

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

CELULOZA I TEHNOLOGIJA PAPIRA

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Tehnologija celuloze

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 ispire 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 razvlaknjuju 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.



Boja izdvojene celuloze

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



Celuloza u procesu pranja

<https://www.istockphoto.com/video/cellulose-washing-softwood-pulp-paper-production-gm1299976094-392439197>

Pročišćena masa odvodi se u spremnike i dalje na strojeve za odvajanje vode ***Otpadne je vode nužno pročistiti pa ponovo koristiti ili kvalitetno obrađene ispustiti u odvodne sustave.***

Glavni dijelovi stroja za odvajanje vode i sušenje 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, udio vode sve je niži. Sušenje rezultira celulozom koja je $\approx 90\%$ suha.

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*

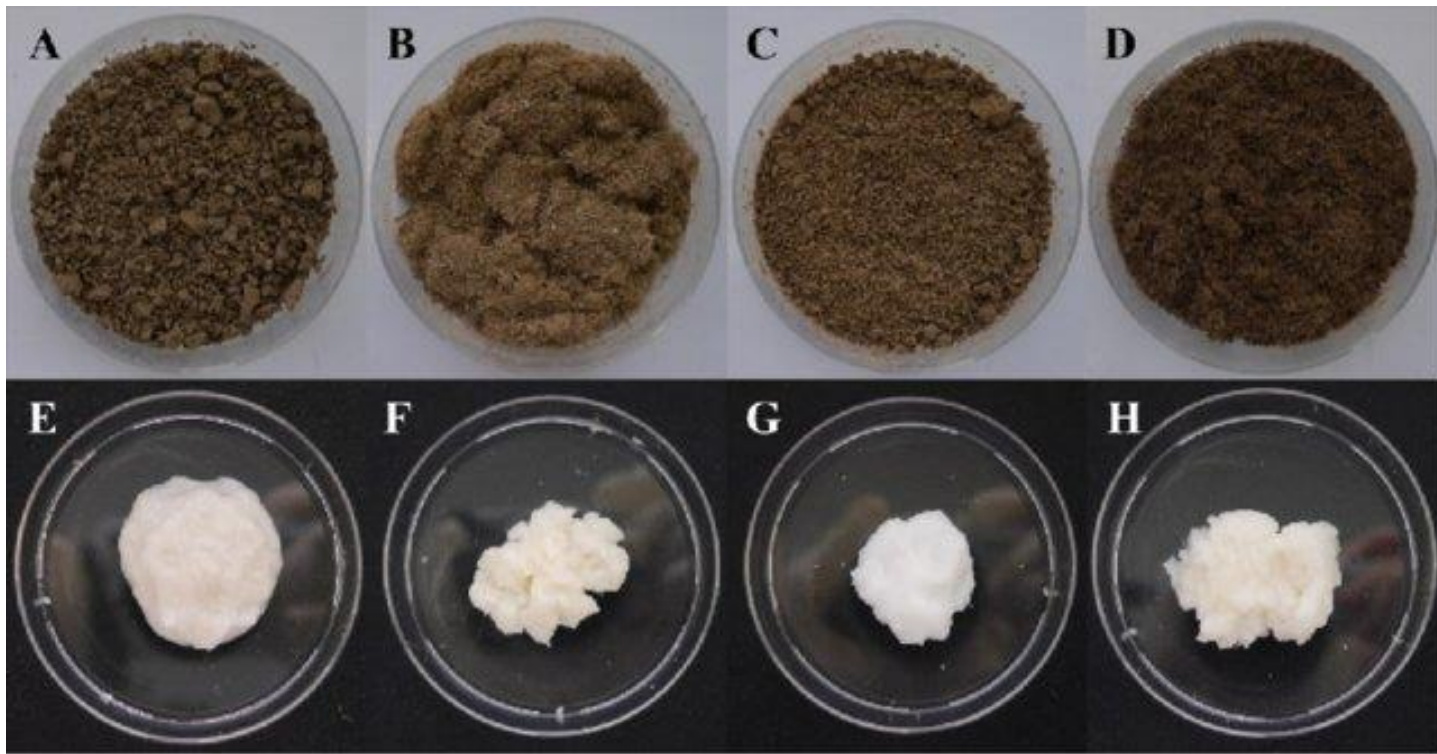
Bijeljenje se može provoditi:

- *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)



Izbijeljena celuloza

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



Različiti tipovi celuloze, prije i nakon bijeljenja vodikovim peroksidom
Izvor celuloze:

- 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

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 Ca(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.

