

# CELULOZA I TEHNOLOGIJA PAPIRA

Ljerka Kratofil Krehula  
*krehula@fkit.hr*

# Tehnologija celuloze

# Alkalni (lužnati) postupak dobivanja celuloze

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

Za izdvajanje celuloze, u alkalnom 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.

Prije provođenja alkalnog postupka dobivanja celuloze, drvo se mora pripremiti uobičajenim postupkom uklanjanja kore i pripreme sječke (sječka ne mora biti toliko ujednačene veličine kao za sulfitni postupak). Provodi se kuhanje drva u vodenoj otopini NaOH i Na<sub>2</sub>S. 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.

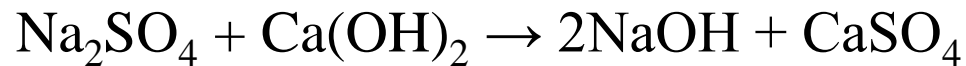
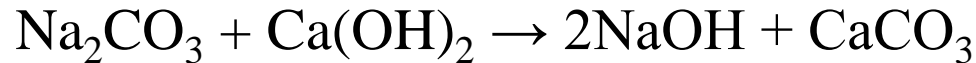
Zatim slijedi postupak pranja celuloze, a nakon pranja celuloza odlazi na bijeljenje.

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

Crni lug odlazi na regeneraciju gdje prijašnji organski sastavni dijelovi drva sagore, a alkalije 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 stupnjevitog 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  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dobivaju se kao produkti: zeleni lug.

4. Slijedi obrada zelenog luga:

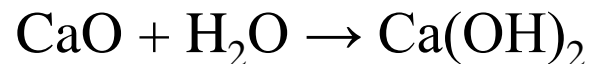


NaOH je kemikalija za novi proces kuhanja celuloze, s izdvojenim Na<sub>2</sub>S čini **bijeli lug** Dakle, ovako se kemikalije regeneriraju.

5. Nastali CaCO<sub>3</sub> spaljuje se da bi nastao CaO:



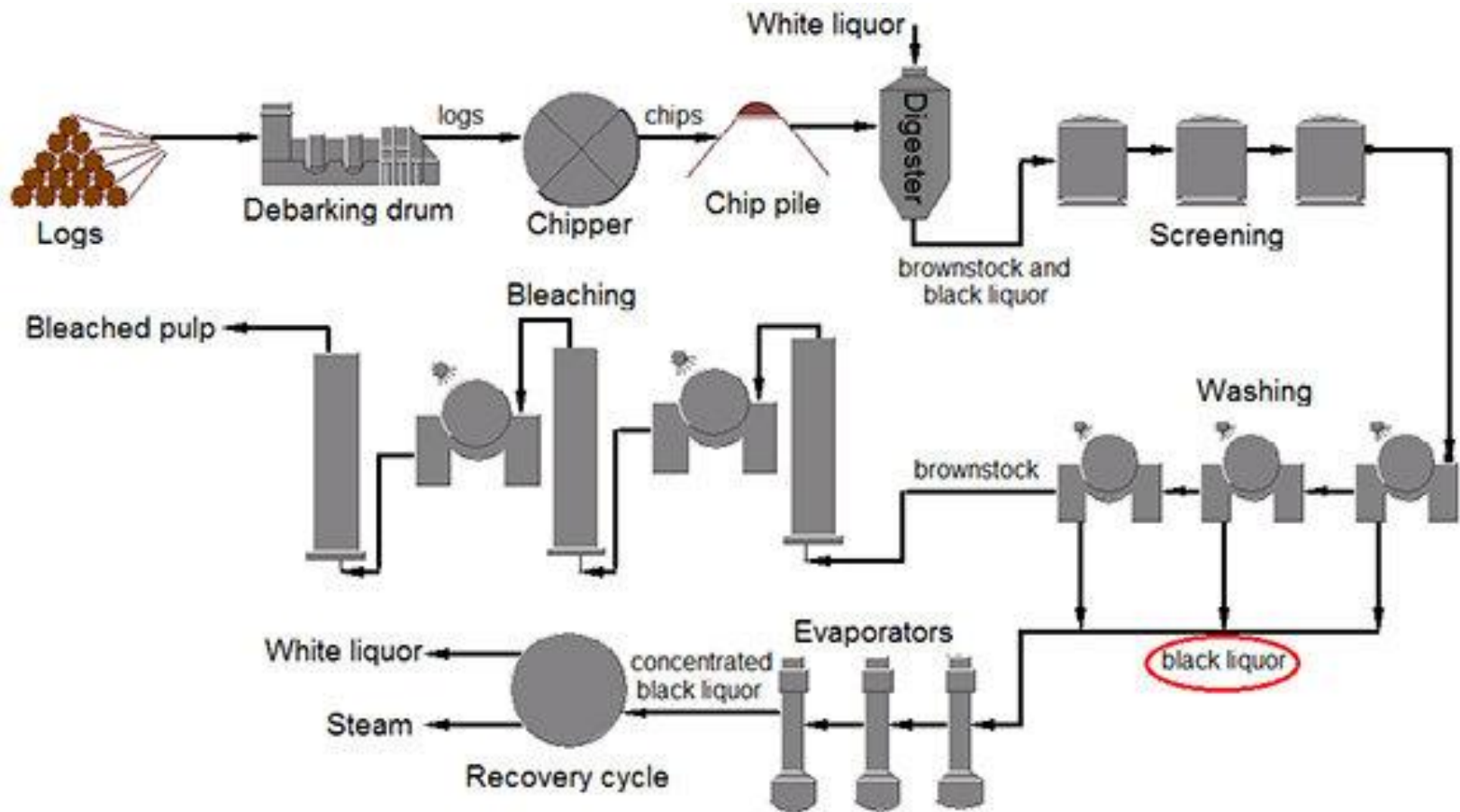
Iz dobivenog se CaO proizvodi Ca(OH)<sub>2</sub>



