

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

CELULOZA I TEHNOLOGIJA PAPIRA

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Sirovine za proizvodnju celuloze

mogu biti različite, a i kvaliteta dobivene celuloze tada je različita

Prikladan je uzgoj drvnih vrsta koje brzo rastu: topola (brža obnova šumskih prostora, očuvanje okoliša).

Prikladno je iskorištavati i drvene otpatke mehaničke prerade drva: celuloza slabije kvalitete: za manje zahtjevne proizvode.

Veliki potencijal za proizvodnju celuloze imaju jednogodišnje i višegodišnje biljke od kojih se dobiva celuloza slabije kvalitete, ali se ona može primijeniti za proizvodnju papira manje zahtjevnih svojstava (posebno se to odnosi na mehanička svojstva).

Upotreba celuloze:

- papiri za pisanje, papiri za tisak, papirna ambalaža, omotni papir, higijenski papir itd.
- celulozni derivati: umjetna svila, lakovi, ljepila, eksplozivi
- pairnato posuđe, dijelovi namještaja

Proizvodnja celuloze zauzima visoko mjesto u ukupnoj industrijskoj proizvodnji.

Celuloza se industrijski ipak izdvaja pretežno iz drva.

Glavni razlozi za proizvodnju celuloznih vlakana iz drva:

- jednostavno odvajanje celuloze od ostalih sastojaka drva
- velik udio celuloze u drvu
- relativno jednostavan način prikupljanja i transporta drva
- mogućnost relativno dugog skladištenja drva bez propadanja

Osim drva, upotrebljavaju se jednogodišnje i višegodišnje biljke: slama, kukuruzovina, ostaci lana i konoplje, rogoz i trska.



lan



**industrijska
konoplja**



rogoz



trska

Stupanj polimerizacije celuloze može biti čak 10000, a različit je kod različitih biljnih vrsta:

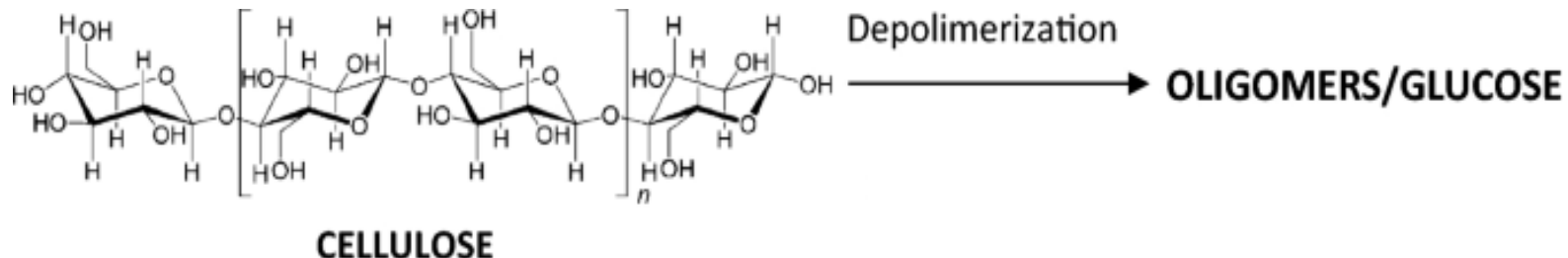
Prirodni, tj. sirovi pamuk: stupanj polimerizacije oko 2000 do 3000

Bijeljeni pamuk: stupanj polimerizacije oko 900 do 1100

Bukva (drvo): stupanj polimerizacije oko 1200 do 1400

Celuloza iz bukve: stupanj polimerizacije oko 800 do 900

Iz podataka je vidljivo da stupanj polimerizacije pada nakon obrade prirodnog materijala tehnološkim postupcima pod utjecajem kemikalija i povišene temperature, tj. događa se djelomična degradacija celuloze koja se očituje u padu molekulske mase.



HEMICELULOZA

Naziv dolazi od latinske riječi *hemi* – pola.

Hemiceluloze su slične celulozi pa se zato upotrebljava ovaj naziv,
To su polisaharidni pratioci celuloze.

U biljci su rezervna tvar.

One su amorfni dio polisaharida u drvu, pokazuju svojstva organskih kiselina.

Kemijski sastav hemiceluloza sličan je celulozi, ali, uz monosaharid glukozu, sadrže i druge jednostavne šećere (monosaharide) čije su molekule izgrađene od prstenova koji imaju 5 i 6 ugljikovih atoma.