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.

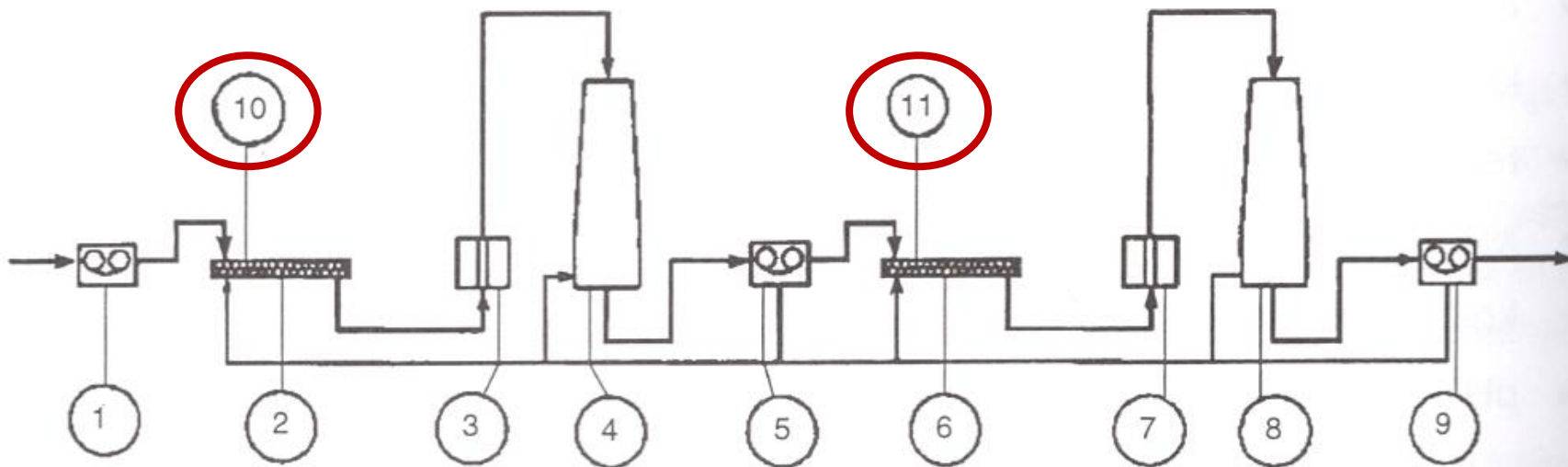
vodikov peroksid $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$

natrijev peroksid $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{NaOH}$



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

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.

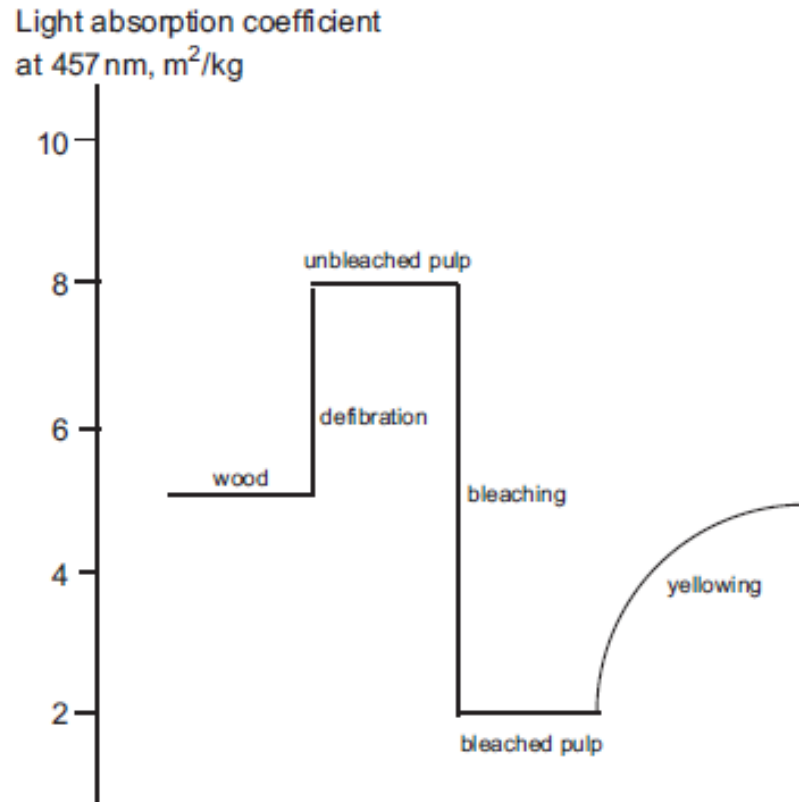


Figure 3.2. Schematic picture showing the brightness changes (expressed as k_{457} -values) taking place when going from wood to unbleached and bleached mechanical pulp.

1. Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 2, Pulping Chemistry and Technology, De Gruyter, 2009.

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

Alkalni (lužnati/natronski) postupak dobivanja celuloze

Drvo se može kuhati u vrlo širokom području pH: pri pH vrijednostima od 2 do 12: kiseli i lužnati postupci.

Prije provođenja alkalnog postupka dobivanja celuloze, drvo se mora pripremiti uobičajenim postupkom uklanjanja kore i pripreme sječke (ne mora biti toliko ujednačene veličine kao za sulfitni postupak).

Za izdvajanje celuloze, u ovom se postupku koriste jake lužnate kemikalije. To je postupak dobivanja celulozne kaše kuhanjem sječke u lužnatoj otopini. Postupak se naziva i natronskim.

To je kemijski postupak izdvajanja celuloze kao i sulfitni postupak. *Njime se mogu obraditi sve vrste drva, a kemikalije se mogu regenerirati i ponovo upotrijebiti.*

Provodi se kuhanjem drva u vodenoj otopini NaOH i Na₂S.
Ovim se postupkom izdvajaju lignin i hemiceluloze, prelaze u Na-kompleksne spojeve, a smole i masti se saponificiraju.

Kada se ustanovi da je kuhanje završeno (do 4 h kuhanja), ispušta se para iz kotla za kuhanje da se smanji pritisak u kotlu i omogući njegovo pražnjenje.

Sirova se celuloza ispušta iz kotla, a s njom izlaze preostale kemikalije koje su služile za postupak kuhanja.

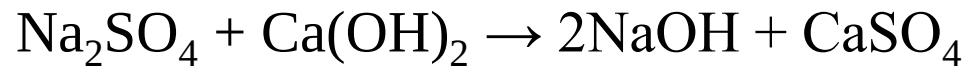
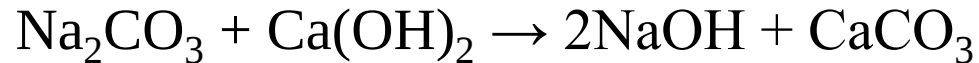
Zatim slijedi postupak pranja celuloze, a nakon pranja celuloza odlazi na bijeljenje.

U alkalnom procesu kuhanja celuloze nastaje **crni lug** koji se ispiranjem odvoji od celuloze.

Crni lug odlazi na regeneraciju gdje prijašnji organski sastavni dijelovi drveta sagore, a **alkalijske se nakon kemijske prerade ponovno koriste kao otopine za kuhanje, tzv. bijeli lug** (otopina za kuhanje) što predstavlja kružni postupak (regeneracija kemikalija i vraćanje u upotrebu):

1. nastali crni lug sadrži približno 15 % suhe tvari i odvodi se na postupak stupnjevito isparavanja nakon kojeg crni lug sadrži oko 50 % suhe tvari. Za vrijeme tog isparavanja, odvodi se nastali sapun kao nusprodukt
2. slijedi daljnje koncentriranje crnog luga u isparivačima da se postigne još veći udio suhe tvari (oko 65 %)
3. novi je korak spaljivanje ovakvog gustog luga. Organski sastojci izgore, a **Na_2S , Na_2SO_4 i Na_2CO_3 dobivaju se kao produkti: zeleni lug.**

4. Slijedi obrada zelenog luga:

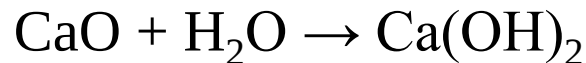


NaOH je kemikalija za novi proces kuhanja celuloze, s izdvojenim Na₂S: **bijeli lug** Dakle, ovako se kemikalije regeneriraju.