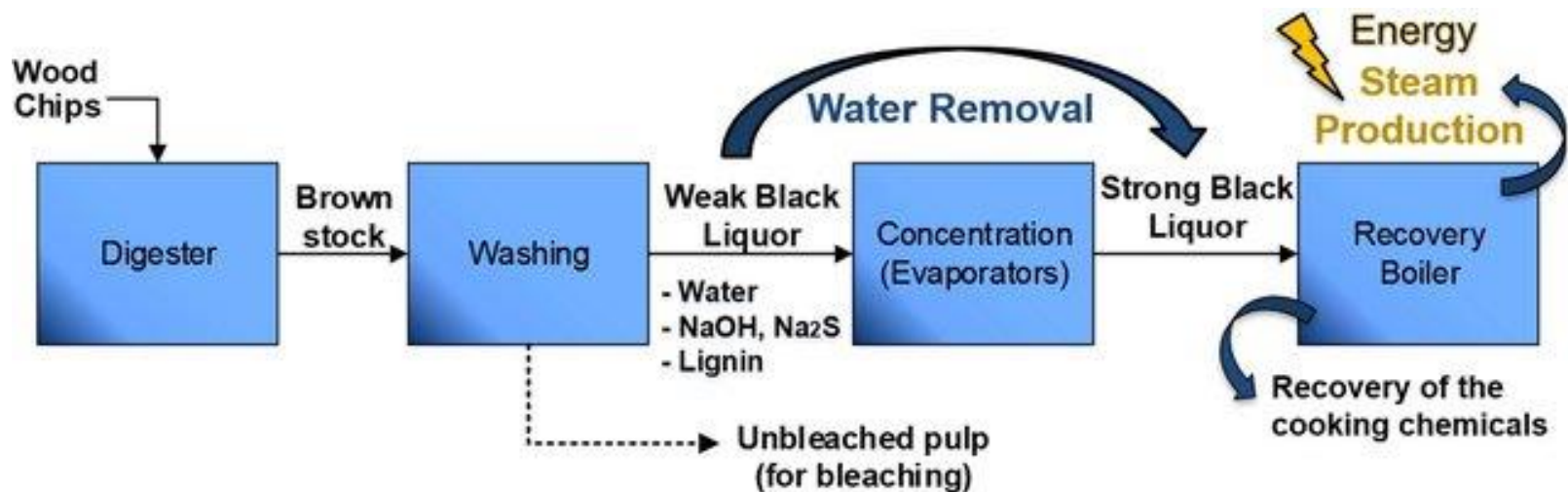
Ca(OH)<sub>2</sub> će se u novom procesu upotrebljavati u 4. koraku.