Zato se hemiceluloze dijele na pentozane i heksozane.

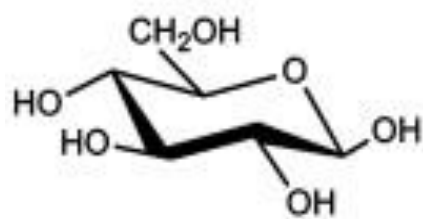
Od šećera pentoza, u drvu se najčešće nalaze ksiloze, a od šećera heksoza, u drvu se nalaze manoza i glukozu.

Hemiceluloze pentozani: ksilani i arabani (prisustvo šećera ksiloze i arabinoze)

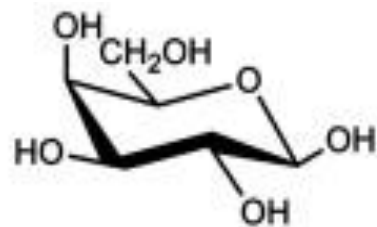
Hemiceluloze heksozani: glukani, manani, fruktani i galaktani (prisustvo šećera glukoze, manoze, fruktoze i galaktoze)

Miješane hemiceluloze: npr. glukoksilani, araboksilani.

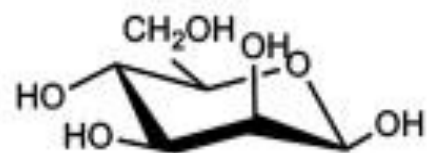
Listače imaju više pentozana, a četinjače heksozana.



Glucose



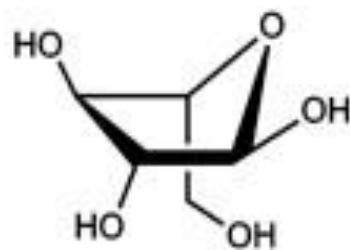
Galactose



Mannose



Xylose



Arabinose

Lanci hemiceluloza puno su kraći nego lanci celuloze i sadrže do 200 molekula monosaharida, tj. stupanj polimerizacije hemiceluloza je do 200.

U ukupnoj, suhoj masi drva, hemiceluloze ima od 20 do 35 %.

Hemiceluloze imaju manju kemijsku i toplinsku stabilnost od celuloze, lakše se otapaju od celuloze.

Međutim, prilikom kuhanja drva, nastoji se da se po mogućnosti hemiceluloze ne izdvoje kao topljivi sastojak s ligninom jer one vlaknima celuloze, koja se tako proizvedu, poboljšavaju neka mehanička svojstva.

Hemiceluloze poboljšavaju krutost papira (naročito važno svojstvo valovitog kartona i papirne ambalaže).

Nasuprot tome, hemiceluloze je važno potpuno izdvojiti u postupku dobivanja kemijskih vlakana s celulozonom osnovom (viskozna vlakna). Tada se celuloza obrađuje 18 %-tnim natrijevim hidroksidom. U ovome postupku, prvo se izdvajaju lako hidrolizirajuće hemiceluloze pa teško hidrolizirajuće da bi na kraju ostala čista celuloza.

Izdvojene se hemiceluloze koriste za proizvodnju alkohola i nekih tipova kvasaca.

LIGNIN

Naziv dolazi od latinske riječi *lignum* – drvo.

Lignin je drvena komponenta koja ima zadatak pojačati i ukrutiti stijenke stanica. Nalazi se između vlakana, utječe na njihovu krutost i na krutost drva.

Lignin pruža drvu ojačanje.

Lignin je hidrofobni dio drva.

