji linoleum, olejów, smarów, sztucznego pokostu, smoły piwowskiej, farb, lakierów, atramentów, lepów, kitów, maści i materiałów izolacyjnych dla przemysłu elektronicznego. Znajduje zastosowanie przy wyrobie mas plastycznych, folii, sztucznego kauczuku. Dodatek kalafonii zwiększa odporność opon na mróz i przedłuża trwałość o 50%. Zaopatrzenie zakładów w stosunkowo niewielkie, ale wystarczające ilości kalafonii jest bardzo ważne dla poszczególnych gałęzi przemysłowych a tym samym dla całej gospodarki (3, 11).

Najważniejszym surowcem do produkcji kalafonii jest **żywica balsamiczna**. Wszystkie dane o rozmiarze produkcji żywicy są przybliżone i mogą być przestarzałe, gdyż nie wszystkie kraje prowadzą statystykę dotyczącą tej produkcji. Nieraz spotyka się nawet w literaturze sprzeczne informacje (3).

Obecnie najznaczniejszym producentem żywicy (400 tys.t/r. a zarazem eksporterem kalafonii są Chiny. Kalafonia z Chin cieszy się dużym popytem, gdyż jest tania i spełnia warunki standardu światowego. Początkowo Chiny zaopatrywały przede wszystkim rynek japoński, a obecnie Chiny zaopatrują również Europę.

Innymi producentami żywicy są kraje leżące na terenie byłego ZSSR (220 tys.t/r., Portugalia (78 tys.t), Indie (27 tys.t), Meksyk (28 tys.t), Hiszpania (17 tys.t) i inne jak Grecja, Indonezja, Pakistan, Wietnam. Do krajów gdzie pozyskuje się pewne ilości żywicy należą Honduras, Gwatemala, Nikaragua, Korea, Kuba i Turcja. Kraje, które w przeszłości były

potentatami w produkcji żywicy USA (3,5 tys.t) i Francja (2 tys.t) pozyskują jej niewielkie ilości. Brazylia, gdzie rozpoczęto żywicowanie w 1980 r., a w 1985 r. pozyskano 45 tys.t ma w przyszłości po zalesieniu kraju sosnami *P. ellioti* i *P. oocarpa* pozyskiwać około 400 do 500 tys. t żywicy rocznie.

Wzrost kosztów żywicowania sprawił, iż pozyskiwanie żywicy balsamicznej w wielu uprzemysłowionych krajach przestało się opłacać. USA było niegdyś największym producentem kalafonii balsamicznej, a obecnie wytwarza tyle ile jest potrzebne do specjalnego przeznaczenia. Francja, która w 1935 r. była po USA drugim liczącym się w świecie producentem kalafonii balsamicznej teraz jest obok Anglii, Japonii i Niemiec największym importerem. Światowa produkcja kalafonii balsamicznej wynosi obecnie około 855 700 t, co stanowi 65% ogólnej produkcji (3, 4).

Oprócz żywicy balsamicznej innym źródłem kalafonii i terpentyny, niegdyś ważnym, dziś odgrywającym mniejszą rolę jest **karpina przemysłowa**. W historii rozwoju tego przemysłu zaznaczyły się dwa kierunki. Najpierw produkowano kalafonię z karpiny przemysłowej, następnie przeżywiczano karpy, co praktykuje się przede wszystkim w USA. W wyniku przeżywiczania, w przeciągu dwóch lat kumuluje się w korzeniach taka ilość żywicy, która w normalnych warunkach tworzyłaby się przez okres co najmniej 25 lat.

W świecie większe ilości kalafonii ekstrakcyjnej produkuje się obecnie w USA (61 700 t) i pewne ilości w krajach byłego ZSSR. Oblicza się iż masa tej kalafonii stanowi 5% ogólnej produkcji (3, 4).

Odkąd podaż kalafonii balsamicznej i ekstrakcyjnej nie wystarczała na zaspokojenie potrzeb dynamicznie rozwijającego się, po II wojnie światowej, przemysłu gumowego, chemicznego, tworzyw sztucznych, producenci kalafonii i terpentyny zwrócili uwagę na **surowy olej talowy** i terpentynę siarczanową.

Światowa produkcja oleju talowego wynosi około 1500 tys.t rocznie, a terpentyny siarczanowej, rektyfikowanej 170 tys. t/r. W rozwoju tej gałęzi przemysłu, na przestrzeni lat, obserwuje się stały wzrost produkcji. Wzrost ten był możliwy dzięki zwiększeniu odzyskiwania mydeł żywicznych i terpentyny siarczanowej w celulozowniach. W wielu krajach nadal mydła żywiczne traktuje się jak odpady i obciąża nimi środowisko. W USA uzyskano wysoką produkcję kalafonii talowej między innymi dzięki produkowaniu celulozy z drewna sztucznie przeżywiczonego przy zastosowaniu gramoksonu (parakwatu).

Obecnie produkuje się w świecie 399 700 t kalafonii talowej czyli około 30% ogólnej masy. Głównymi producentami tej kalafonii są: USA, Kanada, Kraje Skandynawskie, Japonia, Niemcy, Francja, Holandia, Austria, Włochy, Wielka Brytania, Bułgaria i Rumunia (3).

Światowy rynek uzupełnia się dostawami żywic syntetycznych opartych na **produktach naftopochodnych**. Produkcję tę rozpoczęto w Japonii wg patentu z 1970 r. W 1975 r. wyprodukowano 100 tys. t, zaś w 1978 130 tys. t. W krajach byłego ZSSR produkuje się "glutimal", który następnie przerabia się na kleje papiernicze. W Bułgarii, w Welingradzie produkuje się substytut kalafonii "apriken" oraz sztuczną żywicę "pyrolen". Żywica ta może w wielu wypadkach zastąpić kalafonię, ale nie może być stosowana do produkcji kleju papierniczego, gdyż nie ma grup COOH, a więc nie zmydla się.