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

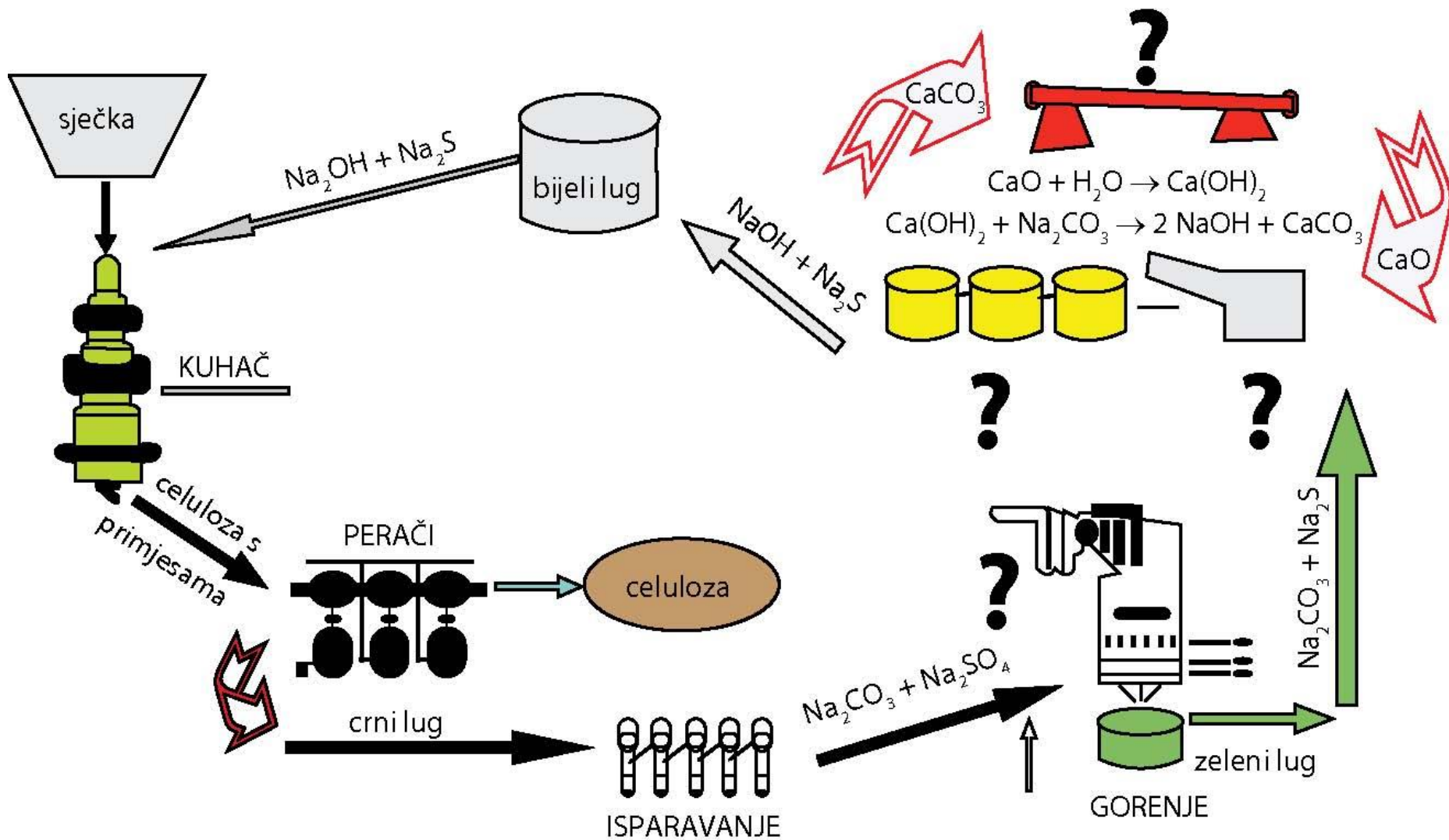
Dakle, ovako je riješen problem otpadnih lugova



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.



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.



Slika 19. Alkalni postupak dobivanja celuloze



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

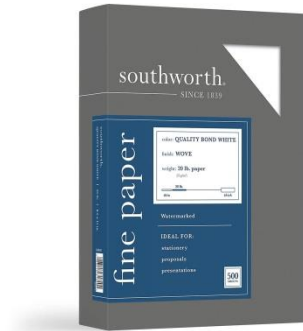
Celuloza proizvedena ovim postupcima nema ista svojstva, različite su i vrste papira koje se iz nje proizvode.

