

CELULOZA I TEHNOLOGIJA PAPIRA

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Tehnologija celuloze

Priprema drva za proizvodnju celuloze

- doprema, istovar i skladištenje drva
- skraćivanje trupaca, uklanjanje kore
- usitnjavanje: proizvodnja sječke

Skladištenje drva treba biti što kraće i isključivo na suhom i drenažnom prostoru (drvo ne smije ležati na vlažnom tlu, tako se izbjegava truljenje drva i propadanje vlakana). U skladištu među trupcima mora cirkulirati zrak.

Drvo se može skladištiti i u obliku *sječke*. Drvu se najprije ukloni kora pa se ono što prije usitnjava i iz njega se proizvodi sječka. Opasnost je biološko propadanje sječke nakon pripreme zbog prisutnosti vlage i razvoja mikroorganizama. Preporučuje se što prije obraditi napravljenu sječku.

Uklanjanje kore (otkoravanje) mehanički je postupak odvajanja kore s trupaca prije usitnjavanja.

Dopremljeno drvo najprije se pere da bi se uklonile nečistoće kao što je zemlja, pijesak, ostaci lišća, smole, kukci itd. Nakon pranja, drvo se još dodatno vlaži vodom jer se tako lakše uklanja kora.

Razlog uklanjanja kore: kora i liko sadrže malo celuloze (10-20 %), a štetili bi procesu dobivanja celuloznih vlakana jer bi samo „zaprljali” vlakna, a dobila bi se i vlakna slabijih mehaničkih svojstava.

Vrste otkoravanja:

- strojno ili ručno otkoravanje pomoću maklji
- frikcijsko otkoravanje
- hidrauličko otkoravanje
- frikcijsko-hidrauličko otkoravanje
- kemijska obrada kore



Primjer razlike u otkoravanju: teško se otkorava grab (tvrdo drvo), a lako topola (meko drvo).

Otkoravanje pomoću maklji: najstariji način otkoravanja, provodi se pomoću noževa sličnih srp, rijetko se provodi u industrijskim uvjetima (sporost postupka, opasnost za radnike, veliki gubitak drvne mase (do 15 %)).

Friksijsko otkoravanje: kora se skida pomoću frikcije (trenja), dolazi do trenja zbog međusobnog doticanja trupaca i doticanja trupaca sa stijenkama uređaja. Moguće je provesti suho i mokro otkoravanje, upotrebljava se drvo dužine od 1 do 2 metra.

Uređaji: rotirajući bubnjevi ili međusobno povezani bunker (drvo se u njima pomiče i ide iz jednog u drugi bunker).

Ovo je vrlo prikladan postupak zbog najmanjeg gubitka drvne mase (1-2 %).

Hidrauličko otkoravanje: kora se uklanja pod djelovanjem mlazova vode pod tlakom, drvo dolazi između dva valjka koji ga okreću, a jaki mlaz vode s njega skida koru.

Friksijsko-hidrauličko otkoravanje: postupak je kombinacija hidrauličke i friksijske metode.

Kemijska obrada kore: kemijsko sredstvo, koje je u tekućem obliku, ubrizgava se i prolazi kroz stanice pod korom, žive stanice odumiru, kora se suši i kasnije se lako odvaja.

Kora se često upotrebljava za izradu briketa (za grijanje) te u vrtlarstvu (za malčiranje). Za ovakvu se primjenu češće koristi kora dobivena suhim postupcima otkoravanja jer je nije potrebno sušiti nakon otkoravanja.

Kora se može i odmah spaliti u tvornici celuloze da se dobije energija za rad samog postrojenja za proizvodnju celuloze ili se otprema drugdje za tu svrhu.

Proizvodnja sječke

Operacija usitnjavanja drva za proizvodnju vlakana. Od otkorenog se drva udarcima noževa dobiva **sječka** (eng. *wood chips*).