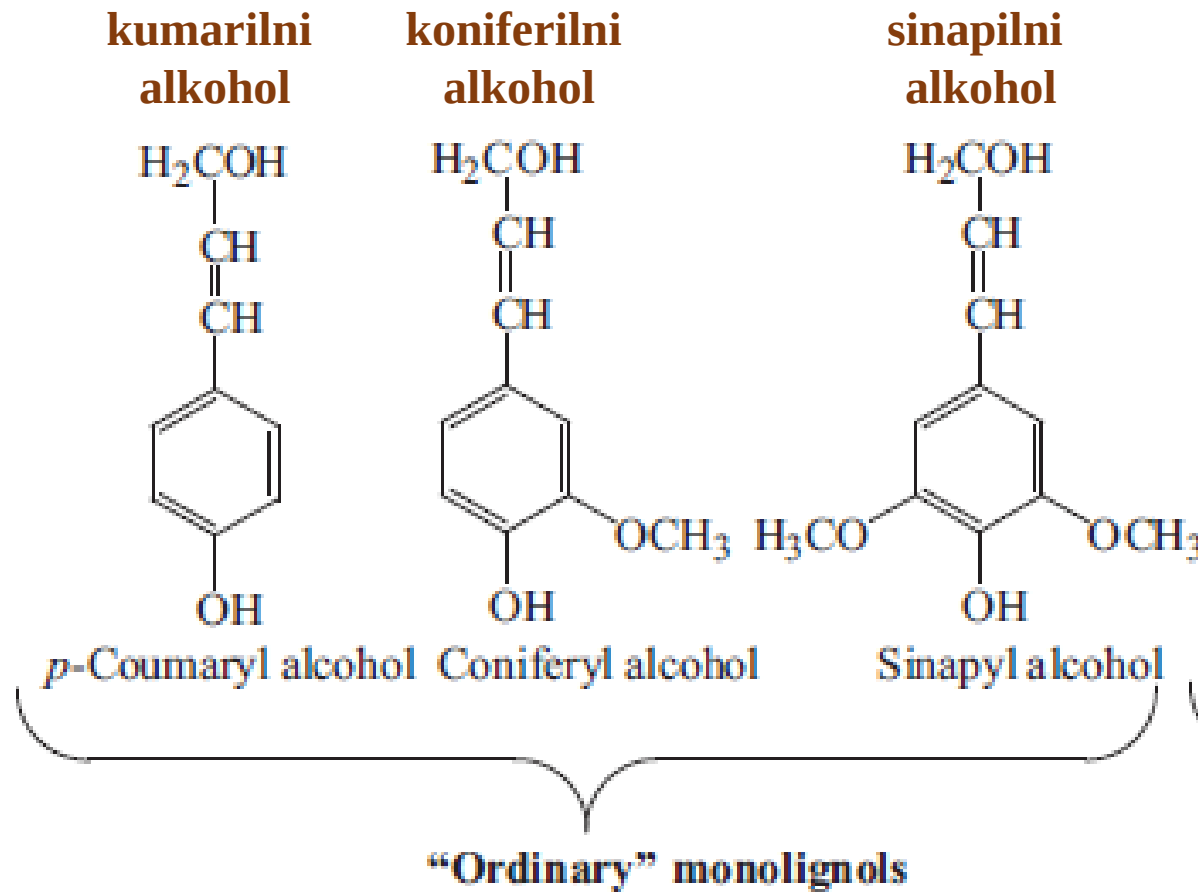
Lignin je otporan na djelovanje mikroorganizama (trajnost drva u odnosu na biljne vrste koje ne sadrže lignin).

Lignin ima složenu strukturu koja zapravo nije do kraja razjašnjena ni točno definirana. Razlog je što se struktura lignina djelomično degradira i promijeni kada se želi izdvojiti iz drva. Ima veliku molekulsku masu. Amorfna je tvar.

Lignin polimerizira iz tri tipa monomera koji se zovu monolignoli: razlikuju se prema broju metoksilnih skupina ($-\text{OCH}_3$) vezanih za prsten:

1. kumarilni alkohol (*p*-kumarilni alkohol)
2. koniferilni alkohol
3. sinapilni alkohol

Monolignoli



Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 1, Wood Chemistry and Wood Biotechnology, De Gruyter, 2009.