1. alkalnim se postupkom mogu obraditi sve biljne vrste, a sulfitnim se ne mogu obraditi one koje sadrže smole
2. sječka za sulfitni postupak mora biti kvalitetnija, tj. ujednačenija i bolje pripremljena, nego sječka za alkalni postupak
3. alkalni postupak daje celulozu boljih mehaničkih svojstava od celuloza sulfitnim postupkom (kiseli medij djelomično hidrolizira celulozu)
4. za sulfitni se postupak upotrebljavaju kemikalije kiselog, a za alkalni postupak kemikalije lužnatog karaktera
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 razvlaknuje 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)



# Tehnologija poluceluloze

# POLUCELULOZA

Za dobivanje jednostavnijih papira, tj. papira niže kvalitete i manje zahtjevnosti što se tiče svojstava, proizvodi se **poluceluloza** (sadrži hemiceluloze i lignin).

Razlog je čuvanje zaliha drva za proizvodnju celuloze koja se koristi za kvalitetne papire.

*Drvo se sastoji od otprilike 40 % celuloze, 30 % hemicelululoze i 30 % lignina.*

**Poluceluloza** se može definirati kao *vlakna srednje kvalitete* koja se nalaze između

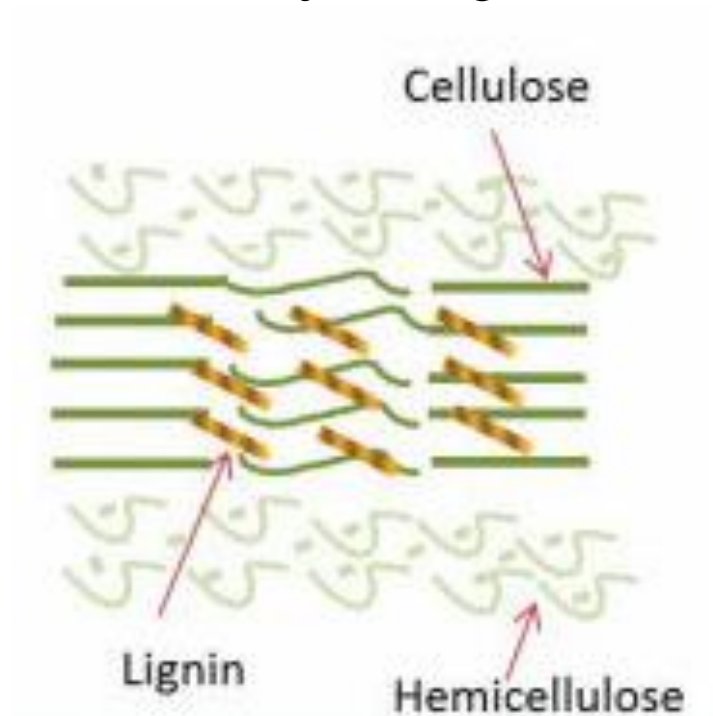
*celuloze (kvalitetan proizvod)  
i drvenjače (proizvod niže kvalitete).*

Faze procesa dobivanja poluceluloze:

1. priprema sječke
2. priprema kemikalija
3. proces impregnacije sječke
4. kuhanje sječke
5. primarno mljevenje poluceluloze
6. pranje poluceluloze i odvajanje crnog luga
7. sekundarno mljevenje poluceluloze

Glavna sirovina za proizvodnju poluceluloze: *drvo listača* jer sadrži manje lignina.

Procesom kuhanja drvo se omekša, olabavljuje se srednja lamela i tako se drvene stanice djelomično oslobađaju od lignina.



A. Madhloom, N. J. Kadhum, Furfural production based cellulosic garbage, Plant Archives 19(2):345-350.

Proizvodnja poluceluloze osniva se na tome da se u prvom stupnju djelovanja raznih kemikalija ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) izdvoji iz usitnjenog drva jedan dio lignina 20-50 %, a hemiceluloza (pentozana i heksozana) 30-40 % od ukupne količine, a zatim se u drugom stupnju vlakna drva mehanički razvlaknuju i defibriraju.