Usitnjavanje se provodi se na strojevima koji se zovu **sjeckalice** (sjekirostrojevi), eng. *chipper*.

Važno je da usitnjeno drvo, tj. sječka, bude optimalnih dimenzija:

- duljine od 20 do 30 mm
- širine od 10 do 20 mm
- debljine od 3 do 5 mm

te da komadići budu što jednoličniji po veličini.



Zaostali se krupniji dijelovi ponovo usitnjavanju, a sporedni je proizvod piljevina.

Proizvodnja celuloze

<https://www.youtube.com/watch?v=PnpY4iVY-F4>

1. rušenje stabala
2. uklanjanje kore
3. proizvodnja sječke
4. kuhanje celuloze
5. uklanjanje lignina
6. pranje i bijeljenje celuloze



<https://www.youtube.com/watch?v=2Uh3XIadm1A>



The Making of Pulp



IdForestProducts
1.79K subscribers

Subscribe

👍 2.7K | 🗨️ | ➦ Share | ⬇️ Download | ⋮

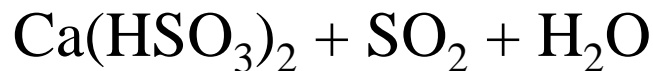
Dobivanje celuloze sulfitnim postupkom

Proizvodnja sulfitne celuloze može se podijeliti u sljedeće radne operacije:

1. priprema drva – istovar i skladištenje, otkoravanje i usitnjavanje u sječku
2. pripremanje tekućine za kuhanje – priprema bijelog luga
3. kuhanje sječke u bijelom lugu
4. pranje i pročišćavanje skuhane celuloze
5. bijeljenje i oplemenjivanje celuloze

2. pripremanje tekućine za kuhanje – priprema bijelog luga

Kemijski sastav tekućine za kuhanje:



To je bijeli lug, tj. kalcijev hidrogensulfitni lug.

Postoji ova kemijska ravnoteža: $\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$

Priprema kiseline za kuhanje počinje apsorpcijom SO_2 u visokom tornju, koji je ispunjen vapnencem u kojem se voda prelijeva odozgo, a SO_2 dolazi s druge strane tornja, stvarajući sulfitnu (sumporastu) kiselinu:



Nastala sulfitna kiselina reagira s vapnencem stvarajući topljivi kalcijev bisulfit:



Pritom ostaje slobodni SO_2 . Ovakva se kiselina naziva toranjskom kiselinom. Važno je da se voda jednolično raspoređuje po površini presjeka tornja.

Kad voda dospije do dna tornja, počinje se uvoditi SO_2 jer djelovanjem suhog plina na suhi vapnenac vrlo lako nastaje gipsanje, pa je daljnji rad onemogućen. Kamen može biti čisti vapnenac CaCO_3 i MgCO_3 , tj. dolomitni vapnenci.

3. kuhanje sječke u bijelom lugu

Sulfitni proces dobivanja celuloze

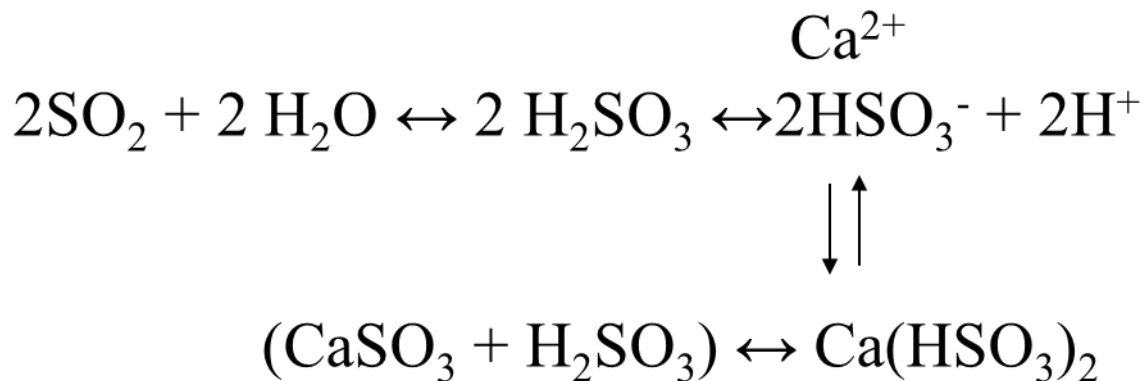
Kuhanje je diskontinuirano i odvija se u stojećim kuhačima od čeličnog lima.