Pretpostavljena struktura lignina

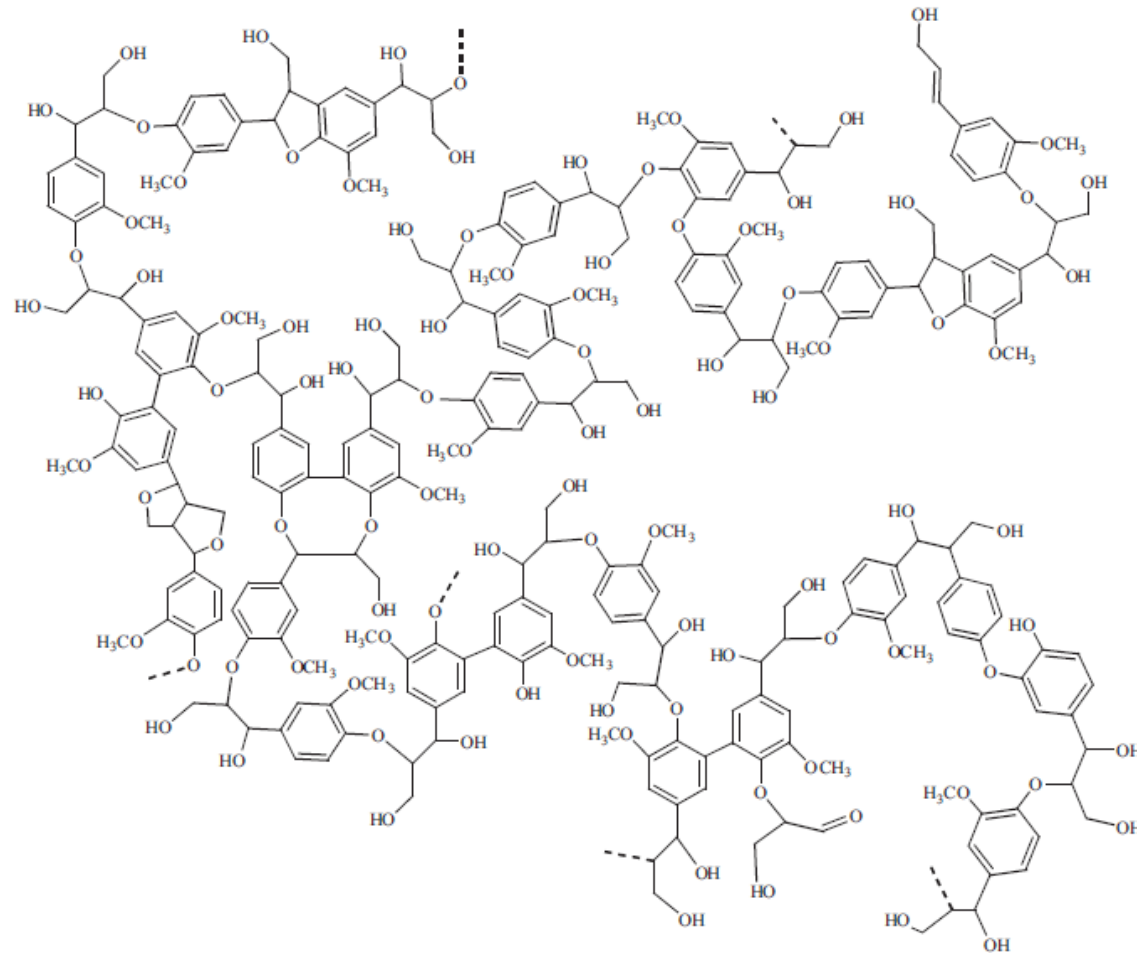


Figure 6.1. A suggested structure of soft wood lignin. The lignins in hardwoods and monocotyledons differs mainly in the content of methoxy groups ($-\text{OCH}_3$).

Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 1, Wood Chemistry and Wood Biotechnology, De Gruyter, 2009.

Lignin nije izrazitije kemijski reaktivan. Na njega slabo djeluju jake anorganske kiseline:

ako se drvo izloži anorganskim kiselinama, razgrade se celuloza i hemiceluloze, a zaostaje lignin (smeđa amorfna tvar).

Lignin je sporedni proizvod tehnologija prerade drva (kuhanja drva). Tada su dobivaju ligninske soli: crni lug.

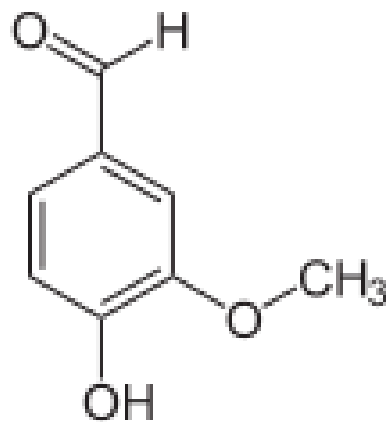
Crni se lug uparava i spaljuje (dobiva se energija i anorganski pepeo).

Upotreba lignina: proizvodnja kemikalija i boja, u građevinarstvu.

Iz lignina se proizvodi vanilin.

(95 % današnje proizvodnje arome vanilije)

Samo 5 % arome vanilije dolazi iz prirodne vanilije.