**Poluceluloza se proizvodi** postupcima u kontinuiranim kuhačima i to na sljedeće načine:

1. neutralno-sulfitnim postupkom:

*NSSC (Neutral Sulfit Semichemical)*

2. hladnim natronskim postupkom:

*CCSC (Cold Caustic Semichemical)*

3. postupkom s natrijevim karbonatom ili kombiniranim postupkom

s natrijevim karbonatom i natrijevim hidroksidom

Neutralno-sulfitni postupak (NSSC) često se primjenjuje, a *daje visoka iskorištenja i svijetlu polucelulozu* koja se lagano izbjeljuje. Neutralna sredina mora se održati da se spriječi hidroliza ugljikohidratnih dijelova drva, a da se u isto vrijeme olabavi struktura drva, otapanjem intraceluloznog dijela.

Lug se sastoji od otopine  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ili  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ili  $\text{NaHCO}_3$ , a najčešće od  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u omjeru 10:1 ili 1:1.

U procesu kuhanja iz drva se izdvajaju organske kiseline kao što je octena i mravlja koje snizuju pH luga.

<u>Cooking Condition</u>	<u>NSSC Pulping</u>	<u>Cooking Condition</u>	<u>NSSC Pulping</u>
Chemical charge	Sodium sulfite ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) and bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ )	Chemical charge	10 and 20
Liquor-to-Bagasse ratio	10:1	Time of Impregnation (min)	30
Cooking temperature (°C)	170	Cooking time at maximum temperature (min)	30 and 40

***Uvjeti kuhanja otpadaka šećerne trske NSSC postupkom***

Ahmad Samariha et al., Newsprint from NSSC Bagasse Pulp Mixed with Hardwood CMP Pulp and Bleached Softwood Kraft Pulp, Bioresources 8(4):5561-5569

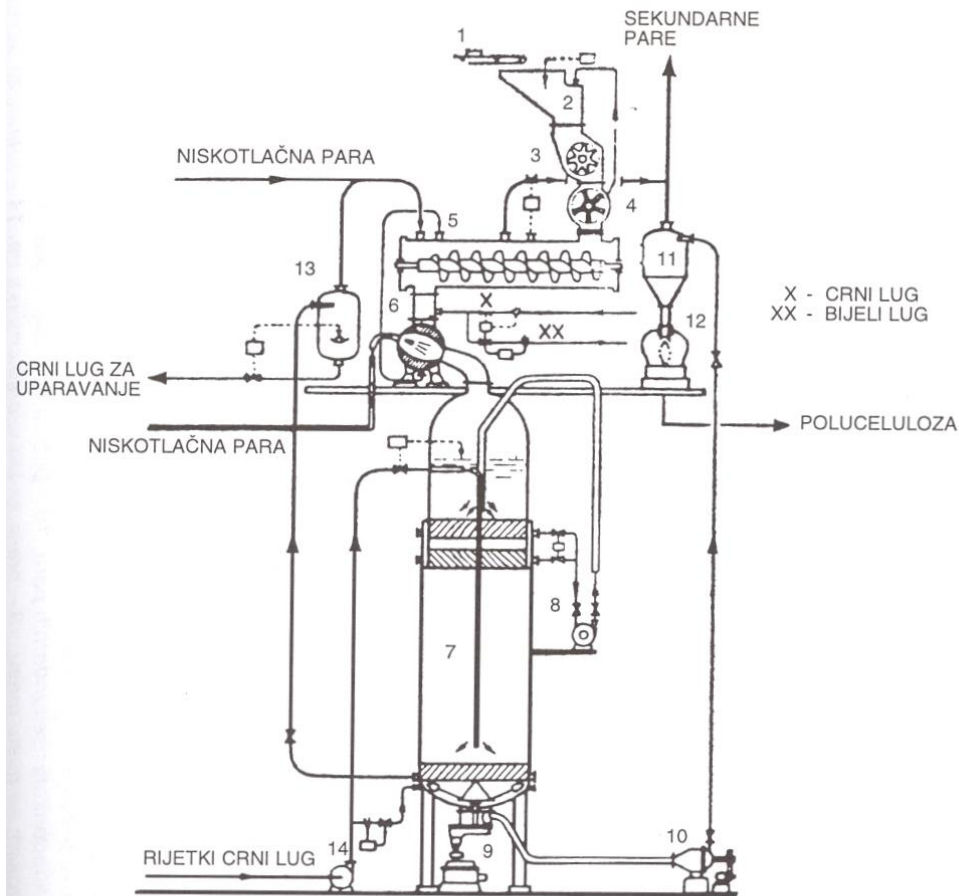
$\text{Na}_2\text{SO}_3$  izdvaja lignin iz drva i sulfonira ga do ligninsulfonata, koji su topljivi u vodi.