Radne operacije ciklusa kuhanja su:

1. punjenje kuhača sječkom
2. punjenje kiselinom
3. zatvaranje kuhača
4. zagrijavanje parom do određene temperature i pritiska
5. smanjivanje pritiska
6. otpuštanje podlužnice
7. pražnjenje kuhane mase

Kiselina za kuhanje sastoji se od smjese sirove kiseline i otpadnih plinova procesa kuhanja. Razlikuje se od sirove kiseline po povećanoj količini otopljenog SO₂ i prisustva organske tvari. Za vrijeme procesa kuhanja, sastav kiseline stalno se mijenja zbog potroška bisulfitnog iona i Ca-iona za kemijsku reakciju, zatim zbog otpuštanja otopljenog plinovitog SO₂, a i zbog novonastalih produkata koji prelaze u otopinu.

Dakle, kuhanje drva vrlo je složen kemijsko-fizikalni proces:



Glavna je zadaća kuhanja *izoliranje vlakana*, kao elemenata građe drva, u neoštećenom stanju, uz istodobno odvajanje neceluloznih sastojaka što ovisi o vrsti željene tehničke celuloze.

Tijekom procesa važno je da:

a) kiselina prođe u sječku

b) dođe do sulfonacije i otapanja nastale lignosulfonske kiseline (prilikom delignifikacije, tj. izdvajanja lignina)

c) dođe do izdvajanja same celuloze

Prilikom ovog postupka dolazi i do odvajanja lignina od ostalih sastojaka u drvu: **delignifikacija drva**

Delignifikacija je kemijski proces kojim se iz drva izdvaja lignin: ostat će celuloza. Tako će se razrušiti struktura drva i dobit će se celulozna vlakna kemijskim putem. Razdvajanje celuloznih vlakana od lignina pospješuje se mehaničkim djelovanjima.

Dolazi do delignifikacije pomoću kalcijevog hidrogensulfita.

Događa se prijelaz lignina u otopinu u obliku lignosulfonske kiseline u dva koraka:

a) sulfitna kiselina iz hidrogensulfitnog luga veže se za čvrsti lignin iz drva pa nastaje lignosulfonska kiselina: $R-SO_3H$ gdje je R ligninski ostatak.

U ovom je koraku lignosulfonska kiselina vezana za ugljikohidratnu komponentu drva i još nije topljiva, nastaje čvrsta lignosulfonska kiselina.

b) pod utjecajem povišene temperature u kotlovima za kuhanje i hidrolizom pod utjecajem sulfitne kiseline, puca veza lignosulfonske kiseline i ugljikohidratne komponente drva. Sada lignosulfonska kiselina postaje topljiva i tako se odvaja od ostalih komponenti drva.

Lignosulfonska kiselina jača je od sulfitne kiseline pa potiskuje kalcijev ion iz kalcijevog hidrogensulfitna, neutralizira se i nastaje *kalcijev lignosulfat* $\text{Ca}(\text{RSO}_3)_2$ gdje je R ligninski ostatak.

To je sada *oblik lignina u crnom lugu* (eng. *black liquor*) nastalog iz drva ovim postupkom delignifikacije.



Hemiceluloze se pri kiselom kuhanju gotovo potpuno razgrade do monosaharida. Njihovo se prisustvo može odrediti određivanjem sadržaja šećera u crnom lugu.