5. Nastali CaCO₃ spaljuje se da bi nastao CaO:



Iz dobivenog se CaO proizvodi Ca(OH)₂

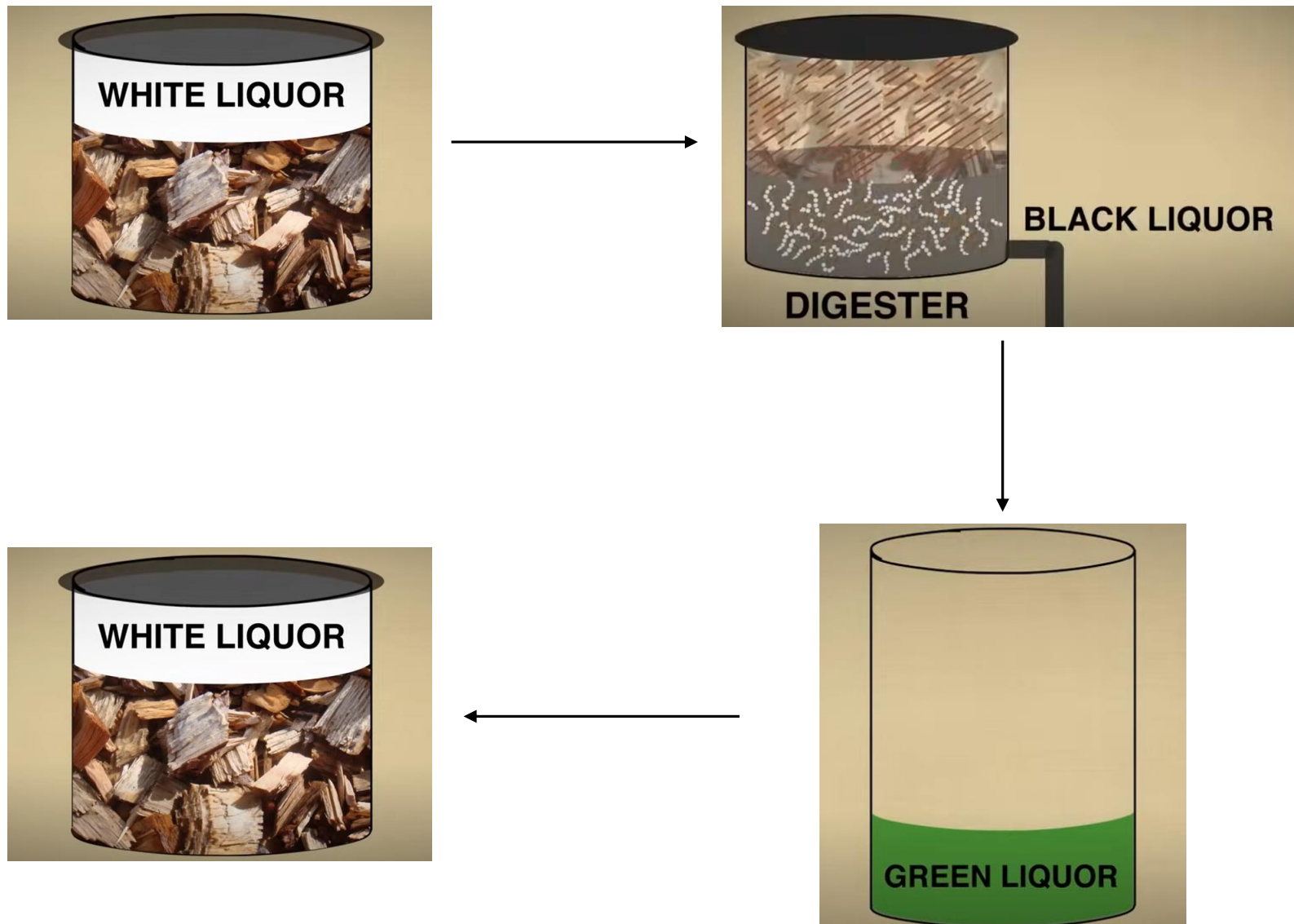


Ca(OH)₂ će se u novom procesu upotrebljavati u 4. koraku.