Jedna od najpoznatijih tehnologija rada po NSSC postupku je:

### Kamyr postupak

Kamyr postupak razvio se iz kuhača koji je najprije služio za kontinuirano dobivanje alkalne celuloze. Iverje iz silosa pada u kotao za impregnaciju, tlak je 1,5 atm, a temperature 105-120 °C. Iza toga ide u kuhač pod pritiskom od 10-12 atm, na 160-180 °C uz konstantan nivo iverja i luga. Nakon kuhanja masa se ispire na rotacijskom filteru, a zatim se gotova poluceluloza odvodi u pripremu mase za kartonski stroj.





## Shema proizvodnje NSSC puluceluloze prema sustavu Kamyr

1 – transporter za sječku, 2 – spremnik za sječku, 3 – puž za doziranje sječke, 4 – niskotlačni zasun, 5 – impregnacijski kotao, 6 – visokotlačni zasun, 7 – kuhač, 8 – cirkulacijski sustav, 9 – uređaj za pražnjenje kuhača, 10 – miješalica za masu, 11 – odušni ciklon za masu, 12 – rafiner za primarno mljevenje mase, 13 – spremnik za crni lug, 14 – crpka za rijetki crni lug

## Hladni natronski postupak (CCSC)

Kod ovog se postupka usitnjeno drvo moči u suvišku alkalija, ispire, defibrira i sortira. Jedna četvrtina NaOH troši se na razgradnju lignina, a jedna četvrtina za neutralizaciju nastalih kiselina. Vrlo je povoljno što je djelovanje lužine usmjereno na središnje lamele drvnih stanica koje zbog toga postanu labave i vlakna se mogu lako defibrirati.

*Poluceluloza je podložna laganom izbjeljivanju. Izbijeljena poluceluloza dodaje se celulozi iz četinjača kod izrade papira za tiskarske svrhe, a nebijeljena služi za izradu valovitog kartona, ljepenke\* i omotnih papira.*

*\*Ljepenka je proizvod veće površinske mase od kartona i deblji od njega, dobiven iz miješanoga otpadnog papira i sastavljen od jednog sloja ili više slojeva.*

# Tehnologija drvenjače

# DRVENJAČA

*Iz drvenjače se dobiva papir: drvni papir.*

U svrhu dobivanja papira iz drva, u velikim se količinama dobiva drvenjača. Dobiva se trljanjem drva o hrapavu površinu brusa, uslijed čega se drvo usitni u vlakna (defibrilira). Kod toga su vlakna zadržala sva ona svojstva i sastav koji je imalo nebrušeno drvo.

Drvenjača se dobiva snažnim pritiskivanjem drveta na rotirajuću površinu brusnog kamena uz prisustvo veće ili manje količine vode, o čemu najviše ovisi kvaliteta drvenjače.

Papiri iz drva izrađeni su tako da su tehničkoj celulozi dodana vlakna drvenjače ili slame.

Prednost drvnog papira je cijena: niska je pa taj papir služi za masovnu upotrebu (novine, omotni papir itd.). Svojstva tog papira su takva da na svjetlu požuti, lomljiv je i ima kratku upotrebu, tj. kratkog je vijeka.

## Tehnološki postupak, faze proizvodnje drvenjače:

*a) priprema drva* sastoji se u cijepanju, skraćivanju, otkoravanju i skidanju lika što se u većini slučajeva radi prije nego drvo dođe u pogon drvenjače.

### *b) defibriranje*

Transportni uređaji dovode drvo do brusa. Brus je izrađen u obliku valjka, dužine 2-3 m, a promjera 1-2 m. Broj okretaja je  $220-350 \text{ min}^{-1}$ , a temperatura vode u koritu brusa iznosi  $65-75 \text{ }^{\circ}\text{C}$  i to kod tzv. slabo toplog brušenja koje se najviše upotrebljava.

Kao brusni kamen može se upotrebljavati prirodni pješčenjak (brusilovac) koji se brzo istroši, a i mora se često brusiti. Češće se upotrebljava umjetni kamen.

Kod proizvodnje drvenjače, uvijek se upotrebljava voda koja sprečava zapaljenje drva uslijed trenja o brus, a i odvodi defibrilirana vlakna od brusa na daljnje uređaje za sortiranje vlakana.