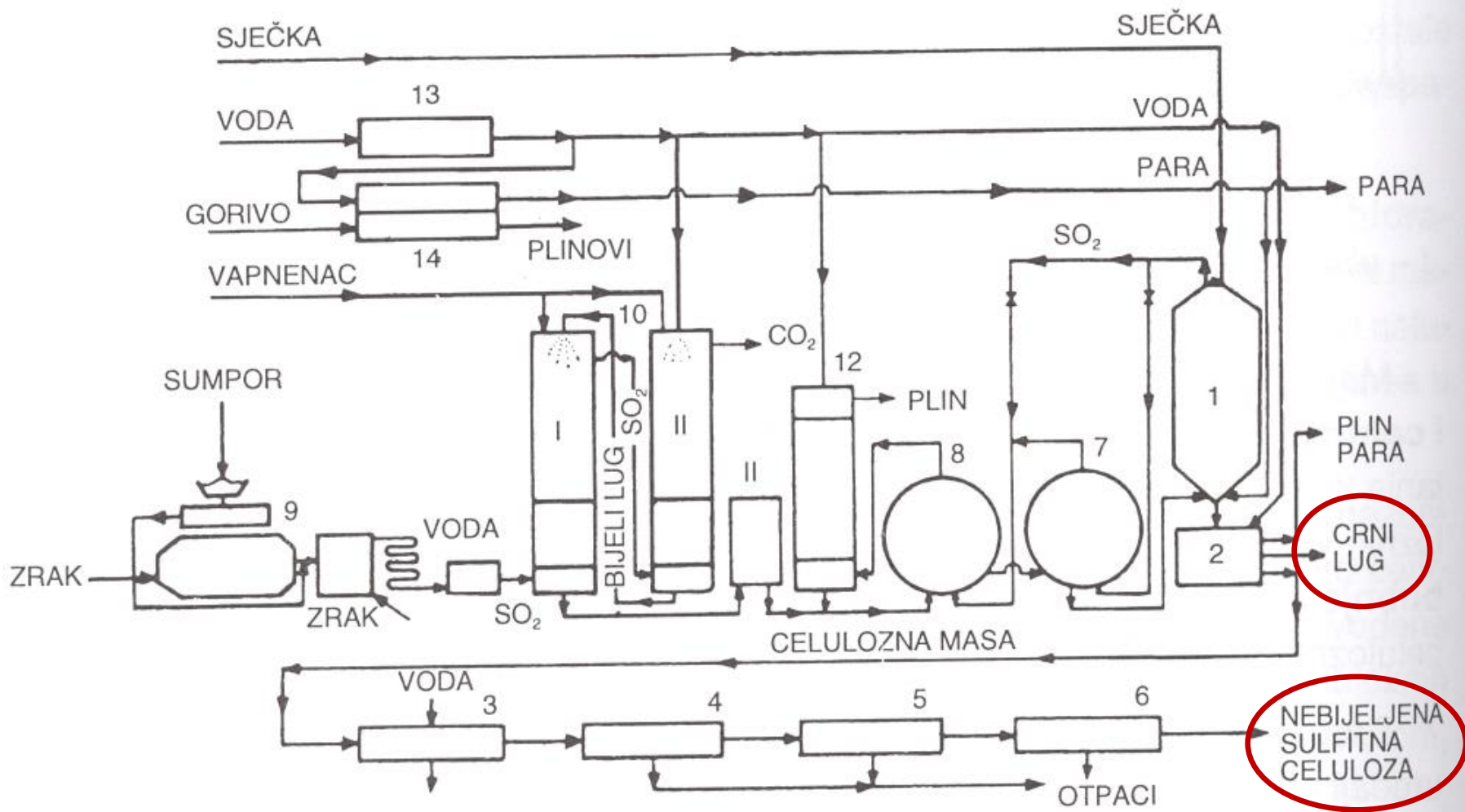
Kuhači su bili prvo ležeći i okretali su se oko horizontalne osovine. Pretežno se koriste stajaći kuhači u koje se doprema sječka iz silosa i kroz lijevak pada u kuhač. Ovo je punjenje slobodnim padom i da bi se sječka bolje vrtjela u kuhaču, tlači se pomoću pare od 3 atm., a usput se sječka i zagrije na 50-80 °C.