AKCESORSKI SASTOJCI DRVA

Uz glavne sastojke drva, celulozu, hemicelulozu i lignin, drvo sadrži brojne dodatne sastojke, ovisno o vrsti drva. Prisutni su u različitim udjelima, obično u vrlo niskim, ali ponekad mogu imati znatan utjecaj na svojstva i izgled drva.

Izdvajaju se iz drva ekstrakcijom otapalima (voda, eteri, alkoholi itd.)

1. proteini

2. smole: *njihov udio u drvu utječe na način izdvajanja celuloze, smole pružaju zaštitu od nametnika*

3. tanini: *upotreba za biljna štavila (npr. iz hrasta)*

4. boje: *daju izgled drvu, utječu na estetsku vrijednost i cijenu drva*

5. škrob

6. terpeni (eterična ulja) – *zaštita drva od nametnika, iz npr. cedrova drva, iz sandalovine, iz kore: npr. cimet*

7. masti

Neki od ovih sastojaka mogu imati ulogu u metabolizmu živih stanica (parenhimske stanice), a neki štite drvo od gljivica i insekata.

Obično je udio akcesorskih sastojaka u drvu nekoliko postotaka, ali može biti znatno veći u kori i lišću ili u oštećenim stablima.

Poznavanje vrsta i udjela akcesorskih sastojaka važno je u tehnologiji papira jer mogu stvarati probleme u proizvodnom procesu i utjecati na svojstva papira. Problem: akcesorski sastojci mogu utjecati na miris papira što je nepoželjno, posebno kod papirnatih ambalaža za hranu.

Neki od njih mogu utjecati na toksičnost otpadnih voda pa je važno u ovim procesima i o tome voditi računa.

Tehnologija celuloze

Celuloza se proizvodi sljedećim postupcima:

1. kiseli postupak
2. lužnati postupak

Najprije se provode postupci pripreme drva za proizvodnju celuloze.

Priprema drva za proizvodnju celuloze

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



sječka

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 %)).

Frikcijsko 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.

Frikcijsko-hidrauličko otkoravanje: postupak je kombinacija hidrauličke i frikcijske 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 može odvojiti.

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

- u prve dvije minute: sječa stabala i usitnjavanje drva u sječku

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

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



How they make Cellulose



HOWit'sMADE
19.5K subscribers

Subscribe

711



Share

Save



- u prve dvije minute: usitnjavanje drva u sječku

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



The Making of Pulp



IdForestProducts
1.79K subscribers

Subscribe

2.7K



Share

Download



Dobivanje celuloze sulfitnim postupkom KISELI POSTUPAK

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*

1. priprema drva - vrlo je važan korak

Proizvodnja sječke: obuhvaća prethodno opisane korake.

Kao sirovina, upotrebljavaju se listače (najviše topola i bukva) i četinjače (najviše smreka). Međutim, drvo koje sadrži više smole, ne može se upotrebljavati za proizvodnju sulfitne celuloze.

Važno je otkloniti svu koru i drvo mora biti zdravo: zato što se iz sulfitne celuloze izrađuju *pisaći i tiskarski papiri*, a oni moraju imati *veliku čistoću, bjelinu i postojanost bjeline*.

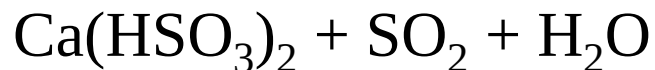
Sječka se u sulfitnom postupku kuha pomoću hidrogensulfitnog luga pri temperaturi od 120 do 145 °C i pod tlakom do 10 bara.

Aktivne komponente hidrogensulfitnog luga su: slobodni SO_2 i jedna od hidrogensulfitnih soli (u solima je najčešće kalcijev kation, a može biti natrijev, magnezijev ili amonijev). Upotreba magnezijevog hidrogensulfita ima tzv. zaštitni efekt jer se celulozna vlakna manje oštećuju pri „kuhanju”.

Slobodni SO_2 nalazi se u vodenoj otopini bijelog luga kao sulfitna kiselina (H_2SO_3).