Tijekom brušenja drva dolazi do fizikalnih promjena.

U prvoj fazi (u primarnom procesu) pod utjecajem visoke temperature dolazi do omekšavanja vezivnih tvari drva, gdje se uglavnom nalaze lignin i pektin.

U drugoj fazi (u sekundarnom procesu) slijede procesi kod kojih se dalje dobiva finija drvenjača. Snopovi odvojenih vlakanaca se djelovanjem brusa na pojedinačna vlakna.

Drvenjača s brusa dolazi najprije na grubo sortiranje što se najčešće vrši na ravnim vibracijskim sitima gdje se odvoje kvрге i trijeske koje idu ili na spaljivanje u kotlovnici ili se naknadno melju u rafinerima.

Nakon toga masa odlazi na sito-sortirere, s nekoliko vrsta otvora. Masa ulazi u sortirer koji je rotacijsko sito koje se okreće.

Prerada mase, koja je prošla sve navedene korake, odvija se dalje prema tome je li ili nije u blizini tvornica papira.

Ako je proizvodnja drvenjače u sastavu tvornice papira koja proizvodi novinski papir, masa se ugusti preko bubnja na gustoću od 6-7 %.

Ako je potrošač drvenjače udaljen tada se drvenjača mora jače ugustiti, tj. do 30-50 % suhe tvari.

Za proizvodnju ljepenke, masa se ugusti na 30 % apsolutno suhe tvari, a daljnje odvodnjavanje odvija se na hidrauličnim prešama do 45 % suhoće.



## *Vrste drvenjače*

Prema načinu pripreme drva prije brušenja proizvodi se: *bijela, smeđa i kemijska drvenjača.*

Prema temperaturi vode za brušenje proizvodi se: *hladna i toplo brušena drvenjača* te *jako vruća drvenjača.*

*Važno: Zbog prisutnosti lignina, ovakve vrste papira požute nakon kratkog vremena stajanja.*

*Drvenjača se koristi većinom za dobivanje novinskog papira: potrebna je kratkotrajna vizualna kvaliteta papira.*

***Bijela drvenjača*** kraćim stajanjem na zraku požuti, zato ju je potrebno izbjeljivati što se najčešće vrši pomoću  $\text{NaHSO}_3$  tijekom 5-6 sati.

### ***Smeđa drvenjača***

U ovom se postupku drvo najčešće prethodno ne otkorava jer se u toku parenja drva kora lagano odvaja. Prije brušenja drvo se izloži djelovanju vodene pare kod 5-6 atm tijekom 6-10 sati. Skuhano drvo lakše se defibrira, a dobivena vlakna smeđe drvenjače duža su i čvršća nego kod bijele drvenjače. Smeđa se drvenjača upotrebljava za ljepenke.

***Kemijska drvenjača*** dobiva se obradom cjepanica drva kemikalijama nakon čega slijedi defibrilacija. Drvo se kuha u specijalnim kotlovima koji se pune vrućom neutralno-sulfitnom otopinom i kuha se kod 4-5 atm tijekom 2-5 sati. Nakon pražnjenja drvo se ohladi vodom. Drvo je lijepe svijetle boje i lagano se defibrira. Ima dobru otpornost na kidanje i koristi se za novinski papir.

***Hladno brušena drvenjača*** nastaje ako se u toku brušenja drva dodaju velike količine hladne vode. Dobije se drvenjača vrlo lijepog izgleda, bijele boje, ali su vlakna jako kratka pa se najviše koristi za dobivanje bijelih papira i ljepenke.

***Toplo brušena drvenjača*** nastaje ako se u toku brušenja drva dodaje voda temperature oko 40 °C. Upotrebljava se za karton i ljepenke.

***Jako vruće brušena drvenjača*** dobije se uz vrlo male količine vode temperature 50-90 °C. U toku brušenja, ostavi se da površina brusa dugo gnječi vlakna. Vlakna su često žuto do smeđe obojena radi povišene temperature i dugog zadržavanja vlakna na brusu.

## 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. Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson, Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 4, Paper Products Physics and Technology, 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



**cikas** (*Cycas*)

staklenik dvorca Lednice, Češka, snimljeno 2019.  
*Encephalartos altensteinii*, starost: oko 300 godina

*Prvi kolokvij održat će se*

*u ponedjeljak, 3. travnja 2023.*

*od 14:00 do 15:30, predavaonica S-P*