S gornje strane kuhača, ulazi kiselina i mora postojati stalna cirkulacija radi jednolikog zagrijavanja. Potrebno je odstraniti zrak u sječki prije kuhanja jer on onemogućuje prodor kiseline u drvo i time otežava proces namakanja.

Provodi se kontrola procesa kuhanja koja se sastoji od nekoliko dijelova.

Kontrolira se:

1. količina sječke
2. količina kiseline
3. nivo kiseline u kuhaču
4. temperatura za vrijeme kuhanja
5. tlak za vrijeme kuhanja
6. sastav kiseline za kuhanje
7. promjena sastava kiseline za vrijeme kuhanja
8. temperatura i pritisak pare
9. nivo, pritisak i temperatura u visokotlačnoj i niskotlačnoj posudi
10. tvrdoća proizvedene celuloze



Shema proizvodnje sulfitne celuloze s kalcijevom osnovom

4. pranje, čišćenje i odvodnjavanje celulozne mase

Celulozna se masa nakon otpuštanja podlužnice (otpadnog sulfitnog luga) otpušta u posebne jame gdje se vrši daljnje pranje. Dno takvih celuloznih jama obloženo je šupljikavim pločicama otpornim na kiselinu s rupama i celulozna se masa ispiru mlazovima vode. Masa još uvijek ima ostatke grančica, kvrga, kore i lika pa se mora još odvesti na grubo i fino sortiranje.

Vlakna se zatim razvlaknuju i separiraju mehaničkim ili hidrauličkim načinom. Za kasnije fino sortiranje, služe centrifugalni sortireri koji se sastoje od cilindričnog sita kroz čije otvore prolaze fina vlakna djelovanjem centrifugalne sile.

Pročišćena masa odvodi se u spremnike i dalje na strojeve za odvajanje vode i sušenje do ukupno 88 % suhoće. Otpadne je vode nužno pročistiti pa ponovo koristiti ili kvalitetno obrađene ispustiti u odvodne sustave.

Glavni dijelovi stroja su:

- a) mokra skupina - sito
- b) sušna skupina – preša

Masa dolazi na sito u okvirima koje se nalazi između dva valjka. Sito je metalna tkanina od nerotirajućeg čelika, a ispod je natočno korito za odvod vode. Stvara se mali podtlak putem tzv. vakuum ormarića. Odvođena celuloza nakon vakuum ormarića dolazi među valjke, koji imaju isto prvo podtlak, a kasnije ne.

Iza sita slijedi preša prevučena pustom. Preše imaju sve veći tlak, a kako se ide bliže kraju, i nakon visokotlačne preše, dobije se 45-52 % apsolutno suhe celuloze.

5. bijeljenje celuloze

Bijeljenje je postupak naknadne obrade celuloze radi poboljšanja bjeline.

Da bi se bjelina povećala, dodaju se kemikalije celulozi dobivenoj postupkom kuhanja u kuhačima:

- obojeni se sastojci, pod utjecajem kemikalija, prevode u topljivi oblik i ispiru iz vlakana

ili

- obojeni se sastojci prikladnim kemikalijama prevedu u bezbojan oblik pa u tom slučaju mogu ostati u celuloznoj masi

Bijeljenje se može provoditi:

- blagim sredstvima u više stupnjeva (postiže se stabilna bjelina i dobra mehanička svojstva što je važno pri dobivanju bijelog papira za tisak) ili

- u jednom stupnju (postupak se provodi brže, ali su kemikalije agresivnije)

Bjelina

Površina je bijela ako odbija sve valne duljine u vidljivom području Sunčevog spektra u istom odnosu kao i prah magnezijevog oksida (MgO) kao komparativna bijela boja.