Największym producentem sztucznych żywic jest USA, gdzie w 1978 r. wyprodukowano 260 tys.t, w tym samym czasie we Francji 100 tys.t, a w Holandii 56 tys.t (3, 4).

W krajach produkujących kalafonię nie obserwuje się stabilności produkcji. Procentowy udział, w ogólnej produkcji, jakiegoś rodzaju kalafonii zależy od koniunktury. Najlepiej to widać na rynku amerykańskim. Jeśli drożeje ropa naftowa, wtedy większe nakłady przeznaczają się na sztuczne przeżywczenie drewna i produkcję kalafonii talowej, jeśli ropa naftowa tanieje na rynek dostarcza się więcej substytutów kalafonii.

W Polsce największe pozyskanie żywicy odnotowano w 1961 r. (24 337 t). Obecnie pozyskujemy około 8 tys.t żywicy, przy krajowym zapotrzebowaniu na kalafonię w wysokości około od 22 do 24 tys.t i terpentyny około 5 tys.t na rok.

W Polsce najwięcej kalafonii zużywa przemysł papierniczy (10 tys.t) i sztucznego kauczuku (8 tys.t). Spadek produkcji żywicy w Polsce jest spowodowany przede wszystkim czynnikami ekonomicznymi. W 1992 r. wyprodukowano w Polsce 470 t kalafonii balsamicznej.

Oдноśnie produktów żywicznych otrzymywanych z sosnowej karpiny przemysłowej sytuacja przedstawia się podobnie jak w przypadku żywicy balsamicznej. Największe pozyskanie karpiny odnotowano w 1964 r. 116 tys. m<sup>3</sup> uzyskując z tego przeszło 9 tys.t kalafonii ekstrakcyjnej i około 2 tys.t terpentyny ekstrakcyjnej. Od 1969 r. wskutek kurczących się zasobów karpiny, produkcja kalafonii ekstrakcyjnej sukcesywnie z roku na rok spadała.

W 1992 r. wyprodukowano 340 t kalafonii ekstrakcyjnej (w Spychowie). Obecnie zakład ten jest w likwidacji. Zakład w Czarnej Wodzie nie produkuje kalafonii ekstrakcyjnej od 1990 r. a przyczyną zaniechania produkcji jest tak jak i w Spychowie brak zbytu. W Polsce mamy sześć celulozowni pracujących metodą siarczanową: w Kostrzynie, Kaletach, Krapkowicach, Ostrołęce, i w Świeciu. Celulozownie te dostarczają około 14 tys.t oleju talowego oraz około tysiąca t terpentyny siarczanowej, jednak wykorzystanie ich w naszym kraju jest niewielkie. Pewną część surowego oleju talowego zużywa przemysł krajowy przerabiając na kalafonię talową. Pozostałą część oleju talowego sprzedajemy za granicę, zaś importujemy kalafonię i kleje papiernicze. Surową terpentynę siarczanową eksportujemy, bądź niewielkie jej ilości wykorzystujemy w macierzystych zakładach do gaszenia piany. Przyczyną takiej sytuacji jest brak mocy przerobowych (10).

W 1992 r. wyprodukowano w Polsce 757 t kalafonii talowej, z czego przeszło połowę wykorzystano do produkcji klejów papierniczych. W Polsce w 1992 r. w sumie wyprodukowano 1567 t kalafonii przy zapotrzebowaniu, jak już tutaj wspomniano od 22 do 24 tys. na ten cenny produkt.

## Literatura

1. **Adamczak B.:** Z badań nad rozjaśnianiem i utwardzaniem kalafonii balsamicznej i ekstrakcyjnej, Prace Instytutu Technologii Drewna, R.XV, Z.4 (48), 1968 r.
2. **Babicki R., Adamczak B.:** Badania laboratoryjne dysproporcjonowania kalafonii sosnowej, Prace Instytutu Technologii Drewna, R. XVIII, Z. 3 (59), 1971 r.

3. **Grochowski W.:** Uboczna produkcja leśna, Warszawa, PWN, 1990 r.
4. **Hevers J.:** Vom Riss zum Rohharz, Braunschweig. 1992 r.
5. **Kamiński E., Głowacki S.:** Perspektywy rozwoju produkcji kalafonii talowej w Polsce, Postępy techniki w leśnictwie, XXIV, 1975 r.
6. **Mosio-Mosiewski J.:** Materiały z sympozjum na temat: Żywice naturalne ich pozyskiwanie i racjonalne zużycie, Poznań, 1984 r.
7. **Siwek K.:** Modyfikacja kalafonii jako sposób obniżenia jej zużycia w klejach papierniczych, Dane bibliograficzne jak wyżej.
8. **Stephan G.:** Die Nutzung lebender Bäume in den Tropen zur Gewinnung von Industrie-  
rohstoffen, Beiträge f.d. Forstwirtschaft, Heft I, 1978 r.
9. **Surma-Ślusarska B., Surewicz B.:** Mydła żywiczne jako źródło fitosteroli, Materiały  
z sympozjum na temat: żywice naturalne, ich pozyskiwanie i racjonalne zużycie,  
Poznań, 1984 r.
10. **Surma-Ślusarska B., Surewicz W.:** Pozyskiwanie i zagospodarowanie oleju talowego  
i terpentyny siarczanowej w kraju, Dane bibliograficzne jak wyżej.
11. **Surmiński J.:** Żywica naturalna, jej składniki i ich przemiany, Poznań, Skrypty  
Akademii Rolniczej w Poznaniu, 1989 r.

*Z Katedry Użytkowania Lasu  
Akademii Rolniczej w Poznaniu*