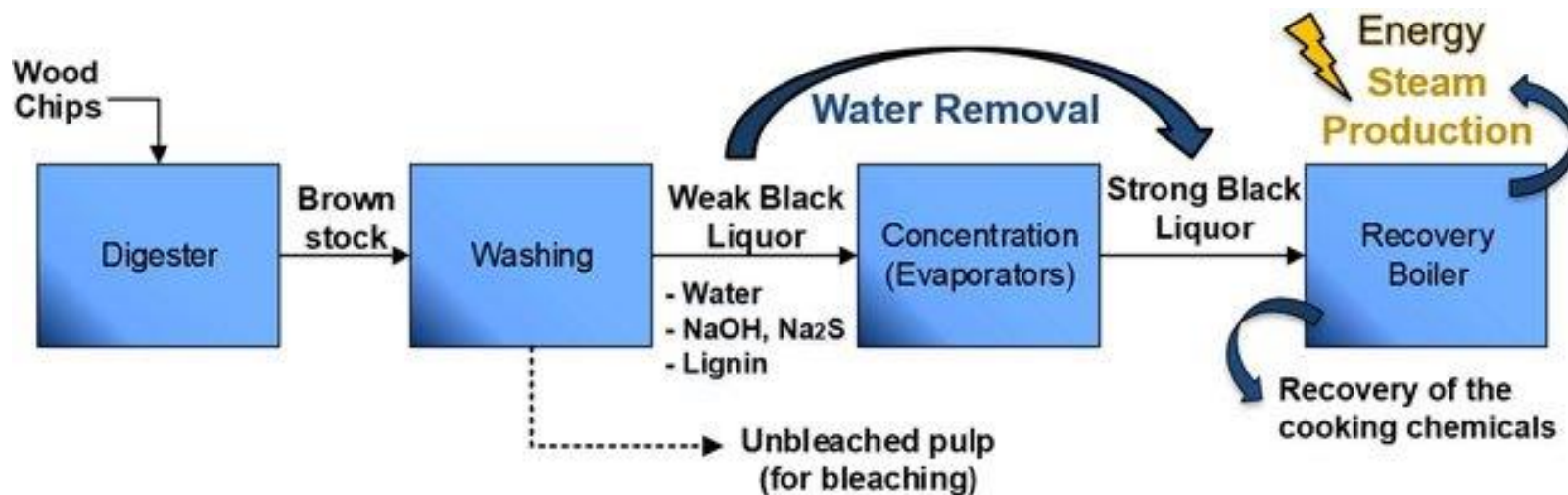
6. Slijedi novi proces obrade sječke: nova masa sječke obrađuje se u kuhačima pomoću regeneriranih kemikalija (kružni proces).

Dakle, ovako je riješen problem otpadnih lugova

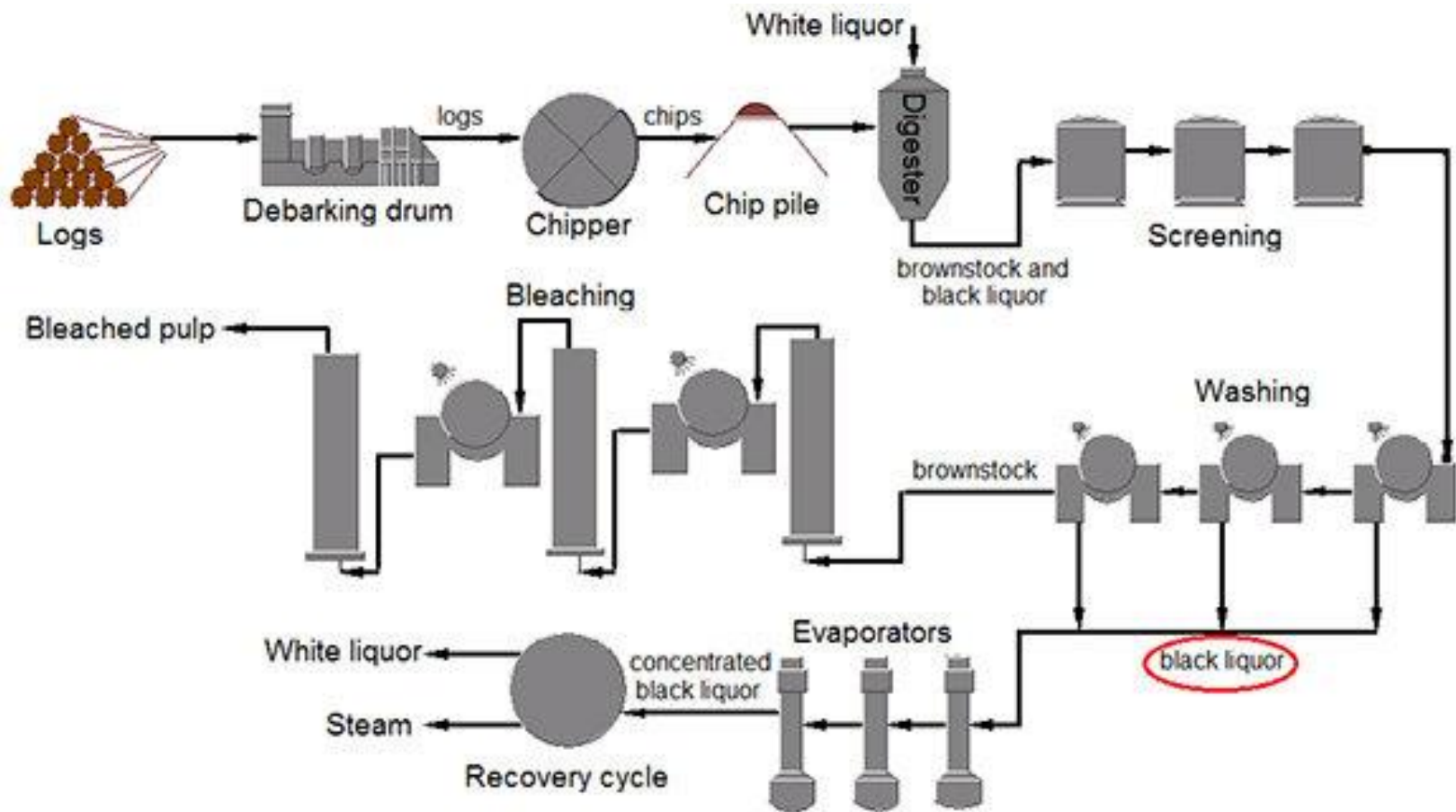
Proces je ekološki i ekonomski prihvatljiv!