Površina je obojena ako upija (apsorbira) sve valne duljine u vidljivom području Sunčevog spektra osim one boje koju vidimo. Boja koju predmet odbija: boja kojom je predmet obojen, tj. boja koju vidimo.

Bjelina se izražava stupnjevima bjeline

Stupanj bjeline određuje se uspoređivanjem uzorka s bjelinom čistog magnezijevog oksida. Odnos bjeline uzorka i bijele podloge MgO rezultat je efekta bjeline, izražava se u postocima.

Bijeljenje (izbjeljivanje) postupak je kojim se nastoji povećati sadržaj bjeline u tehničkom celuloznom vlaknu.

Dakle, to je razaranje ili odstranjivanje neke boje. Lignin je jedna od glavnih komponenata koje se uklanjaju bijeljenjem. On se preradi u topljivu formu klor-lignin i tada se odvaja od celuloze.

Izbjeljivanje celuloze može se podijeliti na:

- 1. Otapanje lignina*
- 2. Razaranje lignina*
- 3. Daljnja oksidacija razgradnih dijelova*
- 4. Početak oksidativnog napada na celulozu.*

Bijeljenje se uvijek vrši u prisutnosti vode, a po kemizmu može biti:

- **oksidacijsko (za celulozu): klor i njegovi spojevi, peroksidi**
- **reduktivno (za polucelulozu, drvenjaču i drvo).**

Sredstva za bijeljenje

Plinoviti klor:

najstariji način bijeljenja, ali je većinom napušten zbog otrovnosti i korozivnosti klora te neprikladnosti i opasnosti za transport

Hipoklorit:

za ovakav se tip bijeljenja upotrebljava kalcijev hipoklorit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ koji se naziva i klorno vapno.

Za bijeljenje služi njegova vodena otopina niske koncentracije, može se bijeliti suspenzije niske koncentracije celuloze (približno 7 %) ili suspenzije visoke koncentracije celuloze (10-30 %).

Bijeljenje je efikasnije u koncentriranim suspenzijama celuloze, ali je tada potrebno snažno miješanje.

Bijeljenje u nekoliko stupnjeva:

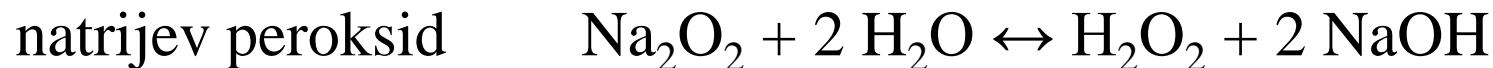
- tada se vlakna gotovo ne oštećuju

1. kloriranje suspenzije celuloze
Reagira zaostali lignin i nastaje klor-lignin koji će se otopiti u sljedećem stupnju.
2. neutralizacija pomoću NaOH Alkalno pranje.
3. bijeljenje pomoću klorovog dioksida (ClO_2)
4. neutralizacija pomoću NaOH
5. ponovno bijeljenje pomoću klorovog dioksida (ClO_2)
Oksidacija onih sastojaka koji nisu spojevi lignina.

Na kraju procesa, dobije se celuloza trajne bjeline.