2. pripremanje tekućine za kuhanje – priprema bijelog luga

Kemijski sastav tekućine za kuhanje:

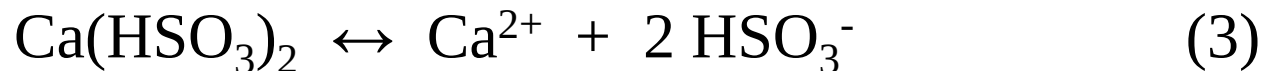
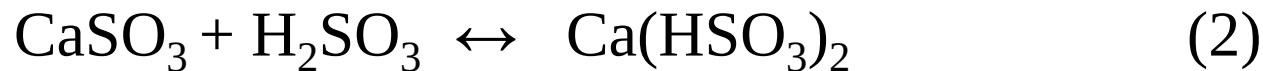
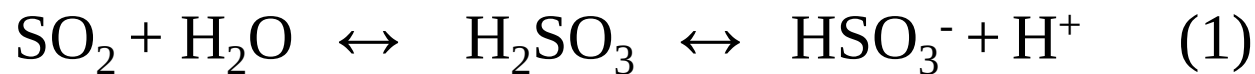


To je bijeli lug, tj. kalcijev hidrogensulfitni lug.

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

Pomicanje kemijske ravnoteže ulijevo ili udesno ovisi o pH otopine, temperaturi i koncentraciji prisutnih komponenata

U vodenoj otopini bijelog luga, ukupno se uspostavljaju sljedeće kemijske ravnoteže:

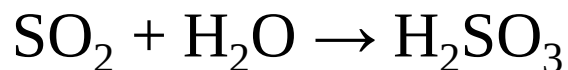


Poželjne reakcije: 1 i 3

Nepoželjna reakcija: 2

pH vrijednost otopine mora biti niska (od 1,5 do 2,3). Ako je pH viši, smanjuje se koncentracija vodikovih iona pa se stvara CaSO_3 koji se taloži što nije poželjno.

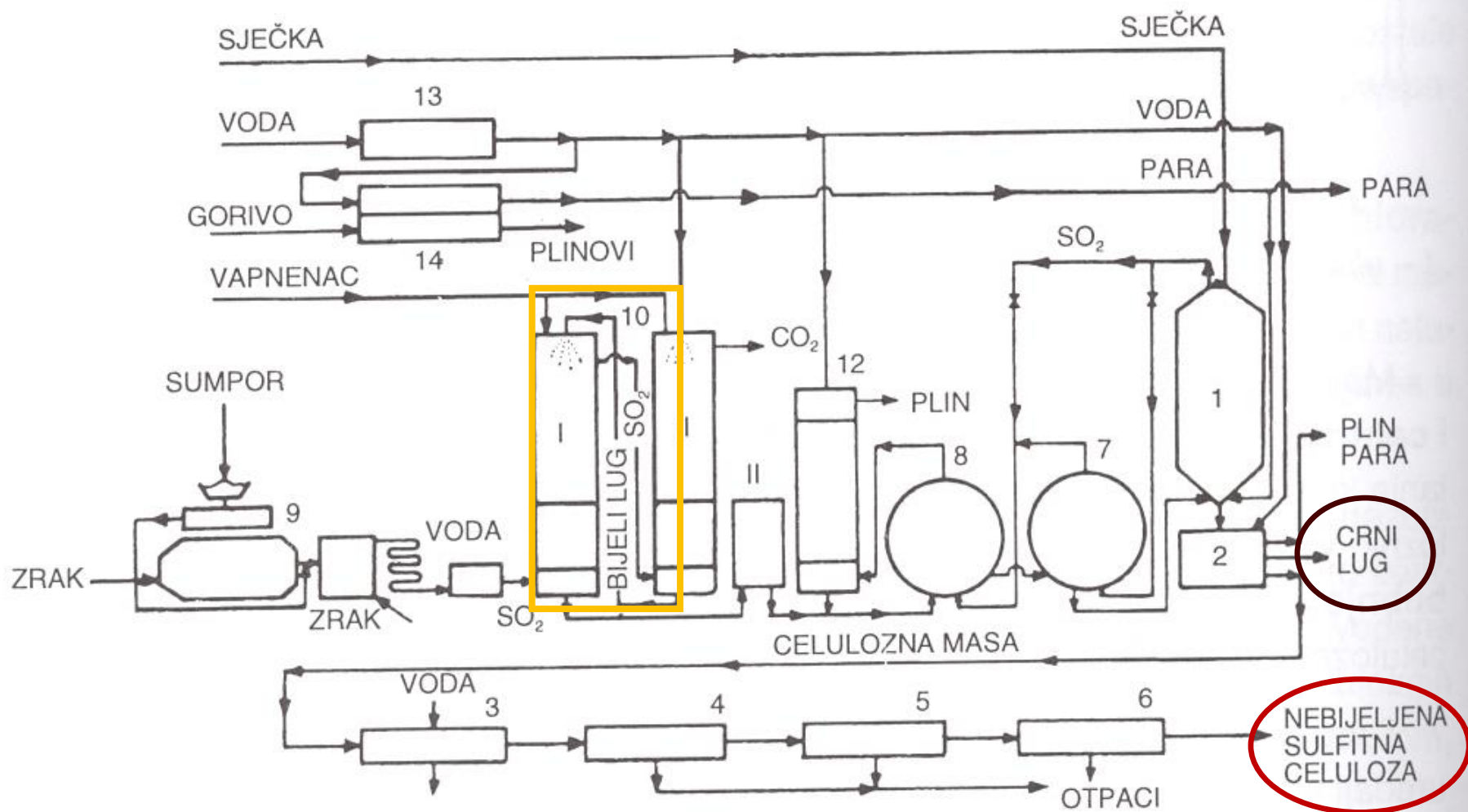
Priprema kiseline za kuhanje počinje apsorpcijom SO_2 u visokom tornju, koji je ispunjen vapnencem u kojem se voda prelijeva odozgo, a SO_2 dolazi s druge strane tornja, stvarajući sulfitnu (sumporastu) kiselinu:



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.



Shema proizvodnje sulfitne celuloze s kalcijevom osnovom

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

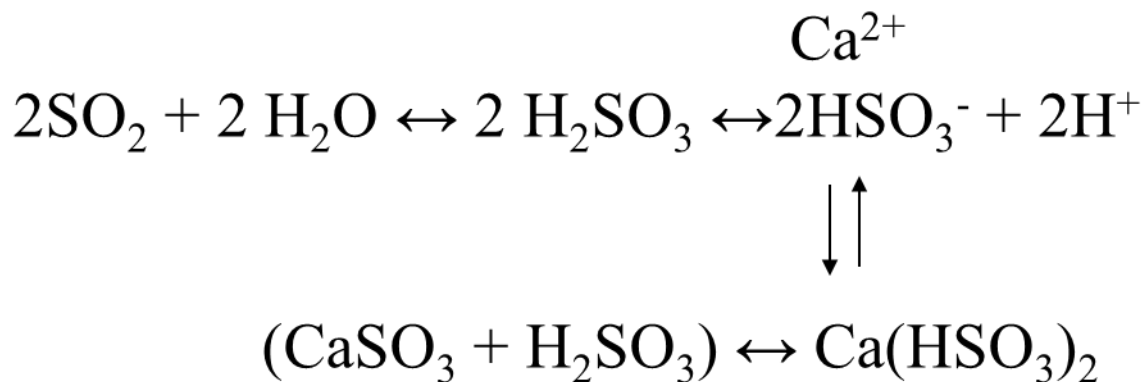
Kuhanje je diskontinuirano i odvija se u stojećim kuhačima od čeličnog lima.

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-ionu 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 prodre 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.



Neutralizacija je vrlo važna za uspjeh sulfitnog postupka dobivanja celuloze jer se lignosulfonska kiselina neutralizira samo kada u otopini ima dovoljno kalcijevih iona, a inače se ne neutralizira, već se polimerizira. Tada ne nastaje crni lug, već je rezultat polimerizacije nastanak tamne i smolaste mase koja se rasporedi po površini celuloznih vlakana.

Tada bi celuloza bila tamna što je nepoželjno.

Ovo je primjer nepravilnog vođenja procesa dobivanja celuloze i zove se **crno kuhanje**. Ova je pojava nepoželjna jer se ovakvu celulozu ne može izbijeliti.

Crno se kuhanje događa kod prebrzog zagrijavanja u kuhačima i tada se SO_2 upija u drvo brže nego hidrogensulfit. Ako se reakcijska smjesa zagrijava postupno, upijanje SO_2 i hidrogensulfita ravnomjerno je i ne dolazi do crnog kuhanja.

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

Preostali koraci:

4. pranje, čišćenje i odvodnjavanje celulozne mase

5. bijeljenje i oplemenjivanje celuloze

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.
4. Jean-Luc Wertz, Olivier Bédué, Jean P. Mercier, Cellulose science and technology, EPFL Press, 2010.
5. <https://www.wood-database.com>