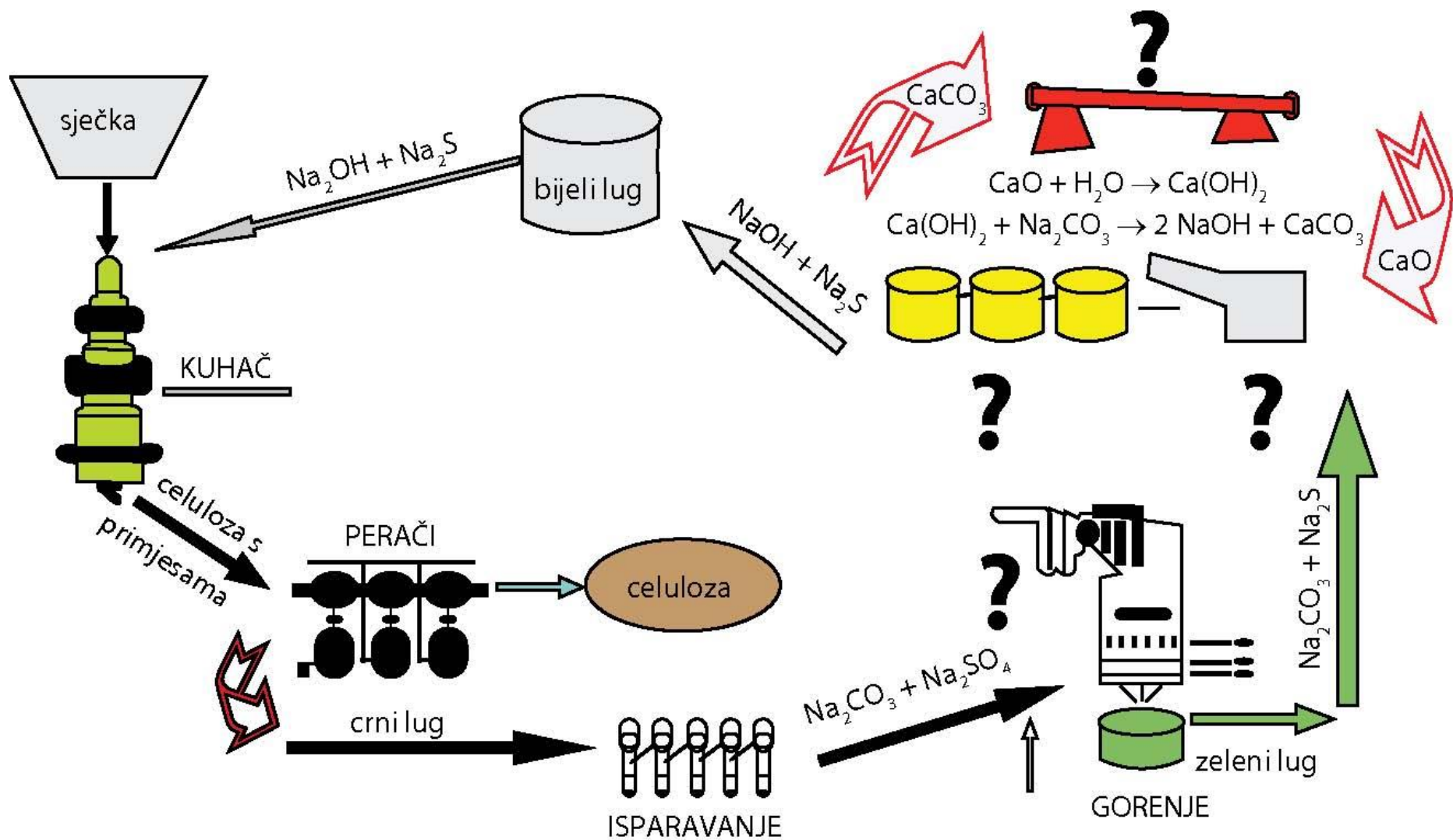
<https://www.youtube.com/watch?v=2Uh3XIadm1A>