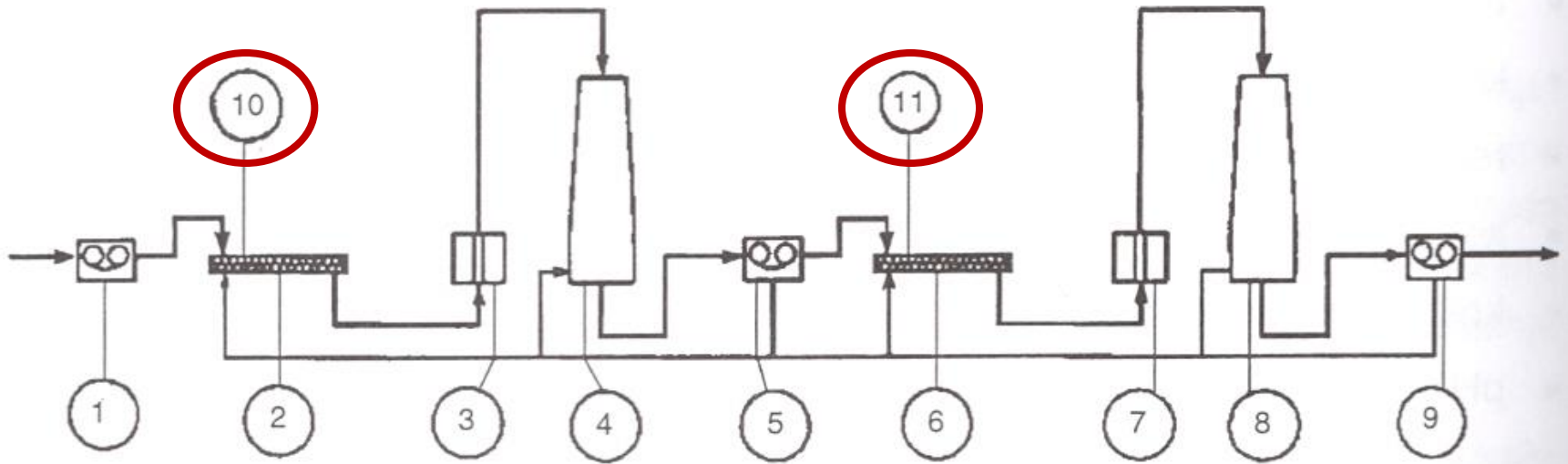
Na samom je kraju potrebno oprati celulozu da bi se uklonili ostaci sredstava za bijeljenje jer su neugodnog mirisa i korozivni su.

Peroksidi: prednost ovog postupka trajna je bjelina celuloze, a već mala količina H_2O_2 uništava alge i gljivice u vodi. Procesom oksidacije dolazi do izbjeljivanja organskih pratilaca celuloze iz drva.



Proces bijeljenja ima četiri faze:

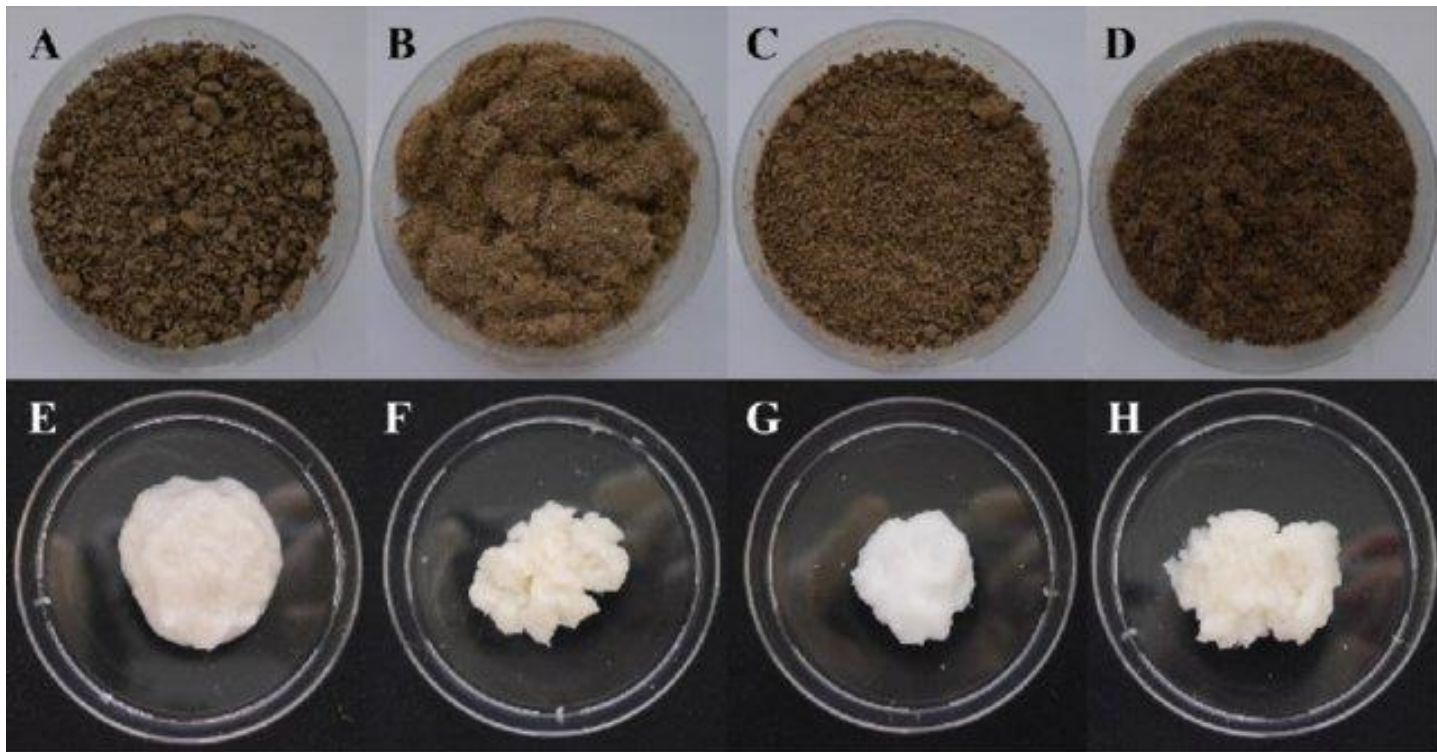
1. priprema otopine peroksida
2. miješanje i doziranje
3. proces izbjeljivanja
4. završetak izbjeljivanja u točnom vremenskom razmaku i razaranje ostalog peroksida.



Peroksidno bijeljenje celuloznih vlakana u dva stupnja

1 – preša za odvodnjavanje, 2 – pužna miješalica, 3 – disk miješalica, 4 – toranj za prvi stupanj bijeljenja, 5 – preša, 6 – pužna miješalica, 7 – disk miješalica, 8 – toranj za drugi stupanj bijeljenja, 9 – preša,

10 i 11 – kemikalije za bijeljenje



**Različiti tipovi celuloze, prije i nakon bijeljenja
vodikovim peroksidom**

- A) otpaci iz prerade šećerne trske**
- B) rižina slama**
- C) klipovi kukuruza**
- D) palmina vlakna**

https://www.researchgate.net/publication/354096371_Characterization_of_Cellulose-Chitosan-Based_Materials_from_Different_Lignocellulosic_Residues_Prepared_by_the_Ethanosolv_Process_and_Bleaching_Treatment_with_Hydrogen_Peroxide/figures?lo=1

Kvaliteta i upotreba celuloze dobivene sulfitnim postupkom

Sulfitna celuloza vrlo je kvalitetan proizvod jer su lignin i hemiceluloze (pratioci celuloze) najbolje odvojeni: čista tehnička celuloza.

Upotreba:

- za izradu finih pisaćih papira i papira za tisak
- za oplemenjene celulozne proizvode (viskoza)
- za proizvodnju lakova
- za proizvodnju nepropusnog masnog papira

Literatura

1. Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 1, Wood Chemistry and Wood Biotechnology, De Gruyter, 2009.
2. Jasenka Jelenčić, Celuloza i tehnologija papira, predavanja, 2013.
3. Filip Kljajić, Tehnologija celuloze i drvenjače, Školska knjiga, Zagreb, 1986.

Hvala na pažnji



cedar (*Cedrus*)

Slatina, snimljeno 2023.

starost: oko 20 godina, visina: oko 15 m