R. C. P. Oliveira, M. M. Mateus, D. M. F. Santos, Editors' Choice—On the Oxidation of Kraft Black Liquor for Lignin Recovery: A Voltammetric Study, Journal of The Electrochemical Society, 166 (16) (2019) E547-E553.



S. L. Mathews, A. S. Ayoub, J. Pawlak, A. M. Grunden, Methods for facilitating microbial growth on pulp mill waste streams and characterization of the biodegradation potential of cultured microbes, Journal of Visualized Experiments 82 (2013) 1-7.



Slika 19. Alkalni postupak dobivanja celuloze

Razlike između sulfitnog i alkalnog postupka i između celuloza dobivenih tim postupcima

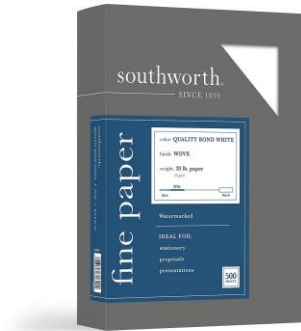
Celuloza proizvedena ovim postupcima nema ista svojstva, različite su i vrste papira koje se iz nje proizvode.

1. za sulfitni se postupak upotrebljavaju kemikalije kiselog, a za alkalni postupak kemikalije lužnatog karaktera
2. alkalnim se postupkom mogu obraditi sve biljne vrste, a sulfitnim se ne mogu obraditi one koje sadrže smole
3. sječka za sulfitni postupak mora biti kvalitetnija, tj. ujednačenija i bolje pripremljena, nego sječka za alkalni postupak
4. alkalni postupak daje celulozu boljih mehaničkih svojstava od celuloza sulfitnim postupkom (kiselu medij djelomično hidrolizira celulozu)
5. za sulfitni postupak, kotlovi moraju biti izrađeni od nehrđajućeg čelika (sulfitni je lug vrlo korozivan), a za alkalni mogu biti i od običnog čeličnog lima.
6. sulfitna celuloza bolje se razvlaknjuje od alkalne celuloze
7. sulfitna celuloza bolje se izbjeljuje od alkalne celuloze

Upotreba sulfitne i alkalne celuloze

Celuloza proizvedena sulfitnim postupkom:

- **ima bolju bjelinu**, bolji izgled, upotrebljava se za kvalitetnije pisaće i tiskovne papire



Celuloza proizvedena alkalnim postupkom:

- **ima dobra mehanička svojstva**, upotrebljava se za ambalažne papire (Kraft papir, od njem. *Kraft* – snaga, zbog dobrih mehaničkih svojstava ovakve celuloze i 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.
4. Jean-Luc Wertz, Olivier Bédué, Jean P. Mercier, Cellulose science and technology, EPFL Press, 2010.
5. <https://www.wood-database.com>